

dr hab. Maria Leżańska
Główny Specjalista ds. Naukowych i Studenckich
Szkoła Główna Mikołaja Kopernika
Kolegium Astronomii i Nauk Przyrodniczych
W Toruniu
ul. Gregorkiewicza 3
e-mail: maria.lezanska@sgmk.edu.pl
tel.: +48603782440

Toruń, 10 września 2024



SZKOŁA GŁÓWNA
MIKOŁAJA KOPERNIKA

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Dymerskiej

napisanej w języku angielskim pt. „*Metal-organic networks-based materials for electrochemical water splitting*” wykonanej pod kierownictwem prof. dr. hab. inż. Ewy Mijowskiej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Doktorantka posiada duży dorobek naukowy, który stanowi 20 prac publikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, chociaż w pracy podała liczbę 16. Listę tych czasopism wraz ze współczynnikiem IF za rok publikowania przedstawiam poniżej: *Materials&Design* (8.4), *Electrochimica Acta* (6.6), *Journal of Energy Chemistry* (13.1), *ACS Omega* (4.1), *Diamond and Related Materials* (4.1), *ChemCatChem* (4.5), *Journal of Colloid and Interface Science* (9.9), *International Journal of Hydrogen Energy* (8.1, a nie '72' jak podała doktorantka), *Polish Journal of Chemical Technology* (1.1), *SSRN Electronic Journal* (n.a.), *Materials* (4.2), *ACS Applied Energy Materials* (5.4), *Journal of Alloys and Compounds* (6.2), *Nanotechnology* (3.5), *Chemosphere* (8.8), *RSC Advances* (3.9), *Chemical Engineering Journal* (15.1), *Journal of Physical Chemistry C* (3.7). Suma punktów MNiSW wynosi 1205. Indeks h=9.

Ponadto doktorantka jest współautorką 6 zgłoszeń patentowych. Swoje wyniki prezentowała również na 4 konferencjach międzynarodowych. Wygłosiła 1 komunikat i pokazała 3 postery.

Powierzona do recenzji praca obejmuje 176 stron. Treść rozprawy poprzedzają podziękowania, spis treści oraz staranny spis skrótów, zastosowanych w pracy. Następnie znajduje się rozdział 'Summary and keywords' również w języku polskim, który we właściwy sposób przedstawia najistotniejsze informacje na temat trzech strategii modyfikacji materiału ZIF-67, a następnie informacje o otrzymanych w różny sposób materiałach typu MOF zawierających związki niklu i podkreśla, które z otrzymanych katalizatorów wykazywały najwyższą aktywność w OER i HER oraz z czego to wynika.

Wspomina też o ważnym osiągnięciu - wskazaniu najbardziej aktywnych form – odpowiedzialnych za przebieg procesu i ustaleniu mechanizmów reakcji, co było możliwe dzięki zastosowaniu różnych technik badawczych w badaniach ex-situ morfologii katalizatorów i zmian składu fazowego na różnych etapach procesu elektrochemicznego zachodzącego przy określonym potencjale. W rozdziale tym znalazło się także miejsce na graficzny abstrakt, który pozwala łatwiej zrozumieć sposoby modyfikacji katalizatorów ZIF-67 przeprowadzone w ramach badań objętych rozprawą.

Część teoretyczna pracy obejmuje kolejnych 50 stron. We rozdziale zatytułowanym - *Background and motivation* podkreśla jak ogromne jest światowe zapotrzebowanie na energię, a wodór wskazuje jako potencjalnie bogate energetycznie paliwo, którego jedynym produktem spalania jest woda. We wstępie wyszczególnia różne rodzaje wodoru, którym przypisano odpowiednie kolory. Następnie w rozdziale 2.2 wnikliwie charakteryzuje sam proces rozszczepiania wody, za pomocą równań reakcji oraz opisuje szczegóły technologiczne procedury, takie jak rodzaje elektrolizerów i wyzwania im

stawiane, żeby w końcu przejść do charakterystyki stosowanych w HER i OER katalizatorów. Donosi, że wybitne działania katalityczne w HER wykazywały metale Pt, Rh, Re oraz Ir, a w procesie OER tlenki Ru, Zr i Pt.

Podkreśla potrzebę prowadzenia badań nad nowymi katalizatorami tych procesów i wskazuje realne trudności zastosowania związków chemicznych opartych na Pt w HER i tlenków Ru oraz Ir w OER. Udawadnia, że biorąc pod uwagę wysoki koszt wyżej wspomnianych katalizatorów, ich stabilność i trwałość oraz czas efektywnego działania, skomplikowaną kinetykę, wysoki nadpotencjał, a także aspekty środowiskowe związane z usuwaniem metali szlachetnych pozostałych po użytkowaniu tych katalizatorów, istnieje potrzeba poszukiwania i testowania nowych katalizatorów dla tego procesu. Wśród związków, które mogłyby pełnić rolę katalizatorów procesu wymienia: tlenki, siarczki, fosforiki, wodorotlenki, kompozyty węglowe, nanokompozyty węglowe promowane N, B, S, P. Dostrzega problemy związane z kosztami i dostępnością złóż bogatych w te związki.

Następnie podsumowuje istotne doniesienia literaturowe na temat zastosowania MOF-ów jako katalizatorów w procesach HER i OER. Opisuje szczegółowo (r.3) metody badawcze, które zastosowała do charakterystyki otrzymanych przez siebie katalizatorów: TEM, SEM, XRD, spektroskopię Ramana, XPS, SSA, AAS, ICP-OES, EPR, SQUID. Cały 4 rozdział poświęca opisowi technik elektrochemicznych i właściwości elektrochemicznych katalizatorów zastosowanych w pracy.

Pani mgr inż. Anna Dymerska w części teoretycznej wnikliwie przedstawia aktualny stan wiedzy w badanej tematyce. W całej pracy zacytowała 291 prac. Doktorantka zastosowała odpowiednie techniki badawcze, aby uzyskać wyniki, które umożliwiły osiągnięcie postawionego celu pracy. To wszystko potwierdza wysoką wiedzę teoretyczną doktorantki w badanej dyscyplinie.

W rozdziale 5 doktorantka nakreśla cele pracy, którymi są wyprodukowanie elektrokatalizatorów, aktywnych w OER i HER oraz zrozumienie mechanizmu reakcji i roli struktury MOF w tym procesie.

Począwszy od 75 str. omawia uzyskane rezultaty, a ich interpretacja prowadzi do szczegółowego podsumowania zachowania wszystkich badanych katalizatorów, ze wskazaniem optymalnego katalizatora, który mógłby zostać w przyszłości rozpowszechniony.

W rozdziale 6 opisuje otrzymywanie materiałów, które następnie przebadala elektrochemicznie w kolejnych rozdziałach pracy. Kolejny rozdział 7 to Result and Discussion. W podrozdziale 7.1 Zajmuje się materiałami ZIF-67, które wybrała do realizacji celu i modyfikowała je w procesie: a) niskotemperaturowej kalcynacji, b) impregnacji azotanem (II) niklu, c) wysokotemperaturowej karbonizacji. Spośród serii otrzymanych katalizatorów wybrała te najbardziej optymalne w oparciu o odpowiednio niskie nadpotencjały i współczynniki kierunkowe w równaniu Tafela. Właściwości elektrokatalityczne badała za pomocą następujących wielkości: ESCA oraz CPE, R1, R2, Q otrzymanych w oparciu o pomiary spektroskopii impedancyjnej. Badała stabilność katalizatorów. Dużą rolę w badaniu mechanizmu reakcji przypisuje charakterystyce powierzchni za pomocą następujących metod badawczych: TEM, XRD, XPS, niskotemperaturowej adsorpcji azotu, EPR, AAS, ICP oraz spektroskopii Ramana. Jako kluczowe dla ustalenia mechanizmu zaproponowała badanie katalizatorów ex-situ, w trakcie procesów elektrochemicznych, na różnych ich etapach. Dotyczy to zarówno OER jak i HER. Badania ex-situ powierzchni po działaniu określonego potencjału potwierdziły zmiany w strukturze materiałów zachodzące podczas procesów elektrochemicznych i okazały się niezbędne w potwierdzeniu obecności reaktywnych związków tlenu, jak M-O, M-OH, czy M-OOH, np. $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , CoOOH za pomocą XRD i spektroskopii Ramana. Za pomocą pomiarów ex-situ XPS potwierdza utlenianie podczas procesu OER Co do Co_3O_4 , w materiale CZIF-67 750. Uzyskane szczegółowe informacje pozwoliły na potwierdzenie mechanizmu reakcji LOM w procesie OER, np. dla katalizatorów ZIF-67 750 i ZIF-67 0.001Ni.

W rozdziale 7.1 charakteryzuje także materiał ZIF-67 karbonizowany w 750° C. Za pomocą metod mikroskopowych TEM, TEM potwierdziła zachowanie w morfologii dodekaedrów w przypadku katalizatorów po działaniu wysokiej temperatury oraz aglomeracji cząstek Co w klastery. Obrazowanie TEM pozwoliło na potwierdzenie tworzenia nanorurek podczas karbonizacji.

Bardzo dobrze oceniam (pomysł i wykonanie) pomiarów ex-situ XRD, Ramana i TEM materiałów ZIF-67 (OER) po działaniu na nie osobno potencjałami 1,3, 1,4, 1,5, 1,6 V (vs. RHE), żeby zidentyfikować aktywne produkty pośrednie, na różnych etapach reakcji. Przeprowadzenie takich badań wskazuje na umiejętność planowania badań i potwierdza zatem kompetencje do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Badania ex-situ za pomocą różnych technik spektroskopowych zastosowała również po działaniu potencjałami -0,3, 0,3 i 0,6 V vs. RHE podczas HER, co pozwoliło na potwierdzenie obecności na powierzchni indywiduów, pełniących ważną rolę w mechanizmie tej reakcji.

Rozdział 7.2 poświęcony jest katalizatorom opartym na materiale proszkowym MOF z niklowymi centrami metalicznymi – NiMOF. Wprowadzone w doktoracie nazewnictwo próbek MOF zawierających nikiel osadzonych na piance niklowej, nie ułatwia czytania pracy. Można by zastosować bardziej przejrzystą nomenklaturę. Oprócz wyżej wspomnianego katalizatora NiMOF przebadala materiały: piankę niklową zaimpregnowaną NiMOF (NiF/MOF), piankę NiF z nakroplonym materiałem NiMOF (NiF+NiMOF) oraz NIF zaimpregnowaną NiMOF i z nakroplonym materiałem NiMOF (NiF/MOF+NiMOF). Najbardziej optymalne katalizatory do OER: ZIF-67 200, ZIF-67 0.001Ni, ZIF-67 750C i NiF/MOF+NiMOF oraz NiF+NiMOF dla HER, wybrała na podstawie nadpotencjałów i nachylenia Tafela. Wyznaczyła dla nich ważne wielkości elektrochemiczne: ESCA, CPE, R1, R2 i stabilność. W przypadku tej grupy katalizatorów badania ex-situ, np. za pomocą XRD, spektroskopii Ramana, EPR, także przyniosły wiele informacji na temat zmian zachodzących w materiałach podczas procesów elektrochemicznych.

Najbardziej optymalne materiały w każdej grup porównuje w oparciu o następujące wielkości: nadpotencjał, nachylenie linii Tafela, opór przenoszenia ładunku, ESCA, TOF, gęstość prądu wymiany z materiałem RuO₂ stosowanym komercyjnie w OER oraz ZIF-67. Aktywność materiałów testowanych w HER porównuje ze stosowanym katalizatorem Pt/C.

Rozdział 8 pracy p. Anna Dymerska poświęca na podsumowanie każdej grupy przebadanych katalizatorów (od 8.1 do 8.4). Konsekwentnie i skrupulatnie wyjaśnia jakie aktywne formy są odpowiedzialne za przebieg procesów OER i HER. Wyjaśnia synergizm działania Co i Ni w przypadku katalizatorów ZIF-67 xNi oraz Ni pochodzącego z NiF i NiMOF w przypadku katalizatorów typu NiMOF. Podkreśla jakie właściwości fizykochemiczne materiałów powodują wzrost aktywności katalitycznej. Są to, np. zwiększona ESCA (elektrochemicznie aktywna powierzchnia), obecność eksponowanych centrów aktywnych, morfologia. Następnie w rozdziale 8.5 podsumowuje najważniejsze cechy najlepszych spośród otrzymanych przez siebie katalizatorów.

W kończącym dysertację rozdziale 9 zatytułowanym perspektywy wskazuje czynniki, które mogłyby polepszyć efektywność działania katalizatorów. Przede wszystkim podkreśla wagę optymalizacji warunków syntezy materiałów. Zwraca także uwagę na ważny aspekt uczynienia procesu ich wytwarzania bardziej zrównoważonym, np. przez nieusuwanie metali ciężkich do środowiska, zamianę toksycznych odczynników na przyjazne środowisku, otrzymywanie materiałów typu MOF z odpadów.

Doktorantka wspomina o rozszerzeniu omawianych procesów na skalę poza laboratoryjną, jako kolejną perspektywę zastosowania materiałów MOF jako katalizatorów OER i HER.

Takie ujęcie wskazuje na znajomość problemów omawianych procesów i dojrzałość formułowanych hipotez. Autorka napisała, że badania te otwierają drogę w rozwoju nowej generacji katalizatorów o efektywniejszym działaniu i w mniejszym stopniu wpływających negatywnie na środowisko, co zdecydowanie potwierdzam po przeanalizowaniu tej pracy.

Na stronach 150-162 doktorantka zamieściła spis rysunków i tabel, a następnie przedstawiła swoje osiągnięcia naukowe. Na stronach 163-176 dołączyła przegląd literatury.

Praca doktorska Pani mgr inż. Anny Dymerskiej na ogół pisana poprawnym językiem, chociaż niepozbawiona jednak drobnych usterek językowych oraz literówek. Jest też kilka kwestii, które chciałabym poddać dyskusji.

Str. 16, wiersz 26, jest 'dimrów' – powinno być 'dimerów';

Str. 17, wiersze 14-15 'dzięki swoim unikalnym płaskim, prostokątnym płatkom, zapewniającym wysoką ECSA oraz obfite miejsca aktywne, wraz z.' Zdanie nagle zostało zakończone i chciałabym się dowiedzieć jakie jest zakończenie; W spisie skrótów brak wyjaśnienia akronimu ESCA;

Str. 32, wiersze 6-7 While electrode areas are approaching 2'000 cm², the lifetime characteristics and reliability 39 OBJ ⁴²OBJ – zdanie nie zostało dokończony. Występuje przecinek – jako apostrof, czy chodzi tu o liczbę 2000?

Str. 46, wiersz 3 'Microscopy analysis involves various techniques to visualize and study materials at a microscopic level.' W tym zdaniu wprowadzającym do omówienia poszczególnych technik mikroskopowych można by wskazać konkretny wymiar liczbowy, zamiast pisać – microscopic level;

Str. 46, wiersz 21 Charakterystyka powszechnie znanej metody EDX nie jest tutaj konieczna;

Str. 46, wiersz 23 Skrót ERD nie został wyjaśniony;

Str. 48, wiersz 7 Rys. 13 A nie jest dobrym przykładem obrazującym, że mikroskopia TEM pokazuje strukturę wewnętrzną próbki. Może gdyby to zdjęcie wykonać przy większym powiększeniu, byłoby widać wewnątrz struktury;

Str. 52, wiersz 3 Po zakończeniu zdania: 'It is based on the inelastic scattering of monochromatic light by molecular vibrations.' powinno być umieszczone zdanie: 'The Raman apparatus is shown in Fig. 15.'

Str. 54, wiersz 4 Jako pierwszy powinien być opisywany rysunek 17A, a potem 17B;

Na str.74 w tytule rozdziału zamiast 'Synthesis of NiMOF and NiF/NiMOF' powinno być: 'Synthesis of NiMOF and NiF/MOF';

Str. 76, wiersz 4 The peaks at 176 and 264 cm⁻¹ are ascribed to cobalt-nitrogen vibrations. (brak odnośnika);

Str. 76, wiersz 5-6 W pracy zdanie brzmi: ' The peaks at 685, 821, and 952 1/cm represent puckering imidazole ring, organic framework¹³⁷ stretching ring, respectively.' W publikacji doktorantki w Material & Design z 2023 roku zdanie o tych samych pasmach brzmi następująco: ' Modes at 685, 821, and 952 cm-1 correspond to an imidazole ring puckering, the stretching vibration of the organic framework, and ring stretching of C=C [32], respectively. Interpretacja w pracy wydaje się być niepełna.

Str. 77, wiersz 1 Brak w literaturze odnośnika nr 139, a także treści odnośników 200 i 223 - str. 172 i 173.

Str. 77, wiersz 10 Jeśli linie rentgenogramu są przesunięte w kierunku większych kątów 2θ d-spacing zmniejsza się, jak wynika z równania Bragga – doktorantka napisała, że jest odwrotnie;

Rysunki przedstawione w pracy są wykonane bardzo starannie, lecz niektóre są zbyt małe, prawie nieczytelne, np. na str. 78 można by wstawić większe rysunki, gdyż i tak na stronie pozostaje jeszcze wiele pustego miejsca.

Str. 86, wiersz 12 'This suggest that CoO₂....' Zdanie nie zostało skończone.

Str. 88, Mechanism study Brak odnośnika do mechanizmu LOM;

Str. 87, Figure 29C, D Na wykresach przedstawiających widma Ramana została zastosowana nietypowa skala, co 120 cm⁻¹ – Dlaczego? Poza tym, doktorantka opisuje pik przy 1580 cm⁻¹, chociaż na rysunku 29C nie może być widoczny, gdyż podziałka kończy rys. na 1560 cm⁻¹. Na obu rysunkach powinna być taka sama skala. Rysunki są zbyt małe. Muszę uwierzyć, że piki przy 209 i 1624 cm⁻¹ istnieją.

Str. 92, wiersz 15 Zgodnie z cytowaną pracą 168 – LO Ni-O bond występuję przy 560 cm⁻¹, a nie przy 951 cm⁻¹, jak napisała;

Str. 93, wiersz 1, wiersze 5-6, wiersze 14-16 Wyrażenia niepoprawnie sformułowane w języku angielskim: 1- In ZIF-67 0.1Ni..., 2- ...higher concentrations of nickel salt block the pores in ZIF-67, whereas lower concentrations form discrete NP. with an amorphous structure..., 3- Moreover, the low loading of nickel compounds prevents the blocking of numerous pores within the ZIF-67 structure, unlike the samples with higher concentrations of nickel salt.

Str. 94, wiersz 5 Wyrażenia niepoprawnie sformułowane w języku angielskim: 'the lowest overpotential value at 10 mA/cm² (299 mV), even surpassing that of RuO₂ (410 mV)'.

Str. 108, wiersze 7-8 Słowa 'before and' powinny zostać usunięte;

Str. 110, Figure 42 Niewyraźny rysunek;

Str. 113, wiersz 6 Zamiast 'the highest' powinno być 'the lowest overpotential';

Str. 128, ostatni wiersz '...the eletroactivity is decreasing in the following order: NiF/MOF+NiMOF<NiF+NiMOF<NiF/MOF<RuO₂<NiF'. Biorąc pod uwagę fakt, że nadpotencjał w OER rośnie od NiF/MOF+NiMOF do NiF, porządek powinien być następujący: electroactivity is decreasing in the following order: NiF/MOF+NiMOF>NiF+NiMOF>NiF/MOF>RuO₂>NiF; analogiczna uwaga dotyczy str. 131, wiersza 6.

Pytania i zagadnienia wymagające odpowiedzi/komentarza

Na str. 16, wiersz 20 pisze Pani, że: 'katalizator ZIF-67 200 ma najbardziej zoptymalizowany rozkład porów i największą liczbę odsłoniętych miejsc aktywnych. Czy jest to jakiś charakterystyczny rozkład porów, który znalazła Pani w innych wysoce aktywnych próbkach katalizatorów o innym składzie? Czy w jakiś inny sposób potwierdziła Pani największą liczbę odsłoniętych miejsc aktywnych?'

Str. 92, wiersz 3 od dołu '...ZiF-67 0.1Ni displays an IV-type isotherm with noticeable hysteresis, due to the high concentration of Ni on the ZIF-67 surface. ' Proszę wyjaśnić jak to się dzieje.

Str. 96, wiersz 5 Zaprezentowała Pani wyliczone wielkości powierzchni ESCA i stwierdziła, że te wyniki nie doszacowują zwiększonej powierzchni dla procesu elektrochemicznego. Proszę wyjaśnić dlaczego?

Str. 99, Figure 36D Dlaczego w rentgenogramach dla próbek po LSV wykonanych przy 1,3 V i 1,5 V obecne są linie wskazujące na CoOOH i Co₃O₄, NiOOH, a w rentgenogramie próbki po LSV rejestrowanym przy 1,4 V nie?

Nadpotencjał i nachylenie wykresu Tafela to dwie najważniejsze wielkości, za pomocą których determinuje Pani przydatność katalizatorów do OER i HER. Nachylenie wykresu Tafela jest zależne od nadpotencjału i musi być mierzone w stanie stacjonarnym, którego utrzymanie jest trudne podczas pomiaru LSV. Co Pani o tym sądzi? Czy i jeśli tak to w jaki sposób można zapewnić zachowanie warunków stacjonarnych podczas LSV?

Jak skomentuje Pani fakt, że różny stopień pokrycia powierzchni katalizatora może powodować uzyskanie różnych nadpotencjałów, np. w procesie OER? Czy brała to Pani pod uwagę w swoich badaniach?

Wśród największych osiągnięć pracy należy wymienić otrzymanie:

- w wyniku karbonizacji materiałów ZIF-67 w temperaturze 750°C katalizatora i jego przebadanie, katalizatora charakteryzującego się nadpotencjałem 288 mV i nachyleniem Tafela 69 mV/dec oraz oporem przenoszenia ładunku $R_2 = 2,5 \Omega$ i najwyższy TOF, który wynosił 2,19 1/s; Materiał ten charakteryzował się przede wszystkim znacznie lepszą stabilnością w porównaniu z komercyjnie zastosowanym RuO₂. W 100-godzinnym teście stabilności prowadzonym trój etapowo przy 10, 20 i 50 mA/cm² odpowiednio w powyższych etapach dla katalizatorów CIF-67 750 i RuO₂ uzyskała spadek potencjału o 1,6 i 10,4%, 0,3 i 2,5% oraz 0,1 i 2,4%; Tak dobre wyniki mogą sugerować zastosowanie tego katalizatora na skalę przemysłową;
- materiałów typu NiMOF, które charakteryzują się niższym nadpotencjałem od RuO₂;
- wśród materiałów typu NiMOF katalizatorów, które mogłyby zastąpić komercyjnie stosowane;

Najlepszą spośród badanych próbek dla OER była NiF/MOF+NiMOF, która wykazywała nadpotencjał 186 mV i TS (Tafel Slope) 104 mV/dec. Doktorantce udało się uzyskać katalizator o szczególnie wysokiej stabilności w OER NiF+NiMOF, który mógłby być alternatywą dla komercyjnie stosowanego RuO₂.

W procesie HER to materiał NiF/MOF charakteryzował się z kolei najniższym nadpotencjałem - 210 mV i TS 69 i 272 mV/dec odpowiednio w niższym i wyższym zakresie prądowym w procesie HER. Materiał ten charakteryzował się szczególnie wysoką stabilnością, tak wysoką że materiał ten może stanowić alternatywę dla komercyjnie stosowanego katalizatora Pt/C.

Podsumowując, stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa w pełni spełnia warunki określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U. z 2023, poz. 742 ze zm.). Wnioskuje zatem do Pani Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa prof. dr hab. inż. Mirosławy El Fray Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Dymerskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami szacunku

Maria Leżańska

