

Dr hab. inż. Juliusz Orlikowski  
Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska  
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Gdańsk 2017-02-03

## Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Mikołajczyka pt. „Elektrochemiczna metoda produkcji wodoru na potrzeby energetyczne oraz elektrodegradacja związków organicznych w ściekach na przykładzie fenolu”**

Rozprawa doktorska pt. „Elektrochemiczna metoda produkcji wodoru na potrzeby energetyczne oraz elektrodegradacja związków organicznych w ściekach na przykładzie fenolu” została przygotowana przez mgr inż. Tomasza Mikołajczyka pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Bogusława Pierożyńskiego w Katedrze Chemii, Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Uniwersytetu Warmińsko Mazurskiego

Praca doktorska posiada formułę polegającą na „zamieszczeniu spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w indeksowanych czasopismach naukowych”. Praca zawiera także 33 stronicowy opis będący przewodnikiem po zamieszczonych pracach. Podstawą pracy doktorskiej są cztery publikacje zamieszczone w czasopismach z listy tzw. filadelfijskiej w latach 2013-2016.

Głównym celem pracy było wytworzenie katalitycznych materiałów elektrodowych, które znajdą zastosowanie w systemach produkcji wodoru z przeznaczeniem jako źródło zasilania ogniw paliwowych. Opracowane materiały miały się odznaczać stosunkowo niską ceną przy zachowaniu dużych zdolności katalitycznych. Wytworzone materiały zostały przetestowane w warunkach laboratoryjnych w systemie alkalicznym elektrolizera wody. Dodatkowym celem pracy było opracowanie anodowych materiałów katalitycznych do procesów degradacyjnych fenolu, który zawarty jest w ściekach przemysłowych.

Tematyka pracy stanowi jeden z ważniejszych aspektów zastosowania elektrochemii w energetyce. Uwzględniając ciągłe prace nad obniżeniem emisji tlenku węgla (IV) do atmosfery, opracowywane są nowe metody pozyskiwania energii. Ogniwa paliwowe całkowicie spełniają wymagania ekologiczne, z uwagi na brak występowania odpadów. Niezbędnym paliwem do tych ogniw jest bardzo czysty wodór który może być pozyskiwany właśnie w wyniku zachodzenia procesu elektrolizy wody z wykorzystaniem, materiałów

otrzymywanych w ramach pracy doktorskiej. W związku z tym należy zauważyć, że tematyka pracy jest bardzo nowatorska i posiada wiele aspektów praktycznych, uwzględniając także elektrochemiczne metody eliminacji fenoli ze ścieków.

### **Dorobek naukowy autora pracy**

Pan mgr inż. Tomasz Mikołajczyk jest współautorem aż siedemnastu recenzowanych publikacji anglojęzycznych. Ponadto uczestniczył w czterech konferencjach zagranicznych i jednej w Polsce dotyczących tematyki pracy doktorskiej. Dodatkowo jest współautorem dwóch zgłoszeń patentowych. Sumaryczny impact factor dorobku doktoranta wynosi 30,6, natomiast indeks Hirsh;a wynosi 3. Uwzględniając ogólne wymagania dotyczące realizacji prac doktorskich można uznać, że zakres dorobku autora jest w pełni wystarczający. Podstawa pracy doktorskiej czyli monotematyczna lista publikacji zawiera pozycje o wysokim wskaźniku IF od 1,7 do 2,3. Natomiast wskaźniki Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego są stosunkowo niskie. Najwyższy wskaźnik (jednej z prac) wynosi tylko 25 punktów, przy czym dla jednej pracy ten wskaźnik wynosi zero punktów. Uwzględniając aktualne warunki parametryzacji uczelni wyższych, minimalna wartość wskaźnika MNISW powinna wynosić około 30. Zdecydowanie jest to pewnym mankamentem pracy, zwłaszcza, że w elektrochemii jest duża ilość czasopism o znacznie wyższych notowaniach. Przy tak obszernym dorobku warto wybierać czasopisma o wyższej ocenie.

### **Uwagi dotyczące tematyki pracy.**

Tematyka pracy jest w dużym stopniu spójna. Wyraźnie zarysowuje się element eksperymentalny polegający na wytworzeniu nowych materiałów elektrodowych, obejmujących także ich badania elektrochemiczne oraz ważny aspekt praktyczny, czyli sprawdzenie czy wytworzone materiały posiadają odpowiednie właściwości elektrochemiczne. Na podstawie analizy trzech publikacji wydaje się że to zadanie zostało wypełnione w pełni prawidłowo. Tematyka czwartej publikacji dotyczącej opracowania anodowych materiałów katalitycznych do procesów degradacyjnych fenolu, który zawarty jest w ściekach przemysłowych jest częściowo powiązana z podstawowym nurtem pracy, bowiem wytwarzane materiały elektrodowe są zbliżone swoimi właściwościami fizycznymi (tematyka drugiej publikacji). Uwzględniając syntetyczne umiejętności doktoranta, skierowanie swojej aktywności na inne obszary wydaje się całkowicie uzasadnione, jednakże analizując pracę całościowo, spójność pracy jest jednak nieco zachwiana. Analiza całości pracy sprawie

wrażenie, że elektrodegradacja związków organicznych w ściekach na przykładzie fenolu jest nieco doklejona do podstawowego tematu pracy.

### **Uwagi merytoryczne**

W przypadku realizacji pracy doktorskiej która jest zbiorem publikacji, recenzent w zasadzie nie ma zadania analizy błędów merytorycznych, bowiem całość materiału pracy była poddana ocenie zwykle przez kilku recenzentów. Możliwa jest raczej ocena spójności materiału badawczego i porównania wyników z poszczególnych prac.

Pierwszym zauważalnym mankamentem jest wyraźnie ogólnikowa (w zasadzie szczątkowa) analiza właściwości fizycznych nowych materiałów elektrodowych. Nie zamieszczono żadnych badań strukturalnych (mikroskopowych) materiałów węglowych. Natomiast materiał elektrodowy na bazie pianki niklu został przebadany w sposób bardzo ogólny. Należy zwrócić uwagę że badania mikroskopowe SEM pianki niklowej modyfikowanej palladem zostały powtórzone w dwóch publikacjach. Uwzględniając współczesne standardy w przypadku zamieszczania takich samych materiałów w publikacjach powinno się przeprowadzić odnośniki świadczące o cytowaniu powtórzonej treści.

W opublikowanych pracach wyniki badań impedancyjnych po analizie elektrycznym schematem zastępczym są prezentowane w formie tabel. Ta forma jest bardzo mało przejrzysta i zajmuje znacząco dużo miejsca, wygodniej posługiwać się w takich sytuacjach wykresami. Przedstawione dane liczbowe nie posiadają prawidłowego zapisu. Uwzględniając błędy pomiarowe pomiaru impedancyjnego nie jest właściwe podawanie wyników (chodzi np. o pojemność warstwy podwójnej) z zachowaniem zapisu aż do sześciu liczb znaczących. Takie działanie dodatkowo obniża czytelność zamieszczonych wyników.

W kwestii badań impedancyjnych wymagających częściowego wyjaśnienia jest dobór elektrycznych schematów zastępczych, na przykład w publikacji I zastosowano schemat w którym dwie stałe czasowe są połączone ze sobą szeregowo, czy jest to sens fizyczny czy tylko efekt najlepszego dopasowania? Spotkałem się znacznie częściej w kilku publikacjach dotyczących badań zbliżonych materiałów w których druga stała czasowa jest łączona równolegle z pojemnością związaną z porowatością. Ponadto wyjaśnienia wymaga, czym jest rezystancja porowatości. Czy chodzi o rezystancję elektrolitu w porach czy właściwości elektryczne materiału węglowego? Generalnie wydaje się że elektroda zbudowana z materiału węglowego posiada stosunkowo wysoką rezystancję, stad taki parametr powinien być mierzony za pomocą pomiarów impedancyjnych. Należy zwrócić uwagę że wyraźnie brakuje badań wskazujących na problem degradacji zastosowanych elektrod węglowych. Technika

spektroskopii impedancyjnej znakomicie się nadaje do takich pomiarów. W przypadku publikacji IV zastosowany schemat (Fig. 5. A) zawiera równolegle połączone pojemności ( $Q_{Abs}$ ,  $C_{dl}$ ) taki układ elektryczny w zasadzie nie przewodzi prądu stałego, co trochę jest w sprzeczności z uzyskiwanymi widmami impedancyjnymi. Prawdopodobnie częściowe przewodnictwo wynika z właściwości elementu stałofazowego, jednakże nie podano wartości wskaźnika „n” który określa na ile element stałofazowy różni się od pojemności elektrycznej. Ten aspekt wymaga także wyjaśnienia.

Wątpliwości także stwarza dopasowanie liniowe do niektórych przebiegów zmian logarytmu rezystancji przeniesienia ładunku w funkcji potencjału (np. w przypadku publikacji I, Rys. 4 – CF non-ox), z wykresu wynika że przebieg dopasowanych punktów jest raczej wykładniczy (w skali logarytmicznej). Jeżeli ten błąd wynika z jakichś uwarunkowań eksperymentalnych, potrzebne byłoby jakieś wyjaśnienie tego faktu. Problem dotyczy niektórych wykresów tego typu, także w następnych publikacjach.

### **Błędy edycyjne**

W pracy występują błędy edytorskie niewielkiego znaczenia dotyczące opisu zamieszczonych publikacji:

- zamieszczone wykresy z publikacji są bardzo złej jakości,
- brak jest wyjaśnień oznaczeń stosowanych na wykresach (w jęz. angielskim) w stosunku do opisu w języku polskim,
- Występują nie spójne oznaczenia literatury, widać dwie konwencje które się wzajemnie przenikają,
- generalnie opis prac stwarza wrażenie jakby był napisany stosunkowo pośpiesznie i jest mało przejrzysty,

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Tomasza Mikołajczyka rozwiązuje założone zadanie naukowe dotyczące wytworzenia katalitycznych materiałów elektrodowych, które znajdują zastosowanie w systemach elektrolizy wodoru oraz w procesach degradacyjnych fenolu. Autor wykazał się w wysokim stopniu znajomością aktualnego stanu wiedzy związanym z tematem pracy. Przeprowadził w szerokim zakresie badania syntetyczne oraz pomiary elektrochemiczne. W mojej opinii recenzowana praca doktorska jest oryginalna i

wnosi w rozwój wiedzy w tematyce uprawianej przez Autora. Ponadto ma również znaczenie praktyczne.

**Stwierdzam, że praca doktorska spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i niniejszym wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.**

Gdańsk 3.02.2017

*Orlikowski*