

Prof. dr hab. Marcin Hoffmann  
Wydział Chemii  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań  
mmh@amu.edu.pl

Poznań, 22 czerwca 2024 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Elżbiety Dziadyk-Stopyry  
„Modelowanie katalitycznej redukcji CO<sub>2</sub> na układach CuNi”**

**wykonanej na Wydziale Chemicznym,  
Politechniki Wrocławskiej**

**pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Bartłomieja Szyji**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska jest owocem udanego przeprowadzenia badań naukowych, w których wykorzystano techniki modelowania molekularnego oraz wyniki z obliczeń metodami chemii kwantowej na poziomie teorii funkcjonału gęstości (DFT).

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej jest analiza aktywności katalitycznej oraz synergii układu Cu–Ni w procesie redukcji CO<sub>2</sub>, przeprowadzona przy użyciu zaawansowanych metod modelowania molekularnego. Jak wskazała to doktorantka, celem rozprawy doktorskiej było: „określenie relacji struktura – właściwości dla katalizatorów bimetalicznych, identyfikacja efektów ograniczających proces, specyficznych miejsc aktywnych na powierzchniach metalicznych, dedykowanej roli danego metalu w katalizatorze oraz identyfikacja charakterystycznych zjawisk leżących u podstaw w reakcjach redukcji CO<sub>2</sub>”.

Ma to szczególnie istotne znaczenie, dla zmniejszenia zagrożeń i negatywnych skutków związanych z emisją dwutlenku węgla gdyż bezpośrednie wychwytywanie CO<sub>2</sub> z atmosfery,

a następnie jego chemiczna konwersja do paliw lub nośników energii jawi się jako obiecujące rozwiązanie tego cywilizacyjnego wyzwania.

Rozprawa doktorska mgr inż. Elżbiety Dziadyk-Stopyry ma formę spójnego tematycznie 120 stronicowego manuskryptu. Przedmiotem mojej oceny jest oryginalność rozwiązanego problemu naukowego, ogólna wiedza teoretyczna Kandydatki w zakresie dyscypliny inżynieria chemiczna, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Rozprawa została podzielona formalnie na osiem rozdziałów: (i) cel i zakres rozprawy doktorskiej, (ii) wpływ CO<sub>2</sub> na środowisko, (iii) katalizatory do konwersji CO<sub>2</sub>, (iv) modelowanie reakcji katalitycznych, (v) tworzenie wiązania C-C na powierzchni Cu oraz NiCu (vi) aktywność nanoklastrów CuNi w redukcji CO<sub>2</sub>, (vii) mechanizm redukcji CO<sub>2</sub> na CuNi/ZnO, (viii) dyskusja. Całość poprzedzona jest streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz wykazem stosowanych skrótów. Po dyskusji Doktorantka przedstawiła przypisy do literatury naukowej obejmującej 207 pozycji, wykaz rysunków i tabel, materiały uzupełniające oraz spis dorobku naukowego Doktorantki. Układ pracy należy uznać za prawidłowy pozwalający na przeprowadzenie właściwego rozumowania.

Aby zrealizować sformułowany ambitnie cel rozprawy, Doktorantka wykorzystwała szeroki wachlarz technik modelowania molekularnego, w tym dynamikę molekularną oraz starannie dobrane metody badawcze chemii kwantowej i obliczeniowej. Większość obliczeń została wykonana z zastosowaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT, Density Functional Theory) przy użyciu popularnego funkcjonału PBE. Pozwoliło to zbadać różne aspekty procesu redukcji CO<sub>2</sub> na powierzchniach katalizatorów Cu/Ni oraz w nanoklastrach CuNi. Przeprowadzono również analizę systemów CuNi/ZnO, aby ocenić możliwość optymalizacji procesu redukcji CO<sub>2</sub> do związków węgla mogących magazynować energię.

Proszę, by Doktorantka w trakcie publicznej obrony wyjaśniła dlaczego wybrała taki a nie innych funkcjonał.

Dzięki przeprowadzonym badaniom Doktorantka z sukcesem przeanalizowała procesy redukcji dwutlenku węgla na powierzchniach Cu oraz CuNi, nanoklastkach CuNi oraz katalizatorach złożonych z powierzchni ZnO oraz bimetalicznego nanoklastka CuNi. Badania wykazały, że mechanizmy konwersji CO<sub>2</sub> na układach bimetalicznych miedzi i niklu są złożone i zależne od wielu czynników, w tym od składu chemicznego i struktury katalizatora. Za najważniejsze odkrycia Doktorantki uważam te dotyczące zbadania:

**wpływu nanoklastków:** nanoklastki CuNi wykazują wyższą stabilność i większą aktywność katalityczną w porównaniu do swoich odpowiedników z czystej miedzi. Zwiększenie zawartości niklu w nanoklastkach poprawia stabilność i efektywność procesu elektroredukcji dwutlenku węgla;

**roli nośnika:** nośnik ZnO stabilizuje układy CuNi, co jest kluczowe dla optymalizacji procesu redukcji dwutlenku węgla. Silne oddziaływania między katalizatorem a nośnikiem wpływają na efektywność i stabilność nanoklastków;

**optymalizacji katalizatora:** dodatek niklu do katalizatorów miedziowych zwiększa oddziaływanie z cząsteczkami reagentów, co jest korzystne dla obniżania barier energetycznych;

**mechanizmu redukcji CO<sub>2</sub>:** stwierdzono, że preferowaną ścieżką jest dysocjacja dwutlenku węgla z wytworzeniem ugrupowania karbonylowego związanego z nanoklastrem metalicznym CuNi; tworzenie kwasu mrówkowego przez mrówczan jest mniej korzystne energetycznie.

Doktorantka unaoczniała użyteczność badania procesów katalitycznej redukcji dwutlenku węgla metodami obliczeniowymi chemii kwantowej, gdyż prowadzi to do lepszego zrozumienia zmian gęstości elektronowej cząsteczek prowadzącej w układach katalitycznych do zrywania wiązań chemicznych w substratach i tworzenia nowych wiązań chemicznych w produktach. Praca doktorska wyróżnia się interdyscyplinarnym podejściem, łącząc metody modelowania molekularnego z eksperymentalnymi technikami elektrochemicznymi. Zastosowanie modelu uczenia maszynowego do optymalizacji składu nanoklastków jest innowacyjnym podejściem, które może znacząco usprawnić przyszłe badania w tej dziedzinie. Rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy na temat synergii i mechanizmów działania katalizatorów CuNi w procesie redukcji CO<sub>2</sub>. Przedstawione wyniki mają potencjał do zastosowania w przemyśle chemicznym, zwłaszcza w kontekście projektowania bardziej

efektywnych i stabilnych katalizatorów. Na najwyższą pochwałę zasługuje fakt, że ukazały się już trzy publikacje naukowe dotyczące tematyki rozprawy doktorskiej współautorstwa Doktorantki.

Rozprawa doktorska przedstawiona przez Doktorantkę, pomimo drobnych (i niewartych wymienienia) usterek językowych, napisana jest interesująco i świadczy o bardzo dobrym zrozumieniu stawianych zadań badawczych. Doktorantka pokazała, że dobrze rozumie i umiejętnie używa różne metody obliczeniowe, odważnie formułuje hipotezy badawcze i je rygorystycznie weryfikuje tak więc ogólną wiedzę teoretyczną doktorantki w zakresie inżynierii chemicznej należy ocenić bardzo wysoko.

#### **Ocena końcowa**

W podsumowaniu mojej oceny rozprawy doktorskiej pani magister inżynier Elżbiety Dziadyk-Stopyry pragnę przede wszystkim stwierdzić, że prezentowany dorobek naukowy rozprawy oceniam bardzo wysoko. Biorąc pod uwagę niewątpliwe walory rozprawy doktorskiej, udane połączenie użycia technik obliczeniowych i eksperymentalnych, uczenia maszynowego oraz walory aplikacyjne oceniam rozprawę doktorską mgr inż. Elżbiety Dziadyk-Stopyry jako ważny wkład do naszej wiedzy o inżynierii chemicznej. Oceniam, że rozprawa ta spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi, stawiane rozprawom doktorskim, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, unaocznia ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki w inżynierii chemicznej oraz pokazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wnoszę zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna, Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie pani magister inżynier Elżbiety Dziadyk-Stopyry do dalszych etapów przewodu doktorskiego. **Dodatkowo – biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom naukowy rozprawy – wnoszę o wyróżnienie doktoratu.**