

Prof. UAM dr hab. Joanna Gościńska
Zakład Technologii Chemicznej
tel. +48 61 829 1607
e-mail: joanna.goscianska@amu.edu.pl

Poznań, 20.09.2024 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Stanisławy Jagódki
z tytułu

„*Szkielety metalo–organiczne do katalitycznej konwersji CO₂*”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Jagódki została zrealizowana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Agaty Łamacz – cenionej specjalistki w zakresie syntezy selektywnych katalizatorów heterogenicznych bazujących na nanomateriałach węglowych i szkieletach metalo–organicznych (MOFs, ang. *Metal–Organic Frameworks*). Dotyczy ona istotnego zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak również aplikacyjnego, zagadnienia, a mianowicie opracowania materiałów MOF zawierających miedź, żelazo, cyrkon o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych, wykazujących wysoką aktywność katalityczną w procesach konwersji ditlenku węgla.

Konieczność redukcji emisji CO₂ z sektora energetycznego, zgodnie z polityką klimatyczną Unii Europejskiej, wymaga intensywnego rozwoju metod jego utylizacji lub zagospodarowania. W przypadku krajowych uwarunkowań geologicznych i zagospodarowania terenu, składowanie wydzielonego ditlenku węgla może być problematyczne. Stąd też istnieje potrzeba opracowania konkretnych rozwiązań jego przemysłowego zastosowania. CO₂ stanowi łatwo dostępny, nietoksyczny i tani surowiec do syntezy chemicznej m.in. mocznika, kwasu salicylowego, metanolu, poliwęglanów. Jednakże, duża trwałość cząsteczki CO₂ utrudnia jej

aktywację i konwersję, w związku z czym znalezienie wystarczająco aktywnych katalizatorów tych procesów jest ciągle dużym wyzwaniem. W ostatnich latach w kręgu zainteresowań wielu grup badawczych na całym świecie są szkielety metalo–organiczne, zbudowane z nieorganicznych węzłów oraz organicznych łączników, których niezliczone kombinacje wraz z perspektywą post-syntetycznych modyfikacji, przyczyniają się do szerokiego zakresu ich zastosowań w procesach katalitycznych. Ich racjonalne projektowanie ma na celu uzyskanie ściśle określonych właściwości takich jak: rozwinięta struktura porowata, wysoka stabilność hydrotermalna, kontrolowana morfologia, czy aktywność powierzchniowa. Wymaga ono bardzo często użycia innowacyjnych metod syntezy, modyfikacji i analizy, ale jednocześnie pozwala na dostosowywanie materiałów do konkretnych reakcji katalitycznych. Zagadnienia podejmowane przez Panią mgr inż. Paulinę Jagódkę w recenzowanej rozprawie doktorskiej wpisują się w ten aktualny nurt badawczy.

Osiągnięciem naukowym Pani mgr inż. Pauliny Jagódki, stanowiącym podstawę przeprowadzenia jej przewodu doktorskiego jest rozprawa przygotowana w formie obszernej monografii napisanej w języku polskim i przedstawionej na 240 stronach maszynopisu. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada zakresowi tematycznemu oraz wynikom badań przedstawionym przez Autorkę w dalszych częściach opracowania. Pierwsza część pracy obejmuje *Streszczenia* w języku polskim i angielskim, *Spis treści*, *Wykaz skrótów*, oraz *Wprowadzenie*. Kolejne rozdziały to: *Cel pracy*, *Część eksperymentalna*, *Dyskusja wyników*, a także *Wnioski i perspektywy*. Praca zakończona jest spisem rysunków i tabel, wykazem cytowanej literatury obejmującym 396 pozycji bibliograficznych oraz zestawieniem osiągnięć naukowych Autorki. Praca zawiera w swej strukturze 102 rysunki oraz 42 tabele, do których znajdują się odniesienia w tekście. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że zostały one przygotowane w bardzo staranny i estetyczny sposób, co nie tylko znacznie uatrakcyjnia szatę graficzną pracy, ale również ułatwia jej lekturę.

W części literaturowej dysertacji Doktorantka w sposób uporządkowany przybliżyła informacje dotyczące wzrastającej emisji, wychwytywania i wykorzystania ditlenku węgla ze szczególnym uwzględnieniem chemicznych metod jego konwersji oraz powszechnie stosowanych katalizatorów heterogenicznych procesów reformingu, karboksylacji, czy też uwodornienia. Następnie szczegółowo opisała budowę oraz właściwości fizykochemiczne

szkieletów metalo–organicznych. Przedstawiła najczęściej wykorzystywane sposoby ich otrzymywania, a także modyfikacji post-syntetycznych oraz na etapie syntezy *de novo*, po czym dokonała przeglądu materiałów MOF, zawierających w swojej strukturze miedź (HKUST-1), żelazo (MIL-100(Fe)), cyrkon (PCN-222), będących przedmiotem pracy doktorskiej. Bardzo ważnym elementem części literaturowej było określenie możliwości zastosowania szkieletów metalo–organicznych jako katalizatorów reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów oraz uwodornienia CO₂ do metanolu. W mojej ocenie, poszczególne zagadnienia zostały przedstawione w sposób metodyczny i wysoce kompetentny, co świadczy o dobrym zrozumieniu opisywanych problemów badawczych. Treści zawarte w części literaturowej stanowią cenne wprowadzenie do dalszej części pracy. Analiza literaturowa była podstawą do sformułowania nadrzędnego celu dysertacji, którym było określenie właściwości katalitycznych wybranych, modyfikowanych szkieletów metalo–organicznych w reakcjach konwersji CO₂ do cyklicznych węglanów oraz metanolu. Autorka precyzuje również cele szczegółowe, ich zakres oraz sposoby realizacji. Zdefiniowane w pracy zadania posiadają wyraźnie zaznaczony charakter poznawczy, a podjęcie przez Doktorantkę badań w tym obszarze uważam za uzasadnione z naukowego punktu widzenia.

Kolejną część pracy doktorskiej, Pani mgr inż. Paulina Jagódka poświęciła opisowi procedur syntezy katalizatorów opartych na szkieletach metalo–organicznych HKUST-1, MIL-100(Fe), PCN-222 oraz tlenku grafenu. Ponadto przedstawiła metody i techniki wykorzystane do szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych układów katalitycznych przed i po reakcjach konwersji CO₂. Były to: proszkowa dyfraktometria rentgenowska (XRD), skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa (SEM, TEM), niskotemperaturowa sorpcja azotu, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES), analiza termogravimetryczna (TGA), temperaturowo programowana redukcja (H₂-TPR), temperaturowo programowana desorpcja NH₃, CO₂ i H₂ (TPD). Należy podkreślić, że ich dobór został dobrze przemyślany. Doktoranta przedstawiła również metodykę testów aktywności katalitycznej materiałów w procesach cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów i jego uwodornienia do metanolu.

Najobszerniejszą część recenzowanej rozprawy doktorskiej i jednocześnie najistotniejszą z merytorycznego punktu widzenia stanowi rozdział 4, w którym Autorka przedstawiła uzyskane wyniki badań, ich szczegółową analizę oraz dyskusję. Omówienie materiału doświadczalnego zostało podzielone na cztery części poświęcone kolejno: (1) kompozytom HKUST-1 z tlenkiem grafenu do syntezy cyklicznych węglanów w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów, (2) kompozytom HKUST-1 z tlenkiem grafenu zawierającym miedź i cer do syntezy węglanu styrenu w reakcji cykloaddycji CO₂ do tlenku styrenu, (3) modyfikowanym MIL-100(Fe) do syntezy cyklicznych węglanów w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów oraz (4) szkieletom metalo–organicznym o topologii PCN-222 – katalizatorom reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu. Bardzo dobrym rozwiązaniem jest podsumowanie każdej z tych części w formie najważniejszych konkluzji opierających się na otrzymanych wynikach badań. Opis poszczególnych układów katalitycznych obejmował analizę ich struktury krystalicznej i składu chemicznego, morfologii, powierzchniowych grup funkcyjnych, stabilności termicznej, parametrów teksturalnych, redukowalności oraz ilości centrów aktywnych o charakterze kwasowym i zasadowym. Wyniki przeprowadzonych testów katalitycznych zostały szczegółowo zinterpretowane. Przyczyniły się one do zrozumienia korelacji pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi zsyntetyzowanych układów katalitycznych opartych na sieciach metalo–organicznym oraz tlenku grafenu a ich aktywnością katalityczną w procesach konwersji ditlenku węgla, co pozwoli na świadome projektowanie skutecznych i selektywnych katalizatorów w przyszłości. W mojej opinii, wszystkie wytyczone przez Doktorantkę cele zostały w pełni zrealizowane, co wymagało opanowania dużych umiejętności eksperymentalnych. Wyniki badań przedstawiono w przejrzysty i zrozumiały sposób, także w postaci licznych rysunków i tabel, które wykonano z dużą starannością. Oprócz wartości poznawczej, uzyskane rezultaty wskazują na bardzo obiecujący potencjał aplikacyjny wybranych układów katalitycznych w procesach konwersji CO₂.

Do najważniejszych pod względem naukowym i aplikacyjnym osiągnięć, przedstawionych w ramach przedłożonej do oceny pracy doktorskiej, należy zaliczyć:

- opracowanie syntezy szeregu układów katalitycznych z wykorzystaniem szkieletów metalo–organicznym (HKUST-1, MIL-100(Fe), PCN-222) i tlenku grafenu,

- wykonanie pełnej charakterystyki fizykochemicznej uzyskanych materiałów obejmującej ich strukturę krystaliczną i skład chemiczny, morfologię, powierzchniowe grupy funkcyjne, stabilność termiczną, parametry teksturalne,
- udowodnienie, że rodzaj materiału węglowego użytego do otrzymywania kompozytów z siecią HKUST-1 oraz warunki syntezy wpływają na morfologię, skład i parametry teksturalne otrzymanych produktów,
- wykazanie, że wysoki stopień dyspersji tlenku grafenu umożliwia jego oddziaływanie z materiałem HKUST-1,
- potwierdzenie, że największy wpływ na aktywność kompozytów w syntezie węglanu styrenu ma temperatura i ilość użytego kokatalizatora,
- udowodnienie, że stężenie cynku w materiale MIL-100(Fe/Zn) ma znaczący wpływ na czystość fazową i rozwinięcie jego powierzchni właściwej,
- wykazanie, że wprowadzenie jonów Zn^{2+} do materiału MIL-100(Fe) powoduje wzrost kwasowości i pozytywnie wpływa na aktywność materiału MIL-100(Fe/Zn) w syntezie węglanów propylenu i styrenu,
- udowodnienie, że materiały MIL-100(Fe/Zn) zachowują swoją strukturę krystaliczną, skład chemiczny i morfologię po testach katalitycznych,
- potwierdzenie, że modyfikacja materiału PCN-222(Zr) metodą mokrej impregnacji z wykorzystaniem wodnego roztworu $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ prowadzi do otrzymania materiałów zawierających miedź zarówno w postaci Cu^{2+} , ale i Cu^0 lub Cu^+ , przy czym przynajmniej część wprowadzonych do PCN-222(Zr) jonów miedzi pozostaje skoordynowana w pierścieniach porfiryńowych linkerów,
- udowodnienie, że wprowadzenie miedzi do PCN-222(Zr) zwiększa jego aktywność w reakcji uwodornienia CO_2 ;
- wykazanie, że wprowadzenie tlenku ceru(IV) do PCN-222(Zr) powoduje wzrost wydajności tworzenia metanolu, co wynika z obecności wakancji tlenowych w CeO_2 , wspomagających adsorpcję CO_2 i stabilizujących węglany, które są produktem pośrednim syntezy metanolu.

Z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wskazać kilka kwestii dyskusyjnych czy problematycznych. Jestem przekonana, że Doktorantka dołożyła wszelkich starań, aby praca

była zredagowana jak najlepiej, natomiast nie ustrzegła się ona licznych błędów edytorskich oraz językowych. Dysertacja zawiera sporo niefortunnych sformułowań, które jednak nie wpływają na moją pozytywną ocenę przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej.

W trakcie lektury nasunęło mi się też kilka pytań, które pozwolę sobie zadać Doktorantce, bardziej w charakterze nawiązania dyskusji naukowej, niż zastrzeżeń.

1. Czy zaproponowane przez Doktorantkę procedury syntetyczne są odtwarzalne? Czy szkielety metalo–organiczne i kompozyty otrzymane w kolejnych syntezach będą charakteryzowały się zbliżonymi właściwościami fizykochemicznymi?
2. Czy Autorka rozważała zastosowanie w syntezie materiałów MOF modulatorów?
3. Jakie było kryterium doboru stężenia prekursorów metali użytych do modyfikacji tlenku grafenu?
4. W jaki sposób katalizatory były aktywowane pomiędzy poszczególnymi cyklami katalitycznymi?
5. Czy aktywność katalityczna kompozytów HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów jest porównywalna do aktywności innych katalizatorów prezentowanych w literaturze?
6. Jak Doktorantka ocenia możliwość rzeczywistego zastosowania zaprojektowanych katalizatorów bazujących na sieciach metalo–organicznych w praktyce przemysłowej?

Na koniec, chciałabym pokrótce podsumować dotychczasową aktywność naukową Doktorantki. Całkowity dorobek naukowy wyrażony jest w postaci 4 artykułów naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie JCR (*Molecules*, *Catalysts*) oraz 1 rozdziału w monografii pokonferencyjnej Ogólnopolskiego Zjazdu Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Na duże wyróżnienie zasługuje Jej aktywny udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych. Doktorantka wygłosiła 7 komunikatów ustnych i jest współautorką 8 prezentacji posterowych. Brała ona również udział w projekcie badawczym SONATA nr 2019/35/D/ST5/03440 pt. „Szkielety metaloorganiczne do katalitycznej konwersji CO₂” finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki. Pani mgr inż. Paulina Jagódka była laureatką Stypendium Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej za osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2019/2020.

Podsumowując, jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiony przez Panią mgr inż. Paulinę Jagódkę bardzo obszerny materiał doświadczalny wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy w dziedzinie projektowania selektywnych katalizatorów chemicznej konwersji ditlenku węgla. Zagadnienia podejmowane przez Doktorantkę są niezwykle ważne zarówno z punktu widzenia ochrony środowiska, jak i technologii wytwarzania paliw oraz wysokowartościowych chemikaliów. Sposób zaplanowania eksperymentów, wykorzystanie odpowiednich metod badawczych, wielostronna interpretacja uzyskanych wyników oraz forma ich przedstawienia dowodzą dużej dojrzałości naukowej Pani mgr inż. Pauliny Jagódki, która szczegółowo udokumentowała wyniki swojej pracy badawczej. Realizacja badań wymagała od Autorki rozprawy dużej wiedzy teoretycznej, staranności, wnikliwości oraz umiejętności praktycznych.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Stanisławy Jagódki zatytułowanej „Szkielety metalo–organiczne do katalitycznej konwersji CO₂” jednoznacznie stwierdzam, że spełnia ona wszystkie wymogi określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Przeprowadzone przez Panią mgr inż. Paulinę Jagódkę badania cechuje wyróżniający poziom naukowy. Doktorantka pełniła wiodącą rolę nie tylko w realizacji badań, ale również w opracowywaniu ich koncepcji. Biorąc pod uwagę wysoką wartość merytoryczną przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej, rzetelność i dojrzałość w formułowaniu hipotez badawczych, obszerny zakres przeprowadzonych badań, które w mojej opinii stanowią istotny wkład w rozwój prac nad projektowaniem katalizatorów heterogenicznych reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów oraz uwodornienia CO₂ do metanolu, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie pracy.

Joanna Gościanańska