



UNIwersytet  
Warszawski

CeNT CENTRUM  
NOWYCH  
TECHNOLOGII

prof. dr hab. Bartosz Trzaskowski  
Laboratorium Symulacji Systemów Chemicznych i Biologicznych  
Centrum Nowych Technologii  
Uniwersytet Warszawski  
Banacha 2c  
02-097 Warszawa  
b.trzaskowski@cent.uw.edu.pl

Warszawa, dnia 30.06.2024

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Elżbiety Dziadyk-Stopyra pod tytułem „Modelowanie katalitycznej redukcji CO<sub>2</sub> na układach CuNi”, wykonanej na Wydziale Chemicznym, Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Bartłomieja Szyji.**

Zwiększona emisja ditlenku węgla do atmosfery, która przyczynia się w dużej mierze do globalnego ocieplenia, to jeden z najbardziej palących problemów stojących przed ludzkością w XXI wieku. W związku z tym od lata prowadzone są badania mające na celu redukcję emisji CO<sub>2</sub>, a jednym z podejść do tego problemu jest chemiczna redukcja ditlenku węgla do innych, prostych związków chemicznych, które mogą zostać wykorzystane w przemyśle jako bloki budulcowe bardziej skomplikowanych związków chemicznych (takich jak np. plastiki), paliwa, nośniki energii czy rozpuszczalniki. Z powodu wysokiej trwałości chemicznej cząsteczki ditlenku węgla większość metod stosowanych do redukcji CO<sub>2</sub> opiera się na użyciu katalizatorów, które zgodnie z definicją obniżają energię aktywacji tej reakcji. Badanie katalizatorów, mechanizmów i ścieżek reakcji chemicznej redukcji CO<sub>2</sub> oraz efektów energetycznych tychże może być prowadzone za pomocą metod chemii obliczeniowej, które są w stanie opisać te procesy z wysoką dokładnością oraz zapewniają tańszą i szybszą możliwość oceny dużej liczby potencjalnych katalizatorów w stosunku do metod eksperymentalnych. Celem ocenianej przeze mnie pracy jest użycie metod chemii kwantowej / obliczeniowej do określenia mechanizmów reakcji i czynników wpływających na wydajność redukcji CO<sub>2</sub> na powierzchniach Cu/Ni – potencjalnych katalizatorach, a także zaprojektowanie jak najbardziej wydajnych katalizatorów dla tej reakcji.

Rozprawa doktorska mgr Elżbiety Dziadyk-Stopyra składa się ze streszczenia w języku angielskim oraz polskim, ośmiu rozdziałów przedstawiających wprowadzenie do tematu oraz wyniki oryginalnych badań, materiałów uzupełniających oraz wykazu publikacji i prezentacji konferencyjnych, zajmujących łącznie 120 stron. Układ dysertacji jest klasyczny, tzn. w pierwszym rozdziale autorka definiuje cele i zakres pracy, a trzech kolejnych rozdziałach przedstawia wprowadzenie teoretyczne do tematu swojej pracy w formie przeglądu literaturowego. W rozdziałach 5-7 opisuje wyniki swoich badań, aby następnie w rozdziale ósmym przeprowadzić na ich temat dyskusję i je podsumować. W materiałach uzupełniających można znaleźć dodatkowe badania autorski rozprawy doktorskiej, które nie są bezpośrednio

związane z tematem pracy, ale dają ciekawy wgląd w podobne zagadnienia. Całość pracy zakończona jest spisem bibliografii, z której korzystała autorka oraz wykazem jej publikacji i prezentacji konferencyjnych.

Rozdział pierwszy to krótkie określenie co jest celami pracy. Cele te są jasno wskazane, a autorka jasno wskazuje, dlaczego wyniki jej pracy są istotne z naukowego punktu widzenia.

Rozdział drugi to wprowadzenie do tematu pracy doktorskiej i przedstawienie ogólnego wpływu CO<sub>2</sub> na środowisko, a także przegląd literaturowy najważniejszych metod utylizacji ditlenku węgla. W bardziej szczegółowym rozdziale trzecim autorka skupia się na opisie homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów do konwersji CO<sub>2</sub> oraz foto- i elektrokatalizatorów, ze szczególnym uwzględnieniem układów bimetalicznych Cu/Ni. Wreszcie rozdział 4 to wprowadzenie do metodologii modelowania reakcji katalitycznych, gdzie mgr Dziadyk-Stopyra opisuje pokrótce metody funkcjonału gęstości, modelowanie w układach periodycznych oraz metody pozwalające na badanie powierzchni energii potencjalnej. Dodatkowo przedstawia także oprogramowanie naukowe, z którego korzystała w pracy doktorskiej. Rozdziały 2-4 tej części pracy stanowią logiczne przejście od najbardziej podstawowych, ogólnych i znanych od lat teorii do coraz bardziej wyspecjalizowanych tematów. Nie mam prawie żadnych zarzutów do tej części pracy doktorskiej; autorce udało się bez zbędnego rozpisywania się i przeciągania zakomunikować i zwięźle opisać wszystkie najważniejsze teorie, a dobrze dobrane odnośniki pozwalają każdemu na ewentualne rozszerzenie swojej wiedzy, jeśli byłaby taka potrzeba. Jedynym drobnym zarzutem jest brak podania jakiegokolwiek cytowania przy zdaniu, że funkcjonał PBE wykazuje większość dokładność niż funkcjonały oparte na metodach LDA oraz być może porównania dokładności funkcjonału PBE z innymi współczesnymi funkcjonałami stosowanymi do opisu metalicznych układów periodycznych; także z tymi, które opierają się na empirycznych parametrach.

Rozdział piąty opisuje wyniki badań teoretycznych tworzenia wiązań C-C na powierzchniach Cu oraz NiCu. Wyjściem to obliczeń i analiz jest periodyczny model warstw Cu(110), który jest następnie modyfikowany przez zastąpienie wybranych atomów Cu przez atomu Ni, natomiast obiektem badań jest reakcja elektroredukcji CO<sub>2</sub> do etylenu. Jest to stosunkowo skomplikowana reakcja przechodząca przez dużą liczbę produktów przejściowych (z których każdy może mieć wiele różnych orientacji na powierzchni), co powoduje konieczność wykonania bardzo dużej liczby obliczeń możliwych ścieżek reakcji. Wyniki tej pracy są bardzo ciekawe i jasno pokazują różnice pomiędzy warstwą czystej miedzi a układem bimetalicznym. Co ciekawe, geometrie wybranych produktów przejściowych są często identyczne lub bardzo podobne na badanych warstwach, a mimo to różnice entalpii swobodnych są dla nich różne; w innych przypadkach dla układu bimetalicznego zauważono inne geometrie produktów przejściowych i/lub inne orientacje na powierzchni. Dane uzyskane dla powierzchni Cu są zgodne z danymi literaturowymi, co pokazuje, że dr Dziadyk-Stopyra prawidłowo dobrała metody obliczeniowe do badanego problemu. Najważniejszym wynikiem tej części doktoratu jest zauważenie, że dla układów bimetalicznych potencjał redukcji badanej reakcji jest bardzo podobny do czystej powierzchni miedzi, ale z powodu zmian geometrii i orientacji produktów przejściowych zmianie ulega też etap limitujący szybkość całej reakcji katalitycznej. Na

podstawie tych wyników można wysnuć wniosek, że badania teoretyczne periodycznych układów do elektroredukcji CO<sub>2</sub> mają wysoką dokładność i mogą zostać użyte do zaprojektowania nowych materiałów pozwalających na szybsze i bardziej wydajne przeprowadzenie tej istotnej reakcji.

Rozdział szósty opisuje podobny problem chemiczny, ale tym razem badaną reakcją jest 2-elektronowa redukcja CO<sub>2</sub> do HCOOH oraz CO za pomocą bimetalicznych 13-atomowych nanoklastrów Cu-Ni. Ponieważ liczba wszystkich możliwych kombinacji takich 13-atomowych klastrów jest bardzo duża stworzono model nauczania maszynowego, który pozwolił na znalezienie deskryptorów istotnych do jak najbardziej dokładnego przybliżenia energii oraz entalpii swobodnej badanych układów. Zgodnie z wynikami najważniejszy przyczynik do energii wnosił skład nanoklastra, czyli stosunek atomów Cu do Ni, natomiast ich rozmieszczenie przestrzenne miało znacznie mniejsze znaczenie, w związku z tym dalsze badania konkretnych ścieżek reakcji przeprowadzono dla małej liczby modelowych klastrów. Zaproponowana metodologia badań teoretycznych jest bardzo ciekawa, ponieważ pozwala na estymację energii kompleksów z rozsądnym błędem bez ich optymalizacji, opierając się jedynie na prostym zestawie deskryptorów geometrycznych. Pomimo, że metoda ta nie pozwala na dokładne określenie nadpotencjału w procesie katalitycznym, to może zostać użyta do szybkiego screeningu dużej liczby nanoklastrów i wybrania tych najbardziej obiecujących do bardziej dokładnych obliczeń. Jeśli chodzi o wyniki stricte chemiczne to zauważono silniejsze oddziaływanie reagentów z atomami Ni niż Cu oraz lepsze właściwości katalityczne dla układów składających się głównie z jednego rodzaju atomów, z małą domieszką drugiego rodzaju atomów.

W rozdziale siódmym doktorantka przedstawia wyniki badania mechanizmu redukcji CO<sub>2</sub> na bimetalicznej fazie aktywnej Cu-Ni osadzonej na nośniku ZnO. Tutaj, inaczej niż w poprzednich rozdziałach, użyte zostały metody dynamiki molekularnej na poziomie DFT, co pozwala na symulację ścieżki reakcji katalitycznej w czasie i oszacowanie barier entalpii swobodnej dla każdego badanego przejścia / reakcji oraz, co za tym idzie, jego prawdopodobieństwa w stosunku do konkurencyjnych ścieżek / procesów. Zaletą takiego podejścia jest traktowanie reakcji jako odwracalnych, a wadą dość wysoki koszt obliczeniowy. Uzyskane wyniki wskazują na najbardziej prawdopodobne ścieżki dysocjacji CO<sub>2</sub>, ale też wskazuje na możliwe problemy z dalszymi etapami reakcji w ścieżce katalitycznej z powodu silnego oddziaływania wybranych produktów przejściowych z nanoklastrem Cu-Ni, utrudniając ich desorpcję.

W rozdziale ósmym i ostatnim mgr Dziadyk-Stopyra przedstawia obszernie podsumowanie swoich badań stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Doktorantka w tej części jasno przedstawia najważniejsze wyniki uzyskane w toku swojego doktoratu, a także przedstawia ogólne wnioski dotyczące użycia zaawansowanych metod obliczeniowych do badania reakcji katalitycznych. Zwykle w tym rozdziale spodziewam się także pomysłów w jaki sposób można dalej kontynuować zaproponowaną linię badań i o jakie elementy warto je rozszerzyć; w rozdziale ósmym tej rozprawy doktorskiej ten temat został jednak pominięty, jeśli chodzi o

możliwość zaprojektowania i syntezy bardziej wydajnych układów katalitycznych opartych na Cu i/lub Ni.

Czytając tę bardzo dobrą rozprawę doktorską zabrakło mi poruszenia kilku tematów lub odpowiedzi na kilka pytań:

1. W rozdziale 5 zabrakło mi komentarza dotyczącego eksperymentalnej możliwości przygotowania takich idealnych układów bimetalicznych, gdzie mamy jasno oddzielone warstwy Ni oraz Cu.

2. W rozdziale 5 być może ciekawe byłoby rozpatrzenie również takich modeli, które w warstwie oddziałującej z reagentami mają zarówno atomy Cu jak i Ni. Po pierwsze, być może takie warstwy są bliższe możliwym do otrzymania eksperymentalnie warstwom. Po drugie, z wyników przedstawionych w rozdziale 6 wynika, że wybrane reagenty mają wyższe powinowactwo do Ni niż do Cu; co prawda reakcja rozpatrywana w rozdziale 6 jest inna, ale część z produktów przejściowych jest podobna.

3. W rozdziale 6 ciekawe byłoby zastosowanie metod półempirycznych (np. GFN2-xTB) to zbadania stabilności wszystkich możliwych 13-atomowych klastrów Cu-Ni; metoda ta jest na tyle szybka, że przeprowadzenie ponad 20 tysięcy obliczeń byłoby możliwe w sensownym czasie (także z pełną optymalizacją geometrii). Metoda GFN2-xTB stosunkowo dokładnie odtwarza także energie oddziaływania, więc możliwe byłoby również jest zastosowanie do zbadania relatywnej energii / entalpii swobodnej poszczególnych produktów przejściowych w całym cyklu katalitycznym.

4. Nasuwa mi się również pytanie, czy wyniki przedstawione w rozdziale 6 dotyczące istotności stosunku atomów Ni do Cu dla 13-atomowych nanoklastrów byłyby zachowane dla nanoklastrów złożonych z innej liczby atomów, tzn. jak ogólne są uzyskane wyniki? Dodatkowym pytaniem jest kwestia syntezy takich dokładnie 13-atomowych nanoklastrów – czy metody eksperymentalne są na tyle zaawansowane, że można tak dokładnie kontrolować wielkość syntetyzowanych nanoklastrów?

Podsumowując całą pracę mgr Elżbiety Dziadyk-Stopyra uważam, że autorka dysertacji osiągnęła założone we wstępie cele, czyli określenie relacji struktura-właściwości dla katalizatorów bimetalicznych NiCu. Wyniki opisane w trzech publikacjach naukowych pokazują jak potężnym narzędziem naukowym są metody obliczeniowe, które w istotny sposób mogą skrócić czas badania nowych materiałów / katalizatorów i pozwalają na racjonalne zaprojektowanie układów molekularnych o pożądanym właściwościach. O ile pod kątem aplikacyjnym uzyskane wyniki nie są spektakularne, o tyle rzeczywiście znacznie zwiększają naszą wiedzę na temat możliwości zastosowania katalizatorów bimetalicznych NiCu do redukcji CO<sub>2</sub>. Wyniki przedstawione w pracy doktorskiej i opublikowane w dobrych czasopiśmie naukowych są zaprezentowane w bardzo spójny i jasny sposób, są ciekawe i mają znaczny wkład w badania naukowe na poziomie światowym. Jest to tym bardziej imponujące, że podjęty temat wymaga ogromnej liczby obliczeń chemicznych różnymi technikami

obliczeniowymi i ogromnej pracy związanej z przygotowaniem modeli i analizą dużej liczby wyników. W związku z tym rozprawę doktorską oceniam jako bardzo dobrą. Biorąc pod uwagę całość pracy doktorskiej stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca całkowicie odpowiada wymogom określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr Elżbiety Dziadyk-Stopyra do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Bartosz Trzaskowski