



IChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

dr hab. Anna Śrębowata, prof. IChF
Instytut Chemii Fizycznej PAN
ul. Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa
e-mail: asrebowata@ichf.edu.pl
tel. +(48 22) 343 3320

Warszawa, 18 lipca 2022

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Michaliny Stawowy - Kuc** zatytułowanej:

„Synteza, charakterystyka oraz właściwości katalityczne szkieletów

metaloorganicznych zawierających kationy ceru”

wykonanej w Katedrze Chemii i Technologii Paliw

Politechniki Wrocławskiej

promotor pracy: **prof. dr hab. inż. Janusz Trawczyński**

promotor pomocniczy: **dr inż. Agata Łamacz**

Materiały oparte na szkielecie nieorganiczno-organicznym o otwartej strukturze porowatej – MOF (z ang. Metal-Organic Framework) zostały po raz pierwszy opisane ponad 20 lat temu i od tego czasu stanowią nową jakość w chemii materiałów porowatych. Potencjał ich zastosowań jest bardzo szeroki i obejmuje m. in. katalizę, separację i magazynowanie substancji gazowych, technologię sensorów, optoelektronikę, farmację i medycynę. W ostatnich latach naukowcy skupiają szczególną uwagę na rozwoju nowych, energooszczędnych, ekonomicznych i bezpiecznych dla środowiska naturalnego technologii syntezy materiałów porowatych typu MOF oraz na modyfikowaniu szkieletów metaloorganicznych w celu polepszenia ich właściwości krystalicznych i teksturalnych, stabilności termicznej, a także ich wydajności w różnych obszarach zastosowań, w tym również w procesach sorpcyjnych i katalitycznych.

W związku z tym, tematyka przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej pt. „Synteza, charakterystyka oraz właściwości katalityczne szkieletów metaloorganicznych zawierających kationy ceru” została określona niezwykle trafnie i mieści się w głównym nurcie badań nad opracowaniem metodyki syntezy modyfikowanych MOF jako materiałów sorpcyjnych i katalizatorów. W tym konkretnym przypadku, prace skupiały się na opracowaniu



materiałów MOF wykazujących zdolności sorpcyjne względem CO₂ i benzenu, a także aktywność katalityczną w reakcjach uwodornienia CO₂ do metanolu oraz utleniania CO. W tym względzie praca porusza bardzo ważny problem związany z opracowaniem skutecznych metod usuwania CO₂ ze środowiska naturalnego i jego konwersji do użytecznych produktów.

Przedłożona do recenzji rozprawa jest bardzo obszerna. Na 221 stronach Autorka zawarła 8 głównych części podzielonych na rozdziały i podrozdziały o zróżnicowanej wielkości, a także spis publikacji i komunikatów. Praca została opatrzona 101 rysunkami oraz 35 tabelami, których spis znajduje się w rozdziałach VII i VIII pracy. Zawiera ona wszystkie elementy właściwe dla rozprawy doktorskiej. Imponujący jest także spis odnośników literaturowych. Bibliografię tworzą 333 pozycje literaturowe, opublikowane w latach 1976 - 2021. Rozprawę rozpoczyna spis treści, następnie spis skrótów i symboli, które zostały użyte podczas pisania pracy, a po nim zamieszczono streszczenie pracy w języku polskim.

„Wstęp teoretyczny” rozprawy jest podzielony na 4 główne rozdziały. Pierwsze dwa są istotnym kompendium wiedzy na temat syntezy szkieletów metaloorganicznych i modyfikacji ich struktur. Doktorantka, dokonała także przeglądu wybranych struktur MOF (UiO-66, MOF-808 i HKUST-1. W tej części pracy, przedstawiony został aktualny stan wiedzy na temat sposobów syntezy, właściwości sorpcyjnych i katalitycznych oraz sposobów modyfikowania materiałów, które były przedmiotem badań w ramach pracy doktorskiej. Rozdział trzeci pracy, ma aspekt środowiskowy. Autorka zawarła w nim informacje związane z wpływem emisji CO₂ na środowisko naturalne, a także opisała technologie wychwytywania, adsorpcji i jego katalitycznej konwersji. W rozdziale czwartym znajdują się informacje dotyczące syntezy metanolu. Wstęp teoretyczny rozprawy kończy rozdział piąty, w którym zawarto krótki przegląd literatury dotyczącej utleniania CO.

Podsumowując część literaturową pracy, na szczególne uznanie zasługuje rozdział 1 zatytułowany „Szkielety metaloorganiczne – wprowadzenie” i 2 pt. „Przegląd wybranych struktur MOF”, a dotyczące szkieletów metaloorganicznych będących tematem rozprawy. W perspektywie, po pewnych modyfikacjach, mogą one stanowić podstawę dla artykułu przeglądowego dotyczącego wybranych struktur MOF. Dlatego też, gorącą zachęcam Doktorantkę do podjęcia odpowiednich działań w tym kierunku.

Na kolejnych stronach rozprawy Pani mgr inż. Michalina Stawowy – Kuc zawarła klarownie sformułowany główny i pośredni cel pracy, a także jej zakres.

We fragmencie pracy poświęconym „Metodyce badań” Doktorantka opisała procedury syntezy materiałów MOF o trzech różnych topologiach: UiO-66, MOF-808, HKUST-1 oraz



materiałów hybrydowych zawierających Cu lub Ce, a także szczegółowo opisała wszystkie metody użyte do scharakteryzowania właściwości fizykochemicznych powstałych materiałów. Opis części eksperymentalnej kończy rozdział dotyczący pomiarów aktywności katalitycznej zsyntezowanych materiałów w reakcji uwodornienia tlenku węgla (IV) do metanolu (podrozdział 5.1) oraz reakcji katalitycznego utleniania CO. W celu wizualizacji aparatury służącej do badań, rozdziały zostały opatrzone przez Autorkę dwoma rysunkami przedstawiającymi schemat aparatury do badań aktywności katalitycznej w reakcji syntezy metanolu (Rysunek 24) oraz schemat aparatury do badań aktywności katalitycznej w reakcji utleniania CO (Rysunek 25).

Podsumowując część doświadczalną pracy, na szczególne uznanie zasługuje niezwykle skrupulatny, stworzony z precyzją dziennika laboratoryjnego, opis syntez materiałów MOF.

Niewątpliwie najcenniejszą część rozprawy doktorskiej stanowi rozdział zawierający wyniki prac własnych i ich dyskusję. Autorka swoje wyniki usystematyzowała w trzech głównych podrozdziałach dotyczących kolejno właściwości fizykochemicznych MOF stanowiących podstawę pracy, sorpcji CO₂ i benzenu i testów aktywności katalitycznej. Najwięcej miejsca, w tej części rozprawy, zajmuje dokładna interpretacja wyników badań fizykochemicznych umożliwiających analizę struktur krystalograficznych, morfologii, właściwości teksturalnych, składu chemicznego, stabilności termicznej i defektów strukturalnych, a także wpływu domieszkowania miedzią lub cerem na właściwości fizykochemiczne struktur MOF. Bardzo cennych informacji dostarczyły także badania sorpcji CO₂ i benzenu na MOF o topologii UiO-66 i MOF-808 oraz testy aktywności katalitycznej wybranych struktur MOF. Na zakończenie każdego podrozdziału dotyczącego charakterystyki fizykochemicznej danej struktury MOF (UiO-66, MOF-808 lub HKUST-1), a także badań sorpcyjnych i katalitycznych znajdują się krótkie podrozdziały stanowiące podsumowanie i wnioski cząstkowe.

Każdy z rozdziałów części zatytułowanej „Wyniki i dyskusja” opatrzony jest licznymi rysunkami, obrazami uzyskanymi w efekcie badań mikroskopowych i tabelami zawierającymi zestawienia danych liczbowych dotyczących badanych materiałów.

Oceniając ten fragment pracy, na najwyższe uznanie zasługuje niezwykle drobiazgowo i precyzyjna analiza uzyskanych wyników, co zaowocowało sformułowaniem kluczowych wniosków, które zostały zawarte w rozdziale V.

Reasumując, na podkreślenie zasługują następujące cechy, charakteryzujące część



pracy dotyczącej wyników badań, ich dyskusji oraz wniosków końcowych:

- dobór metod syntezy i charakterystyki fizykochemicznej powstałych materiałów jest dobrze przemyślany pod kątem osiągnięcia zamierzonych celów badawczych,
- dyskusja wyników jest dojrzała, dobrze osadzona w aktualnej literaturze źródłowej,
- przedstawione wnioski wyważone, dobrze udokumentowane i adekwatne do uzyskanych wyników.

Rozprawę kończy spis literatury (Rozdział VI) oraz rysunków (Rozdział VII) i tabel (Rozdział VIII). Autorka zdecydowała się także na załączenie dorobku naukowego w postaci wykazu 5 publikacji i 12 konferencji naukowych, podczas których prezentowane były wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej.

Redakcja pracy jest staranna i nie wzbudza istotnych zastrzeżeń. Układ pracy jest przejrzysty – czyta się ją z przyjemnością. Jednak, jak w każdym dużym opracowaniu, tak i tu znaleźć można drobne błędy literowe, stylistyczne i gramatyczne, których odnotowanie jest obowiązkiem recenzenta, lecz w najmniejszym stopniu nie pomniejszają one wysokiej wartości rozprawy. Poniżej przytoczono wybrane przykłady.

Doktorantka używa zamiennie nazw „ditlenek węgla” i „dwutlenek węgla”, natomiast w tekście nie pojawia się nazwa systematyczna związku „tlenek węgla (IV).

W zestawieniu stosowanych skrótów (str. 6 i 7) nie zostały one ułożone w kolejności alfabetycznej, a ich rozwinięcia, w zależności od skrótu pojawiają się po polsku, lub po angielsku.

Na stronie 9 zdanie rozpoczynające się od słów „*Wyniki przeprowadzonych badań pracy doktorskiej pogłębiają wiedzę....*” prawdopodobnie powinno brzmieć nieco inaczej.

Na stronie 51 prawdopodobnie przypadkowo pojawiła się spacja pomiędzy „kilku” i „etapowo”.

Na stronie 73 najprawdopodobniej zabrakło litery „h” oznaczającej czas trwania syntezy w godzinach.

Na stronie 81 w nazwie Katedry Technologii i Paliw Politechniki Wrocławskiej zabrakło spójnika „i”.

Nie można oprzeć się wrażeniu, że na Rysunku 24, figurujący w opisie pod rysunkiem, zawór sześciodorożny (5) nie jest widoczny.

Czy Autorka nie uważa, że opis STY pod równaniem (9) powinien być lekko zmodyfikowany?

Doktorantce nie udało się uniknąć także pewnych skrótów myślowych. I tak np. na stronie

ab



117 Autorka napisała, że „*dyspersja Cu była dobra*”, a na stronie 183, że „*wydajność metanolu rośnie*”.

Lektura Rozprawy Doktorskiej zainspirowała również do skierowania do Doktorantki kilku pytań problemowych. Pytania te w żaden sposób nie pokazują słabych stron Rozprawy, a wynikają jedynie z zainteresowania przeprowadzonymi pracami badawczymi:

- W opisie syntezy materiałów MOF, w jednym z końcowych etapów próbki zdyspergowano w 40 ml etanolu i pozostawiono na 3 dni w celu usunięcia z porów DMF. Co Autorka rozumie pod pojęciem :”zdyspergowano”? W jakich warunkach były pozostawione próbki 3 dni? Czy miejsce było zaciemnione, ze stałą temperaturą?
- W opisie syntezy materiałów o topologii MOF-808, roztwory linkera oraz soli ceru przeniesiono do szklanej butelki, którą następnie zamknięto i umieszczono w nagrzananej do 120°C suszarce na 24h. Czy butelka była szczelnie zamknięta? Czy była w pełni wypełniona roztworem, czy nad roztworem znajdowało się powietrze?
- Uwodornienie CO₂ do metanolu prowadzono na katalizatorach po etapie redukcji wodorem w temperaturze 200°C przez 2h. Na jakiej podstawie określono temperaturę redukcji? Czy procedura redukcji była wystarczająca do zredukowania fazy metalicznej? A z drugiej strony, czy struktura nie uległa destrukcji w tych warunkach? Czy dla układów katalitycznych opartych na MOF próbowano wykonać badania temperaturowo- programowanej redukcji?
- Co Autorka rozumie pod pojęciem „wnętrza mieszaniny reakcyjnej” w kontekście opisu znajdującego się na stronie 89 rozprawy?
- Na jakim etapie biografii próbek były wykonywane pomiary XPS?
- Czy drastyczne obniżenie temperatury rozkładu linkera dla serii układów UiO-66(Ce) w porównaniu do UiO-66(Zr) i UiO-66(Ce/Zr)/48 (Tabela 13) wiąże się z brakiem cyrkonu w próbkach?

Wymienione powyżej zapytania wynikają jedynie z ciekawości recenzenta i nie mają żadnego wpływu na ogólnie bardzo wysoką ocenę pracy.

Tematyka podjęta w rozprawie jest aktualna i ciekawa. Praca doktorska Pani mgr inż. Michaliny Stawowy - Kuc wnosi wiele elementów nowości do wiedzy o materiałach MOF o topologii UiO-66, MOF-808 i HKUST-1, co w perspektywie daje możliwość świadomego projektowania wydajnych materiałów opartych na strukturach metaloorganicznych wykorzystywanych do sorpcji CO₂ oraz katalitycznego uwodornienia CO₂ i utleniania CO,



a także potencjał dla rozszerzenia badań o nowe rodzaje reakcji katalitycznych.

Bez wątpienia, opracowanie ścieżek skutecznej syntezy materiałów zawartych w rozprawie oraz wykonanie badań charakteryzacyjnych i katalitycznych dla tak imponującej liczby materiałów MOF wymagało od Doktorantki cierpliwości, systematyczności i uporu naukowego. Pani mgr inż. Michalina Stawowy - Kuc udowodniła, że ma predyspozycje dojrzałego naukowca. Interpretacja wyników i ich dyskusja jest na wysokim poziomie naukowym. Nie mam żadnych wątpiwości, że Doktorantka posiadała umiejętności krytycznej analizy literatury, prowadzenia badań i interpretacji ich wyników.

Podsumowując, stwierdzam, że Pani mgr inż. Michalina Stawowy - Kuc przedstawiła bardzo dobrą rozprawę doktorską, zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. Spełnia ona wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r., poz 882 i 1311 oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz.1669). Dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno–technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Biorąc pod uwagę wartość przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej, zakres wykonanych prac, dużą wnikliwość i rzetelność Doktorantki w prowadzeniu pracy naukowej, wnioskuję o wyróżnienie pracy.

Anna Enkwate