



dr hab. inż. Izabela Czekaj, prof. PK

Politechnika Krakowska

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Elżbiety Dziadyk-Stopyra pt.: „Modelowanie katalitycznej redukcji CO₂ na układach CuNi”

Niniejsza recenzja została przygotowana na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej - Pani prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz z dnia 27 maja 2024 roku, zgodnie z uchwałą Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna PWr z dnia 22 maja 2024 r.

Przedmiot recenzji

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska została sporządzona przez mgr inż. Elżbietę Dziadyk-Stopyrę zatytułowana „*Modelowanie katalitycznej redukcji CO₂ na układach CuNi*” i wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Bartłomiej Szyja, profesor uczelni.

Rozprawa ma klasyczny układ i składa się z 8 rozdziałów oraz bibliografii, zawiera również streszczenie w języku polskim oraz angielskim, załączniki w postaci materiałów uzupełniających oraz wykazu publikacji i prezentacji konferencyjnych. Całość liczy 124 stron, przy czym sama praca obejmuje 100 stron wraz z 200 pozycjami literatury. Praca zawiera 53 ilustracje.

Ocena merytoryczna

Oceniana rozprawa doktorska rozpoczyna się omówieniem celu i zakresu prac. Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie i zrozumienie mechanizmów katalitycznej konwersji dwutlenku węgla (CO₂) do użytecznych produktów chemicznych przy użyciu układów bimetalicznych opartych na miedzi (Cu) i niklu (Ni). Badania koncentrowały się na określeniu zależności pomiędzy strukturą a właściwościami katalizatorów, identyfikacji aktywnych miejsc na powierzchni metalicznej oraz roli poszczególnych składników w procesach redukcji CO₂.

Zakres rozprawy obejmował:



- Analizę obecnego stanu wiedzy na temat wpływu emisji CO₂ na środowisko oraz metod jego utylizacji.
- Charakterystykę układów katalitycznych z naciskiem na bimetaliczne materiały Cu-Ni.
- Zastosowanie technik modelowania molekularnego, głównie Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT), do badania procesów katalitycznych.
- Wykorzystanie zaawansowanych narzędzi teoretycznych i kombinacji uczenia maszynowego z obliczeniami DFT.
- Analizę mechanizmu tworzenia wiązań C-C podczas elektrokatalitycznej konwersji CO₂ do etylenu (C₂H₄).
- Badanie roli nanoklasterów CuNi w elektroredukcji CO₂ do kwasu mrówkowego (HCOOH) lub tlenku węgla (CO).
- Propozycję modyfikacji układu Cu/ZnO poprzez dodanie Ni, co może zwiększyć efektywność katalizatora w redukcji CO₂.
- Podsumowanie wyników badań, które mogą otworzyć nowe kierunki w rozwoju katalizatorów bimetalicznych oraz technologii utylizacji CO₂.
- Identyfikację ograniczeń i perspektyw dalszego rozwoju katalizatorów bimetalicznych w kontekście utylizacji CO₂
- Potencjalne zastosowania wyników w przemyśle chemicznym oraz walce ze zmianami klimatycznymi.

Kolejną częścią pracy jest przegląd literatury składający się z trzech rozdziałów. Rozdział 2 omawia wpływ ditlenku węgla na środowisko. Tytuł rozdziału nie oddaje w pełni całego zakresu omawianego w tym rozdziale. Doktorantka omawia bowiem wpływ CO₂ na środowisko i przechodzi do krótkiego omówienia strategii ograniczeń emisji CO₂, a następnie sekwestracji CO₂ i utylizacji CO₂ z opisem sposobów zagospodarowania.

W przypadku utylizacji Doktorantka opisuje również katalityczną redukcję CO₂ i elektroredukcję. Doktorantka kompleksowo opisuje różne metody utylizacji CO₂, traktując go nie jako odpad, ale jako cenny surowiec. Podkreśla rozwój technologii przekształcania CO₂ w produkty, takie jak paliwa, chemikalia i materiały, co wpisuje się w strategię zrównoważonego rozwoju. Przedstawiono zarówno tradycyjne, jak i nowoczesne podejścia, w tym reakcje chemiczne, biochemiczne oraz elektrochemiczne, podkreślając potencjał CO₂ jako surowca do produkcji energii i przemysłowych związków chemicznych.

Następnie omówiony został proces katalitycznej redukcji CO₂, ukazując termodynamiczne wyzwania tego procesu. Jako przykład Doktorantka omawia redukcję do metanolu, która jest egzotermiczna, ale konkurencyjna reakcja RWGS, produkująca CO, utrudnia selektywność i efektywność. Jako metody poprawy parametrów procesu Doktorantka podaje zwiększenie ciśnienia, stosunku H₂/CO₂ oraz kondensacja produktów i zwraca uwagę na wciąż istniejące znaczące ograniczenia procesowe.

W kolejnym podrozdziale omówiono potencjał elektroredukcji CO₂, gdzie Doktorantka opisuje, jak energia elektryczna przekształca CO₂ w związki chemiczne poprzez reakcje elektrokatalityczne. Zwraca uwagę, iż proces ten może być efektywny przy użyciu wieloelektronowych szlaków, które prowadzą do produkcji



cennych związków organicznych, jak paliwa czy surowce chemiczne.

Ostatni podrozdział opisuje źródło wodoru. Doktorantka omówiła znaczenie źródeł wodoru dla redukcji CO₂. Zwraca uwagę jak kluczowe jest pozyskiwanie wodoru z odnawialnych źródeł energii, aby zapewnić zerową emisyjność, ponieważ obecne metody wytwarzania wodoru często emitują CO₂. Wskazano również w zwięzły sposób na ekologiczne metody, takie jak foto-katalityczne rozszczepienie wody czy wykorzystanie procesów termochemicznych.

Kolejną częścią pracy jest opis literaturowy katalizatorów stosowanych do konwersji CO₂, gdzie Doktorantka w bardzo dobry i systematyczny sposób omawia rozważane dotąd katalizatory homo- i heterogeniczne, elektro- i fotokatalizatory. W rozdział 3.1 Doktorantka omawia różnice między katalizatorami homogenicznymi i heterogenicznymi w konwersji CO₂. Doktorantka zwraca uwagę, iż katalizatory homogeniczne, choć efektywne, wymagają wyższych temperatur, co może prowadzić do ich dezaktywacji. Alternatywą są katalizatory heterogeniczne, które oferują większą stabilność i wielokrotne użycie, choć są droższe. Szczegółowo opisano także wykorzystanie katalizatorów Cu-ZnO w syntezie metanolu i możliwości ich modyfikacji, podkreślając, że pełne zrozumienie ich działania wymaga dalszych badań. Rozdział 3.2 porównuje elektro- i fotokatalizatory w konwersji CO₂. Elektrokatalizatory przyspieszają reakcje redoks, jednak ich efektywność zależy od potencjału i charakterystyki elektrod. Złożoność elektroredukcji CO₂ prowadzi do wielu produktów ubocznych, a metale różnie wpływają na procesy redukcji. Fotokatalizatory, takie jak TiO₂, są atrakcyjne, lecz mają ograniczenia związane z wysoką przerwą energetyczną i rekombinacją ładunków. Pomimo tego, Cu/TiO₂ wykazuje obiecujące właściwości w fotokatalizie CO₂.

Następnie Doktorantka przechodzi do omówienia metod poprawy efektywności katalizatorów na bazie miedzi, co jest bardzo istotne z punktu widzenia dalszych części rozprawy doktorskiej. Metody poprawy aktywności katalitycznej miedzi (Cu) obejmują optymalizację nanostruktur i bimetalicznych katalizatorów. Nanostruktury Cu, takie jak nanoklastry o liczbie atomów 13, 19, 23, 55, 73, i 147, oferują lepszą stabilność i aktywność, choć ich efektywność zależy od geometrii i rozmiaru. Z kolei katalizatory bimetaliczne, takie jak Cu-Ni, poprawiają aktywność i selektywność procesów konwersji CO₂, ale mogą wprowadzać wyzwania, takie jak tworzenie koksu. Dodatki metali, jak Ni, poprawiają aktywność katalityczną, lecz wymagają kontroli nad syntezą i strukturą.

Rozdział 4 opisuje metodykę modelowania reakcji katalitycznych, która opiera się na zaawansowanych technikach numerycznych, takich jak mechanika kwantowa, mechanika molekularna, oraz metody ciągłe. Główne narzędzie stosowane w tym rozdziale to modelowanie molekularne, które jest nieocenione w analizie zjawisk chemicznych i fizykochemicznych, zwłaszcza tam, gdzie eksperymenty laboratoryjne są trudne do wykonania. Doktorantka szczegółowo omawia zastosowanie teorii funkcjonatu gęstości (DFT), zwracając uwagę na wyzwania związane z obliczeniami funkcjonatu korelacyjno-wymiennego oraz konieczność stosowania różnych przybliżeń, takich jak LDA i GGA. Rozdział porusza także kwestie modelowania układów periodycznych i



periodycznych warunków brzegowych, które są kluczowe dla symulacji struktury krystalicznej. Opisano również techniki stosowane do redukcji złożoności obliczeniowej, takie jak konwencja najbliższego obrazu i metoda Ewalda, które optymalizują symulacje. Podsumowując, metodyka jest opisana poprawnie, a rozdział wyczerpująco prezentuje zaawansowane techniki modelowania w katalizie obliczeniowej, wskazując ich zastosowania oraz ograniczenia. Doktorantka szczegółowo przedstawia zaawansowane techniki modelowania molekularnego oraz omawia różnorodne podejścia i narzędzia, które umożliwiają kompleksową analizę reakcji katalitycznych na poziomie molekularnym. Opisany dobór strategii obliczeniowych oraz ich zastosowanie w kontekście specyficznych przypadków badawczych rozpatrywanych w pracy potwierdza solidne zrozumienie tematu i umiejętność trafnego dobrania metod do analizowanych problemów. Doktorantka również precyzyjnie opisuje wykorzystane oprogramowanie w kontekście przeprowadzonych badań chemii kwantowej. Dobór narzędzi, takich jak VASP i CP2K, jest dobrze uzasadniony, co świadczy o odpowiedniej strategii obliczeniowej. Dobrane oprogramowanie doskonale nadaje się do analizy struktury elektronowej oraz modelowania reakcji chemicznych, szczególnie reakcji będącej przedmiotem rozprawy. Narzędzia do analizy i wizualizacji, jak PICLe, Avogadro i VMD, również zostały właściwie dobrane, wspierając efektywną analizę wyników.

Kolejną częścią pracy jest część eksperymentalna, na którą składają się rozdziały 5-7.

Rozdział 5 omawia badania nad tworzeniem wiązań C–C na powierzchniach miedzi (Cu) oraz stopu niklowo-miedziowego (NiCu) w kontekście elektroredukcji CO₂ do etylenu (C₂H₄). Wyniki te mają kluczowe znaczenie dla zrozumienia mechanizmów zachodzących na powierzchniach bimetalicznych katalizatorów, które mogą poprawić selektywność i efektywność procesu. Badania oparto na zaawansowanych symulacjach opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT), które przeprowadzono za pomocą oprogramowania VASP. W szczególności analizowano możliwość tworzenia anionu szczawianowego (C₂O₄²⁻) jako kluczowego pośrednika w procesie. Przedstawiono również różne konfiguracje adsorpcji produktów pośrednich, co umożliwiło lepsze zrozumienie termodynamiki reakcji. Otrzymane wyniki są bardzo interesujące, gdyż ukazują istotne różnice w mechanizmach działania katalizatorów Cu i NiCu, co może mieć znaczący wpływ na przyszłe projekty katalizatorów w procesach przemysłowych.

Następnie zaprezentowano szczegółową analizę procesu uwodornienia CO₂ do etylenu (C₂H₄) na powierzchniach miedzianych (Cu) i bimetalicznych (Cu-Ni). Omówienie obejmuje zarówno analizę termodynamiczną, jak i strukturalną produktów pośrednich w reakcji, koncentrując się na kluczowych etapach, które determinują wydajność i stabilność procesu. Omówione zostają kluczowe momenty reakcji, takie jak utworzenie kwasu szczawianowego, zostały zidentyfikowane jako etapy limitujące. Opisano także wpływ różnych konfiguracji przestrzennych produktów pośrednich na ich stabilność oraz ich oddziaływanie z powierzchnią Cu. Następnie omawiane są powierzchnie bimetaliczne Cu-Ni, które składają się z pojedynczej i podwójnej warstwy Cu na Ni. Porównano tutaj procesy zachodzące na powierzchni czystej miedzi z powierzchniami bimetalicznymi, wykazując różnice w stabilności energetycznej oraz konfiguracji produktów pośrednich. Otrzymane wyniki są



niezwykle interesujące, ponieważ wskazują na istotne różnice w mechanizmie i termodynamice reakcji na różnych powierzchniach. Zidentyfikowanie etapów limitujących proces oraz wpływ konfiguracji przestrzennych produktów pośrednich na stabilność energetyczną dostarcza cennych informacji, które mogą być wykorzystane w dalszym projektowaniu katalizatorów. Badania te pozwalają na głębsze zrozumienie mechanizmów rządzących procesem elektroredukcji CO₂ i stanowią ważny krok w kierunku efektywniejszej syntezy etylenu.

Rozdział 6 pracy dotyczy badania aktywności nanoklasterów CuNi w procesie redukcji CO₂. Badania te mają na celu zrozumienie właściwości bimetalicznych nanoklasterów w kontekście projektowania efektywnych elektrokatalizatorów. Przeprowadzono analizy nad 13-atomowymi nanoklastrami Cu-Ni oraz ich monometalicznymi odpowiednikami. Szczególny nacisk położono na badanie geometrii i składu nanoklasterów oraz ich wpływu na energię potencjalną i reaktywność w procesie elektrokatalizacyjnym. W ramach badań zastosowano model uczenia maszynowego, który pozwolił na przewidywanie energii potencjalnej wybranych struktur nanoklasterów. Kluczowym parametrem opisującym skuteczność tego modelu był wskaźnik entropii (EI). Wprowadzenie tego narzędzia umożliwiło efektywne ograniczenie liczby symulacji, co było kluczowe ze względu na ogromną liczbę możliwych permutacji atomów w badanych nanoklastrach. Wyniki badań wskazują, że konfiguracja przestrzenna oraz skład chemiczny nanoklasterów mają istotny wpływ na ich aktywność katalityczną. Szczególnie interesujące było odkrycie, że zwiększenie liczby atomów Ni w nanoklastrach może obniżyć energię potencjalną, co z kolei wpływa na selektywność i efektywność katalityczną procesu redukcji CO₂. Model uczenia maszynowego okazał się skutecznym narzędziem do prognozowania energii nanoklasterów i ich interakcji z reagentami, co stanowi znaczący postęp w projektowaniu efektywnych katalizatorów. Otrzymane wyniki są bardzo interesujące, ponieważ dostarczają nowych informacji na temat wpływu składu i geometrii nanoklasterów na ich właściwości katalityczne. Zastosowanie uczenia maszynowego w kontekście badania nanoklasterów okazało się innowacyjnym podejściem, które może mieć szerokie zastosowanie w przyszłych badaniach nad projektowaniem materiałów katalitycznych. Doktorantka w bardzo inteligentny i sprawny sposób zaprezentowała maszyną ilość danych z uczenia maszynowego (np. zaprezentowanych na rysunku 6.4).

Kolejne podrozdziały omawiają szczegółową analizę wyników badań oraz ich dyskusję, koncentrując się na estymacji energii, znaczeniu deskryptorów, elektroredukcji CO₂ oraz interakcjach reagentów z nanoklastrami Cu_nNi_{13-n}, przy użyciu modeli uczenia maszynowego i obliczeń DFT. Omówiono szczegółowo wszystkie istotne aspekty, wskazując na kluczowe parametry wpływające na wyniki, takie jak skład nanoklastra, oraz potwierdzono założenia badawcze. Zgodność wyników z literaturą potwierdza trafność zastosowanych modeli i metod, choć zwrócono uwagę na konieczność dalszych badań w celu optymalizacji modeli, szczególnie w kontekście przewidywania energii i mechanizmów reakcji. W badaniach wykazano, że układ CO...OH jest bardziej preferowany termodynamicznie niż COOH, a ścieżka poprzez CO jest optymalna, co potwierdzają niskie nadpotencjały uzyskane dla nanoklasterów Ni₁₃ oraz Cu₁₂Ni. Wyniki sugerują, że obecność Ni zwiększa stabilność układów katalitycznych, co sprzyja oddziaływaniu reagentów z katalizatorem. Zwrócono również uwagę na efekt



synergiczny między Cu a Ni, który może znacząco wpływać na właściwości katalityczne nanoklasterów.

Rozdział 7 analizuje mechanizm redukcji CO₂ na katalizatorze CuNi/ZnO, przedstawiając wyniki badań opublikowanych w renomowanym czasopiśmie naukowym. Pomimo licznych badań nad katalizatorami Cu/ZnO, rola poszczególnych składników w procesie redukcji CO₂ pozostaje niejednoznaczna. W tym kontekście, przeprowadzone badania z wykorzystaniem metod dynamiki molekularnej na poziomie DFT stanowią istotny wkład w zrozumienie mechanizmów tej reakcji. Badania wykazały, że bimetaliczny nanoklaster CuNi osadzony na ZnO może znacząco wpływać na oddziaływania CO₂ z katalizatorem, co może prowadzić do silniejszych interakcji i zmienionej struktury elektronowej. W szczególności, analizowane ścieżki reakcji obejmowały uwodornienie CO₂ do HCOOH oraz dysocjację do CO. Wyniki sugerują, że obecność niklu w nanoklasterze wpływa na mechanizm reakcji, co jest istotne dla przyszłych badań nad optymalizacją katalizatorów. Wyniki te są niezwykle ważne, gdyż rzucają nowe światło na rolę bimetalicznych nanoklasterów w redukcji CO₂, co może mieć znaczący wpływ na rozwój bardziej efektywnych katalizatorów na nośniku. Analizowane ścieżki konwersji CO₂ do HCOOH wskazują na kilka mechanizmów z różnymi barierami energetycznymi, podczas gdy uwodornienie przez COOH i dysocjacja CO₂ ujawniają istotne różnice w aktywacji i ładunkach Mullikena, co potwierdza zgodność z literaturą oraz różnice wynikające z badanych układów.

Rozdział 8 poświęcony jest podsumowaniu badań aktywności katalitycznej oraz efektów synergii w układach Cu-Ni w redukcji CO₂, realizowanych za pomocą metod modelowania molekularnego. Badania potwierdzają, że systemy katalityczne oparte na Cu-Ni mają potencjał w konwersji CO₂, pomimo że brak jest jednoznacznego konsensusu co do mechanizmu i efektu synergii tych metali. Dokonano przeglądu procesów elektrokatalitycznych, w tym redukcji CO₂ na powierzchniach Cu/Ni oraz na nanoklasterach CuNi, przy uwzględnieniu modyfikacji układów Cu/ZnO poprzez dodatek Ni.

Wyniki badań pokazują, że dodatek niklu w nanoklasterach CuNi wpływa na stabilność układu oraz preferencje dla określonych mechanizmów reakcji, co jest istotne dla optymalizacji procesów katalitycznych. Obserwowano, że zmiany w składzie chemicznym układu mają znaczący wpływ na nadpotencjał wymagany do osiągnięcia reakcji, a także, że efekt synergii Cu-Ni odgrywa kluczową rolę w elektroredukcji CO₂. Ciekawość budzą obserwacje dotyczące wpływu niklu na mechanizm reakcji oraz stabilność nanoklasterów, co podkreśla potrzebę dalszych badań w tym obszarze.

Zakres pracy oraz celowość podjęcia tematu

Rozprawa doktorska mgr inż. Elżbiety Dziadyk-Stopyry zatytułowana „Modelowanie katalitycznej redukcji CO₂ na układach CuNi” porusza kluczowy problem związany z redukcją ditlenku węgla, mającym istotne znaczenie zarówno w inżynierii chemicznej, jak i środowiskowej. Temat ten jest szczególnie aktualny w kontekście rosnących obaw związanych ze zmianami klimatycznymi i potrzebą poszukiwania efektywnych technologii umożliwiających przetwarzanie CO₂ na wartościowe związki chemiczne. Rozprawa jest



szczególnie cenna, gdyż dotyka kwestii związanych z redukcją CO₂ na materiałach miedziowo-niklowych, co może prowadzić do opracowania nowych metod konwersji CO₂ i produkcji nośników energii.

Główne cele pracy koncentrują się na trzech istotnych liniach badawczych:

1. Obliczenia periodyczne powierzchni Cu/Ni – Analiza ta pozwala na zrozumienie, jak różne proporcje miedzi i niklu wpływają na aktywność katalityczną. Badania te są kluczowe, ponieważ pomagają określić, które konfiguracje powierzchniowe są najbardziej efektywne w procesie redukcji CO₂.

2. Nanoklastry Cu-Ni – Rozprawa obejmuje analizę 13-atomowych nanoklasterów miedziowo-niklowych, co jest nowatorskim podejściem. Badanie tych nanoklasterów pozwala na zrozumienie, jak nanoskala i skład chemiczny wpływają na mechanizm redukcji CO₂ oraz efektywność procesu.

3. Nanoklastry CuNi na nośniku – W pracy zaproponowano modyfikację układu Cu/ZnO poprzez dodanie niklu do fazy aktywnej. Taki układ jest znany z właściwości uwodorniających w syntezie metanolu, a dodatek niklu może potencjalnie poprawić jego efektywność w konwersji CO₂.

W kontekście tych trzech obszarów badawczych, rozprawa prezentuje wyniki uzyskane przy użyciu technik chemii obliczeniowej, które umożliwiają dokładne określenie mechanizmów reakcji oraz czynników wpływających na efektywność katalityczną. Szczegółowa analiza przeprowadzona przez doktorantkę obejmuje zarówno modyfikację właściwości fazy miedziowej przez dodanie niklu, jak i ocenę synergii obu metali. Opracowanie wyników jest przedstawione w sposób jasny i uporządkowany, co umożliwia czytelnikowi zrozumienie skomplikowanych aspektów obliczeń oraz wpływu niklu na właściwości katalityczne.

Wybór tematyki rozprawy oraz jej kompleksowe podejście do analizy powierzchni, nanoklasterów i ich interakcji z nośnikami odzwierciedla znaczenie badań w obszarze redukcji CO₂. Praca ta dostarcza cennych informacji, które mogą przyczynić się do rozwoju nowych, bardziej efektywnych technologii w zakresie konwersji CO₂ i produkcji nośników energii. Wysoka jakość analizy danych i wszechstronność przeprowadzonych badań podkreślają znaczenie podejmowanego tematu oraz jego potencjalny wpływ na rozwój technologii katalitycznych.

Uwagi ogólne i dyskusyjne

Poniżej przedstawiam kilka uwag, o których przedyskutowanie proszę Doktorantkę podczas obrony:

W rozdziale 2 zabrakło informacji na temat strategii i polityki europejskiej czy też światowej dotyczącej utylizacji czy ograniczeń emisji CO₂, zatem proszę Doktorantkę o uzupełnienie i krótkie omówienie tych strategii (uwzględniając rozwiązania legislacyjne i politykę np. Unii Europejskiej). W przypadku opisu utylizacji występują pewne ogólniki. Na przykład, w tabeli 2.1 przy opisie 'Chemiczna konwersja' wymienia paliwa (metanol, DME, metan), mocznik nawozowy i inne chemikalia. Jakie inne chemikalia



mogą być rozpatrywane w waloryzacji CO₂?

W podrozdziale 2.3.2 dotyczącym potencjału elektroredukcji CO₂, opis jest zbyt ogólnikowy. Doktorantka zwraca uwagę jak kluczowe dla efektywności procesu są dobór elektrody, elektrolitu i odpowiednie warunki eksperymentalne. Elektroredukcja ma przewagę nad tradycyjnymi metodami, gdyż może odbywać się w niższych temperaturach i pozwala na osiągnięcie wysokiej wydajności prądowej. Jednak Autorka nie obrazuje w sposób ewidentny potencjału technologicznego elektroredukcji. Brak również odniesienia do możliwości otrzymywania konkretnych związków chemicznych. Proszę o odniesienie się jakie konkretne związki chemiczne możemy otrzymywać i jaki jest obecnie potencjał technologiczny elektroredukcji.

W rozdziale 5.2 Doktorantka opisuje „W efekcie, uzyskane energie mają znaczenie energii swobodnej Helmholtza w temperaturze 0 K”. Proszę o informacje jaki będzie efekt temperaturowy na uzyskane wyniki.

W podrozdziale 6.3.4 Doktorantka nie uniknęła zbyt daleko idących skrótów myślowych jak np. ‘wolny tlen’ w przypadku grupy karboksylowej. Użycie nazewnictwa związanego z charakterem odpowiednich tlenów (karboksylowy i hydroksylowy) grupy karboksylowej ułatwiłoby czytelnikowi lepsze śledzenie wyników.

Proszę o informacje jak określono stabilność termodynamiczną reagentów w tabeli 6.1.

Str. 66: Proszę o wyjaśnienie i rozwinięcie stwierdzenia „Niemniej jednak, bezpośrednie oddziaływania wewnątrz kompleksu reagent-nanoklaster nadal pozostają istotne”.

Pomimo uzyskanych bardzo ciekawych wyników i ciekawemu podsumowaniu wyników w rozdziale 8, rozprawa doktorska nie zawiera typowego podsumowania w formie wniosków, co może utrudniać wyciąganie ogólnych wniosków z przeprowadzonych badań. Zatem proszę Doktorantkę o przedstawienie w krótkiej formie ogólnych wniosków dotyczących najważniejszych osiągnięć pracy naukowej przedstawionych w rozprawie doktorskiej. Dobrze byłoby wprowadzić zdanie końcowe, które jednoznacznie podsumowuje wagę wyników dla przyszłych badań i praktycznych zastosowań.

Doktorantka nie uniknęła w pracy błędów interpunkcyjnych i stylistycznych:

"W zależności od tego czy reagenty są obecne w tej samej lub innej fazie" – powinno być "w zależności od tego, czy reagenty są obecne w tej samej fazie, czy w różnych fazach".

"Wyniki konwersji CO₂ na katalizatorach homogenicznych mogą prowadzić" – lepiej "redukcja CO₂ na katalizatorach homogenicznych może prowadzić".

"katalizatorów homologicznych" – poprawić na "katalizatorów homogenicznych".

"W tym przypadku jako katalizatory homologiczne wykorzystuje się głównie metaloorganiczne kompleksy irydu, rodu a szczególnie rutenu" – powinno być "w tym przypadku jako katalizatory homogeniczne wykorzystuje się głównie metaloorganiczne kompleksy irydu, rodu, a szczególnie rutenu".

"Wartościowych produktów nie została jeszcze jednoznacznie wyjaśniona" – poprawić na "Wysokowartościowych produktów nie została jeszcze jednoznacznie wyjaśniona".

"Pomimo wielu badań rola poszczególnych składowych katalizatora Cu – ZnO w redukcji CO₂ do



wysokowartościowych produktów nie została jeszcze jednoznacznie wyjaśniona" – lepiej "Pomimo wielu badań, rola poszczególnych składników katalizatora Cu-ZnO w redukcji CO₂ do wysokowartościowych produktów nie została jeszcze jednoznacznie wyjaśniona".

"oprócz węglowodorów zostały scharakteryzowane również częściowo utlenione związki" – lepiej "oprócz węglowodorów, scharakteryzowano również częściowo utlenione związki".

"Przykładowo zastosowanie najwyższych potencjałów" – lepiej "Na przykład zastosowanie najwyższych potencjałów".

"Zmniejszanie przerwy energetycznej, aby mogło być wykorzystywane światło widzialne" – lepiej "Zmniejszenie przerwy energetycznej, aby możliwe było wykorzystanie światła widzialnego".

"Przykładowo TiO₂ charakteryzuje się aktywnością" – powinno być "Na przykład TiO₂ charakteryzuje się aktywnością".

"Alternatywną możliwością jest zastosowanie elektronu" – lepiej "Alternatywną możliwością jest wykorzystanie elektronów".

„efekt synergiczny między tymi metalami w katalizatorze ma znaczące znaczenie w procesie elektroredukcji CO₂” – powinno być „efekt synergiczny między tymi metalami w katalizatorze ma istotne znaczenie w procesie elektroredukcji CO₂”

„Na chwilę obecną” – lepiej „Obecnie”.

„W przeciwieństwie do związków C1” – lepiej „W przeciwieństwie do związków jednowęglowych”.

„przykładowo Cu55” – powinno być „na przykład Cu55”.

„ma korzystny efekt na redukcję CO₂” – lepiej „ma korzystny wpływ na redukcję CO₂”.

„Najbardziej obiecujące dla poprawy aktywności i selektywności elektrokatalizy wydają się być nanostruktury” – lepiej „Najbardziej obiecujące w poprawie aktywności i selektywności elektrokatalizy są nanostruktury”.

„kluczowy jest odpowiedni dobór metali wchodzących w skład katalizatora bimetalicznego” – lepiej „kluczowy jest dobór odpowiednich metali do katalizatora bimetalicznego”.

Wyraz „niejszym” w rozdziale 5 powinien być poprawiony na „niniejszym”, a niektóre zdania są zbyt złożone i warto rozważyć ich uproszczenie dla lepszej klarowności.

"dwudziestościanu" - może być poprawione na bardziej techniczny termin "ikosaedr".

"Oznacza to, że pozycja w zbiorze walidacyjnym i zbiorze z przewidywanymi wartościami różni się" – lepiej: „Oznacza to, że różnica między pozycjami w zbiorze walidacyjnym a zbiorze przewidywanych wartości wynosi”.

Zamiast "Zamiast tego, możemy ocenić ścieżkę poprzez HCOO⁻", lepiej użyć "W zamian, można ocenić ścieżkę poprzez HCOO⁻".

W zdaniu "W efekcie oszczędza się czas obliczeniowy" warto rozważyć zmianę na "Dzięki temu oszczędza się czas obliczeniowy".

Doktorantka nie ustrzegła się również pewnym niejednoznacznym skrótom językowym jak na przykład "układ z dwuwarstwą" – bardziej jednoznaczne byłoby użycie sformułowania „układ z podwójną warstwą Cu”.



Proszę również wyjaśnienie nieprecyzyjnych sformułowań:

Str. 8: Ogólnie uważa się, że efekt cieplarniany ma znaczący wpływ na układ klimatyczny naszej planety -> to jest znany fakt, a nie tylko pogląd.

Str. 12: W przypadku CO₂ równowaga ta jest zwykle położona niekorzystnie z punktu widzenia procesu. – proszę o doprecyzowanie.

Wnioski

Mimo kilku uwag krytycznych, rozprawa doktorska mgr inż. Elżbiety Dziadyk-Stopyry zasługuje na pozytywną ocenę i stanowi istotny wkład w badania nad redukcją i waloryzacją ditlenku węgla. Tematyka pracy, związana z redukcją i waloryzacją CO₂ przy użyciu procesów katalitycznych, jest bowiem niezwykle istotna dla inżynierii chemicznej oraz ochrony środowiska. Praca wnosi istotne informacje dotyczące materiałów miedziowo-niklowych i ich potencjału w nowych metodach konwersji CO₂ oraz produkcji nośników energii. Praca jest spójna, przemyślana i uporządkowana, wnosząc istotne nowości do dziedziny. Jakość analizy danych i wszechstronność przeprowadzonych badań teoretycznych podkreślają znaczenie podjętego tematu oraz jego potencjalny wpływ na rozwój technologii katalitycznych. Doktorantka wykazała się dogłębną znajomością warsztatu naukowo-badawczego oraz znaczną wiedzą z reprezentowanej specjalności. Uwagi sformułowane w recenzji mają charakter redakcyjno-dyskusyjny i nie wpływają na ogólną wysoką wartość rozprawy, która spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskich. Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia kryteria określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.)

Podsumowując, wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie ocenianej pracy doktorskiej oraz dopuszczenie mgr inż. Elżbiety Dziadyk-Stopyry do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, dn. 22 sierpnia 2024 roku