



dr hab. inż. Wojciech Konicki, prof. PM

Szczecin, dn. 27.09.2024 r.

Katedra Ochrony Środowiska i Towaroznawstwa

Politechnika Morska w Szczecinie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Dymerskiej

**pt. „Materiały oparte na sieciach metaliczno-organicznych do elektrochemicznego
rozszczepiania wody”**

1. Podstawa opracowania

Podstawą opracowania recenzji jest uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 04.06.2024 r., przekazana pismem Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie Pani prof. dr. hab. inż. Mirosławy El Fray (pismo ZUT/RDIMat/15/2024) z dnia 05.06.2024 r.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Praca doktorska zrealizowana została w Katedrze Fizykochemii Nanomateriałów Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod promotorską opieką Pani prof. dr hab. Ewy Mijowskiej.

Tytuł przedstawionej do recenzji pracy został zdefiniowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca została napisana w języku angielskim i obejmuje 176 stron, zawiera 63 rysunki i 10 tabel. Praca ma układ klasyczny i składa się ze spisu treści, wykazu stosowanych skrótów i symboli, streszczenia w języku polskim i angielskim, części literaturowej przedstawiającej obecny stan wiedzy w obszarze tematycznym pracy oraz części doświadczalnej.



Kończącą część pracy zwięźsza propozycja kierunku dalszych badań w oparciu o informacje przedstawione w pracy, spis rysunków, tabel, bibliografia, informacja o dorobku naukowym Doktorantki w postaci spisu publikacji związanych z tematem rozprawy doktorskiej oraz publikacji o tematyce pobocznej, listy wniosków patentowych i informacji o uczestnictwie na konferencjach naukowych.

Struktura recenzowanej pracy jest przejrzysta, spójna i logiczna, co jest jednym z jej walorów. Praca napisana została poprawnym językiem angielskim z właściwym użyciem nomenklatury w obszarze tematycznym. Struktura graficzna pracy w postaci rysunków (zdjęcia, wykresy, widma, schematy) została przygotowana na wysokim poziomie. Wszystkie rysunki wykonano starannie, w większości w kolorze, z uwzględnieniem szczegółów graficznych oraz obecnością dodatkowych opisów, pozwalających w przystępny sposób na przekazanie informacji. Tabele są czytelne i w sposób przejrzysty prezentują zawarte w nich dane. Pod kątem edycyjnym praca została wykonana starannie, z dobrze dobraną wielkością czcionki, odstępem między wierszami, wyjustowaniem oraz podziałem tekstu na akapity.

3. Ocena części literaturowej

Część literaturowa pracy liczy 51 stron i składa się z 4 rozdziałów. W rozdziale 1 Autorka przedstawiła cel oraz motywację dla wyboru podjętego tematu badawczego, co stanowi słowo wstępne do rozprawy doktorskiej. Rozdział 2 pracy opisany jako „Wstęp”, podzielony został na 3 podrozdziały, w których zawarto informacje odnośnie wodoru (dane podstawowe, możliwość wykorzystania, otrzymywanie), przedstawiono jako reakcje połówkowe zasady rozszczepiania wody poprzez reakcję wydzielania tlenu (OER - Oxygen Evolution Reaction) oraz reakcję wydzielania wodoru (HER - Hydrogen Evolution Reaction), omówiono pod względem budowy oraz zasady działania cztery typy elektrolizerów (AEL - Alkaline Electrolysers, AEM - Anion Exchange Membrane, PEM - Proton Exchange Membrane, SOEC - Solid Oxide Electrolysers), a także przeanalizowano od strony termodynamicznej wpływ metalicznych układów katalitycznych na proces wydzielania wodoru (HER). Jednocześnie, biorąc pod uwagę obszar tematyczny pracy, Autorka przybliżyła zagadnienia z zakresu otrzymywania oraz wykorzystania szkieletowych struktur metaliczno-organicznych MOF i ich pochodnych w reakcjach HER



oraz OER.

W rozdziale 3 zaprezentowane zostały metody, które były wykorzystane w trakcie realizacji pracy do określenia charakterystyki badanych struktur metaliczno-organicznych. W tym celu wykorzystano szereg metod, w postaci transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej (TEM, SEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii Ramana, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), analizy izotermi adsorpcji-desorpcji azotu, atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS), emisyjnej atomowej spektrometrii z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-OES), elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) oraz nadprzewodzącego kwantowego urządzenia interferencyjnego (SQUID). Dodatkowo, w rozdziale 4, zamykającym część literaturową pracy Autorka przedstawiła szczegółowy opis układu pomiarowego dla badań elektrochemicznych oraz opisała szereg technik elektrochemicznych w postaci woltamperometrii liniowej (LSV), chronopotencjometrii (CP) i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), które pozwoliły na określenie właściwości elektrochemicznych badanych materiałów w postaci parametrów, takich jak: nadpotencjał η , nachylenie krzywej Tafela TS czy częstość cykli katalitycznych TOF.

Część literaturowa została przygotowana na podstawie 136 obcojęzycznych pozycji naukowych w postaci artykułów związanych tematycznie z zakresem pracy, z których ponad 50% to publikacje z ostatnich 5 lat. Można stwierdzić, że kwerenda literatury przedmiotu została przeprowadzona przez Autorkę rzetelnie z niewątpliwą znajomością tematu, co potwierdza jej dobór, który jest całkowicie uzasadniony.

Uwagi do części literaturowej obejmują:

- drobne błędy edytorskie, które w żadnym zakresie nie rzutują na warstwę merytoryczną pracy;
- opis dla tabeli 1 częściowo na stronie 32 i 33 (powinien być w całości na stronie 33);
- tytuł podrozdziału 2.2.6 na stronie 37 (powinien być na stronie 38);
- brak odniesienia dla rysunku 22 w tekście (powinien być na stronie 62);

POLITECHNIKA MORSKA W SZCZECINIE WYDZIAŁ INŻYNIERYJNO-EKONOMICZNY TRANSPORTU

- podrozdziały 2.1.3.1 – 2.1.3.4, 2.1.4.1 – 2.1.4.6, 2.2.3.1 – 2.2.3.5, 2.3.1.1 – 2.3.1.2, 2.3.2.1– 2.3.2.2 oraz 4.2.3.1 – 4.2.3.3, nie zostały ujęte w spisie treści. Jednocześnie, mając na uwadze niezbyt obszerne informacje występujące w tych podrozdziałach, w zupełności wystarczyłyby same tytuły bez numeracji, z pogrubioną czcionką lub kursywą;
- uwzględniając przedstawione informacje odnośnie badań charakterystyki otrzymanych struktur oraz ich właściwości elektrochemicznych, rozdział 3 i 4 powinien zostać umieszczony w części doświadczalnej.

Podsumowując część literaturową można stwierdzić, że Autorka przedstawiła w sposób spójny i przejrzysty informacje podstawowe związane bezpośrednio z tematyką rozprawy doktorskiej, wykazując się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu oraz dogłębną znajomością problematyki tematu. Wymienione powyżej uwagi do części literaturowej nie wpływają na pozytywną ocenę tej części pracy.

4. Ocena części doświadczalnej

Część doświadczalna pracy liczy 77 stron i składa się z 4 kolejnych rozdziałów, od 5 do 8. Informacje zawarte w części doświadczalnej zostały oparte na 151 pozycjach w postaci artykułów naukowych obcojęzycznych.

W rozdziale 5 pracy Autorka sformułował cel pracy oraz zakres wykonywanych badań. Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania, w procesach elektrochemicznych rozszczepiania wody poprzez reakcję wydzielania tlenu OER, zeolitycznej imidazolowej sieci opartej na metalicznym centrum kobaltowym MOF (ZIF-67) z modyfikacją. Modyfikacja struktury podstawowej ZIF-67 została przeprowadzona w trzech wariantach: poprzez proces obróbki termicznej (ZIF-67 xT) w zakresie niskich temperatur (150-300°C), funkcjonalizację ZIF-67 (ZIF-67 xNi) za pomocą $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0001-0,1 M) oraz poprzez karbonizację (CZIF-67 xT) w zakresie wysokich temperatur (550-850°C). Jednocześnie, w obszarze celu pracy znalazły się także badania skuteczność optymalizacji struktur MOF z niklowymi centrami metalicznymi (NiMOF) w reakcji uwalniania tlenu OER i wodoru HER. Synteza poszczególnych struktur, a także zastosowane odczynniki zostały przedstawione w rozdziale 6.

Szczegółowe wyniki badań oraz ich omówienie Autorka przedstawiła w rozdziale 7,



który został podzielony na dwa podrozdziały, dotyczące struktur ZIF-67 oraz NiMOF. W obrębie każdego podrozdziału dla poszczególnych struktur przyjęty został ramowy schemat opisu, zawierający kolejno charakterystykę właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów, wyniki badań elektrochemicznych, badania struktur ex-situ oraz przedstawienie mechanizmu OER dla struktur ZIF-67 i OER/HER dla NiMOF. Tak przyjęta jednolita struktura opisowa pozwoliła na zachowanie przejrzystości i czytelności przy formułowaniu osiągniętych wyników.

Analiza właściwości morfologicznych i strukturalnych materiałów została oparta na połączeniu metod badawczych o wysokim potencjale użycia w katalizie, w postaci transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej (TEM, SEM), spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną (EDX), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii Ramana oraz analizy izotermy adsorpcji-desorpcji azotu. Dobrane metody pozwoliły Autorce na dokonanie pełnej charakterystyki badanych struktur.

Na podstawie wykorzystanych metod obrazowania w postaci TEM i SEM stwierdzono, że grupa próbek otrzymanych w wyniku obróbki termicznej w zakresie niskich temperatur (ZIF-67 xT) wykazuje, podobnie struktura podstawowa ZIF-67, wyraźną architekturę dwunastościanu rombowego. Jednocześnie, mają zbliżoną wielkości cząstek, która mieści się w zakresie 1,1-1,7 μm . Izoterma adsorpcji-desorpcji N_2 wykazała, że próbki mają charakter struktury porowatej. Powierzchnia właściwa BET próbek mieściła się w zakresie od 1635 do 1751 m^2/g (ZIF-67 1762 m^2/g), natomiast całkowita objętość porów była w zakresie od 0,58 do 0,68 cm^3/g (ZIF-67 0,63 cm^3/g).

W przypadku próbek uzyskanych poprzez funkcjonalizację ZIF-67 solą $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ZIF-67 xNi), stwierdzono, że powierzchnia struktury podstawowej wraz ze wzrostem stężenia początkowego $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pokrywa się coraz większymi strukturami $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, przypominającymi morfologicznie kwiaty (flower-like). Natomiast przy najwyższym początkowym stężeniu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na powierzchni ZIF-67 formują się liczne nieregularne struktury $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Średnia wielkości otrzymanych cząstek ZIF-67 xNi jest w zakresie 1,1-1,6 μm . Izoterma adsorpcji-desorpcji N_2 wykazała, że próbki mają charakter struktury porowatej. Powierzchnia właściwa BET próbek mieściła się w zakresie od



359 do 2577 m²/g, natomiast całkowita objętość porów była w zakresie od 0,12 do 0,91 cm³/g.

Próbki skarbonizowane (CZIF-67 xT) do temperatury 750°C zachowały swoją pierwotną strukturę ZIF-67, natomiast przy temperaturze 850°C zachodzi transformacja do struktury sferycznej. Jednocześnie, wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji (560-850°C) zachodzi tworzenie się nanorurek węglowych. Podobnie jak w przypadku próbek ZIF-67 xT i ZIF-67 xNi izoterma adsorpcji-desorpcji N₂ wykazała, że próbki skarbonizowane mają charakter struktury porowatej. Powierzchnia właściwa BET próbek mieściła się w zakresie od 269 do 408 m²/g, natomiast całkowita objętość porów była w zakresie od 0,12 do 0,18 cm³/g.

Struktury MOF z niklowymi centrami metalicznymi, NiMOF oraz Ni/MOF (pianka niklowa NF zaimpregnowana NiMOF), posiadały struktury morfologicznie kwiatów o średnicy od 0,2 do 10,0 μm w przypadku NiMOF, oraz prostokątny kształt o wielkości od 5,0 do 20,0 μm dla Ni/MOF.

Badania właściwości elektrochemicznych otrzymanych struktur zrealizowano w układzie trójelektrodowym, w którym struktury oparte na ZIF-67 analizowano dla reakcji wydzielania tlenu (OER), natomiast struktury NiMOF dla reakcji wydzielania tlenu (OER) i wodoru (HER).

W oparciu o woltamperometrię liniową (LSV) stwierdzono, że dla struktur ZIF-67 xT najniższą wartość nadpotencjału, wynoszącą 348 mV, uzyskano dla ZIF-67 200 (obróbka termiczna w 200°C), co wskazuje na najwyższą elektroaktywność próbki w stosunku do pozostałych. Natomiast wartość nadpotencjału dla ZIF-67 oraz materiału odniesienia w postaci RuO₂ wyniosła 412 mV. Na podstawie analizy nachylenia krzywej Tafela stwierdzono, że najbardziej korzystna kinetyka procesu OER zachodzi dla ZIF-67 300, o czym świadczy najniższa wartość nachylenia równa 97 mV/dec. Wartość nachylenia krzywej Tafela dla ZIF-67 wyniosła 112 mV/dec, natomiast dla materiału odniesienia RuO₂ 163 mV/dec. W przypadku struktur ZIF-67 xNi najniższą wartość nadpotencjału, równą 299 mV, oraz najniższą wartość nachylenia krzywej Tafela, równą 94 mV/dec, uzyskano dla ZIF-67 0,001Ni. Dla struktur CZIF-67 xT najniższym nadpotencjałem, a tym samym najwyższą



elektroaktywnością w procesie OER, wykazała się próbka CZIF-67 750 (288 mV). Jednocześnie, najniższą wartość nachylenia krzywej Tafela uzyskała próbka CZIF-67 650 (67 mV/dec), wykazując tym samym bardziej sprzyjającą kinetykę w procesie OER w porównaniu do pozostałych próbek. W przypadku struktury NiMOF Autorka użyła w badaniach szereg próbek o zmiennej preparatyce, którą przedstawiła wyczerpująco w pracy. Dla procesu OER najniższą wartość nadpotencjału (186 mV) oraz najniższą wartość nachylenia krzywej Tafela (104 mV/dec), uzyskała próbka NiF/MOF+NiMOF. W procesie HER najniższą wartością nadpotencjału (210 mV), a więc najlepszą elektroaktywnością, spośród badanych próbek wykazała się próbka NiF/MOF, natomiast krzywa Tafela wskazała obecność dwóch oddzielnych obszarów opisanych liniowo. W pierwszym obszarze najniższą wartość nachylenia krzywej Tafela uzyskała próbka NiF/MOF (69 mV/dec), natomiast w drugim NiF/MOF+NiMOF (268 mV/dec).

W pracy szczegółowo i merytorycznie zostały przedstawione także pozostałe badania w zakresie charakterystyki fizykochemicznej oraz właściwości elektrochemicznych otrzymanych struktur.

Zwieńczeniem badań dla poszczególnych struktur jest przedstawienie propozycji mechanizmu OER dla ZIF-67 200, ZIF-67 0,001Ni i CZIF-67 750 oraz OER/HER dla NiF/MOF+NiMOF i NiF+NiMOF. Zaproponowane mechanizmy zostały oparte na badaniach ex-situ, w zakresie morfologii (TEM) oraz zmiany składu fazowego próbek (XRD, Raman, XPS). Pozwoliło to na określenie miejsc aktywnych, wpływu poszczególnych grup funkcyjnych oraz produktów przejściowych i końcowych w procesach OER i HER.

Finalnie dla części doświadczalnej, w rozdziale 8 pracy Autorka dokonała podsumowania w postaci wniosków końcowych z przeprowadzonych badań. Wnioski dla poszczególnych grup materiałów (ZIF-67 xT, ZIF-67 xNi, CZIF-67 xT, NiMOF) zostały przedstawione w podrozdziałach 8.1-8.4. Jednocześnie, w podrozdziale 8.5 dokonane zostało, na podstawie uzyskanych parametrów elektrochemicznych, porównanie najbardziej obiecujących struktur w zakresie procesów OER i HER. Stwierdzono, że najbardziej efektywnym katalizatorem w procesie OER jest skarbonizowana struktura podstawowa ZIF-67 w temperaturze 750°C (CZIF-67 750), natomiast w procesie HER jest NiF/MOF.

Uwagi oraz pytania do części doświadczalnej obejmują:

- podobnie jak w przypadku części literaturowej, drobne błędy edytorskie;
- podrozdziały 6.2.1.1 – 6.2.1.4, 6.2.2.2 – 6.2.2.1, 7.1.1.1 – 7.1.1.5, 7.1.2.1 – 7.1.2.6, 7.1.3.1 – 7.1.3.5, 7.2.2.1 – 7.2.2.2, nie zostały ujęte w spisie treści;
- w syntezie struktur na bazie NiMOF została użyta pianka niklowa NiF (str. 74). Czy została zakupiona w formie gotowej, czy Autorka ją otrzymała na drodze syntezy?
- tabela 2 (str. 79) powinna zostać umieszczona na stronie pionowo, co zwiększyłoby czytelność i umożliwiło dostęp do całości informacji;
- niepoprawna numeracja próbek w opisie rysunku 42D (str. 110);
- niepoprawny opis symboliczny próbek w tabeli 5 (str. 145) i w tabeli 6 (str. 147);
- jakie uzyskano współczynniki determinacji R^2 dla modelu regresji liniowej stosowanego w analizie nachylenia Tafela?;
- z jakim zjawiskiem wiąże się występowanie dwóch obszarów opisanych liniowo dla krzywych Tafela na rysunku 57B (str. 132)?;
- dlaczego nie określono wielkości powierzchni dla struktur na bazie NiMOF?;
- dlaczego powierzchnia całkowita SSA próbki pierwotnej ZIF-67 dla ZIF-67 xT oraz ZIF-67 xNi wynosi $1762 \text{ m}^2/\text{g}$, natomiast dla CZIF-67 xT jest równa $1777 \text{ m}^2/\text{g}$?

Reasumując, część doświadczalna pracy została oparta na dobrze zaplanowanej koncepcji badań z właściwym doбором odpowiednich metod badawczych. Dzięki temu Autorka otrzymała istotne i spójne wyniki pomiarowe, które zostały właściwie zinterpretowane oraz merytorycznie przeanalizowane. Szeroka gama wykorzystanych technik badawczych w pracy pozwoliła Autorce na szczegółowe zbadanie struktury i morfologii otrzymanych materiałów oraz przeprowadzenia szeregu złożonych pomiarów elektrochemicznych. Dodatkowo, na uwagę zasługuje fakt przygotowania próbek o dwóch różnych strukturach pierwotnych oraz grupy próbek, opartych na strukturach pierwotnych zmodyfikowanych zróżnicowaną preparatyką (obróbka termiczna w obszarze niskich



temperatur 150-300°C, funkcjonalizacja związkami Ni, karbonizacja 650-850°C, impregnacja, nakrapianie). Tak zróżnicowana pod względem preparatyki i struktury skala próbek wykorzystanych w badaniach znacznie wzbogaciła pracę w procesie poznawczym. Wymienione powyżej uwagi do części doświadczalnej nie wpływają na pozytywną ocenę tej części pracy.

5. Podsumowanie

Podsumowując, stwierdzam, że w mojej ocenie praca przedstawiona przez Panią mgr inż. Annę Dymerską została przygotowana w sposób staranny pod względem merytorycznym i graficznym. Praca dotyczy aktualnej i bardzo ważnej tematyki w obszarze możliwego wykorzystania struktur metaliczno-organiczych jako katalizatorów w procesie elektrochemicznego rozszczepiania wody w reakcji wydzielania wodoru HER i tlenu OER.

W pracy przeprowadzono szczegółowe badania związane z syntezą nowych metaliczno-organiczych struktur opartych na bazie kobaltu i niklu, ich modyfikacją poprzez obróbkę termiczną w zakresie niskich temperatur, funkcjonalizację i karbonizację oraz zastosowaniem w procesie elektrochemicznego rozszczepiania wody, co przyczyniło się do uzyskania cennych wyników, które stanowią istotny wkład w rozwój i rozszerzenie wiedzy w tej dziedzinie.

W pracy jasno i precyzyjnie został określony cel oraz zakres i realizacja eksperymentów. W części literaturowej Pani mgr inż. Anna Dymerska uzasadniła potrzebę podjętego tematu, oraz w sposób rzetelny przedstawiła aktualny i reprezentatywny dla podjętego problemu badawczego stan wiedzy. Część doświadczalna niniejszej pracy została zrealizowana bardzo starannie i logicznie poprzez realizację eksperymentów, ich prezentację, merytoryczną analizę i dyskusję uzyskanych wyników. Tak wnikliwe i rzeczowe przedstawienie rozprawy świadczy o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki, a ich dodatkowym potwierdzeniem jest bogaty dorobek publikacyjny w postaci 16 publikacji (współautorka) w czasopiśmie międzynarodowych ze współczynnikiem IF.



WYDZIAŁ INŻYNIERYJNO-EKONOMICZNY TRANSPORTU
KATEDRA OCHRONY ŚRODOWISKA I TOWAROZNAWSTWA
POLITECHNIKA MORSKA W SZCZECINIE
ul. H. Pobożnego 11 70-507 Szczecin
telefon (+48 91) 480 96 40
www.pm.szczecin.pl e-mail:kosit@pm.szczecin.pl



POLITECHNIKA MORSKA W SZCZECINIE WYDZIAŁ INŻYNIERYJNO-EKONOMICZNY TRANSPORTU

Na podstawie powyższej oceny pracy stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Dymerskiej pt. „Materiały oparte na sieciach metaliczno-organicznych do elektrochemicznego rozszczepiania wody” spełnia warunki stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Dymerskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę imponujący zakres pracy doktorskiej od strony badawczej, oraz znakomity dorobek publikacyjny w postaci 16 artykułów w czasopismach z listy JCR o sumarycznym $IF=106,8$ zamieszczonych w wykazie MNiSW z łączną liczbą punktów 1800, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Dymerskiej.