



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
PANA MGR INŻ. WOJCIECHA KUKUŁKI
p.t. „WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE I SORPCYJNE SKARBONIZOWANYCH
STRUKTUR TYPU METALOORGANICZNEGO I ICH KOMPOZYTÓW”
przygotowanej pod kierunkiem naukowym Promotora, Pani Prof. dr. hab. Ewy
Mijowskiej**

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pana mgr inż. Wojciecha Kukułki jest pismo Pana Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej, Pana Prof. dr hab. Rafała Rakoczego z dnia 2 lipca 2021 roku (WTiCh/A/94/2021)

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Wojciecha Kukułki stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna dotyczy syntezy ukierunkowanych na konkretne zastosowania skarbonizowanych sieci metaliczno-organicznych (CMOF-5) oraz ich modyfikacji fizyko-chemicznych z dodatkiem wielowymiarowych nanomateriałów węglowych: nanorurek węglowych, sfer węglowych i tlenku grafenu. Takie podejście wymaga bogatej wiedzy z zakresu elektrochemii i fizykochemii powierzchni, a ponadto wpisuje się w trendy najprężniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki – chemii nanomateriałów funkcjonalnych oraz interdyscyplinarnej „zielonej chemii”.

Praca napisana jest w układzie standardowym. Rozpoczyna ją Spis treści, następnie Streszczenie w języku polskim, *Abstract in English*, Część Literaturowa, Część doświadczalna, Bibliografia, Wykaz skrótów i symboli, Spis rysunków i tabel, a kończy ją Spis publikacji.

Część literaturowa pracy składająca się ze wstępu i sześciu rozdziałów (48 stron) wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu (122 pozycje). Na początku tej części pracy Doktorant zamieścił wprowadzenie, w którym opisał „struktury typu metaloorganicznego”. Mam spore wątpliwości, czy można stosować określenie „metaloorganiczne” dla związków, które w swojej budowie nie posiadają charakterystycznego wiązania metal-węgiel. I tu się kategorycznie nie zgadzę z tłumaczeniem z języka angielskiego *metal-organic frameworks*, moim zdaniem są to po prostu „sieci metaliczno-organiczne”. Doktorant uzasadnił celowość swoich badań bazujących na modyfikacji tych „będących uosobieniem piękna struktur chemicznych”



poprzez przedstawienie szerokiego spektrum ich zastosowań (co rozwinął jeszcze w podrozdziale 1.2). Następnie Pan mgr inż. Wojciech Kukułka opisał najważniejsze metody syntezy wspomnianych *MOF*ów kładąc nacisk na zalety metody elektrochemicznej. Doktorant opisał w tym rozdziale również projektowanie elementów sieci metaliczno-organicznych. Drugi rozdział dotyczy znanych pochodnych *MOF*ów i przykładów ich projektowania. W kolejnym rozdziale Autor poświęcił uwagę wykorzystaniu właściwości elektrochemicznych i sorpcyjnych sieci metaliczno-organicznych i ich karbonatów, ponadto wyjaśnia iż, Jego praca to rozwinięcie badań realizowanych w grupie uznanej w świecie naukowym Promotorki, Profesor Ewy Mijowskiej. Jeden podrozdział poświęcony jest procesowi wydzielania tlenu i wodoru oraz redukcji tlenu. Doktorant opisał strukturę przykładowych kompozytów na bazie *MOF*ów. Na koniec przedstawił metody charakterystyki sieci metaliczno-organicznych takie jak: transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia Ramana, analiza termogravimetryczna (TGA), analiza izoterm adsorpcji-desorpcji azotu, pomiar właściwości sorpcyjnych (dla ditlenku węgla, metanu i wodoru) oraz pomiar właściwości elektrochemicznych. Muszę przyznać, że jako czytelnik czuję się w pełni usatysfakcjonowana treścią eseju literaturowego napisanego jasnym i zwięzłym językiem przez Pana mgr inż. Wojciecha Kukułkę.

W części doświadczalnej Pan mgr inż. Wojciech Kukułka na początku przedstawił cel swojej pracy, następnie wymienił badane w czasie realizacji pracy doktorskiej materiały oraz w tabelach zamieścił charakterystykę stosowanych odczynników chemicznych.

W części doświadczalnej pracy (rozdziały 10-12, stanowiące 60 stron) Autor zamieścił szczegółową metodykę badań: dokładnie opisał warunki prowadzonych eksperymentów oraz przedstawił pełną charakterystykę otrzymanych związków. Uważam, że nawet najlepiej i najdokładniej opisane czynności nie zobrazują tytanicznej pracy Doktoranta w laboratorium. Pozostaje mi zatem uznać Pana mgr inż. Wojciecha Kukułkę za niezwykle doświadczonego eksperymentatora.

Doktorant zamieścił w rozdziale 10 rzetelne opisy przeprowadzonych syntez i zbadanych właściwości fizykochemicznych *MOF-5* i *CMOF-5* (porównanie kształtu, wielkości i struktury powierzchni). Na podstawie danych mikroskopowych Autor wywnioskował iż w wyniku



karbonizacji uzyskał porowaty materiał węglowy, którego właściwości adsorpcyjne przebadał w stosunku do ditlenku węgla. Okazało się, że wychwyt CO₂ przez CMOF-5 jest prawie dwa razy większy w porównaniu do MOF-5. Niezwykle istotne jest to, iż Autor porównuje osiągnięte rezultaty z wynikami innych badaczy i zazwyczaj porównanie to jest dla Niego korzystne. Te wysoce interesujące wnioski zostały opublikowane w pracy z 2019 roku w czasopiśmie naukowym *RSC Advances* i były cytowane już 13 razy (bez autocytowań).

Następnie Pan mgr inż. Wojciech Kukułka zbadał właściwości elektrochemiczne elektrody przygotowanej z CMOF-5 i poli(fluorku winylidenu) PVDF metodą nakrapiania i porównał je z właściwościami elektrody otrzymanej poprzez prasowanie tabletek. Autor opracował optymalny skład elektrody pomiarowej i uznał, iż najbardziej korzystna jest kompozycja elektrody odpowiadająca stosunkowi CMOF-5 do PVDF pomiędzy 85:15 a 75:25. Doktorant przeprowadził też badania nad recyklingiem i ponownym wykorzystaniem odpadów. Wyniki uzyskane w czasie realizacji badań opisanych w podrozdziale 10.3 opublikowano w publikacji ogłoszonej w *Nanomaterials* w 2018 roku i jak dotychczas ma ona 6 cytowań.

Wysoką jakość zadań badawczych opisanych w rozdziale 11 nad syntezą i właściwościami złożonych skarbonizowanych sieci metaliczno-organiczných oraz nanododatków węglowych docenili recenzenci prestiżowego periodyku naukowego *Electrochimica Acta*, co jest godne pochwały dla Doktoranta, oczywiście nie zapominając o wiodącej roli Promotorki. Publikacja „*Electrochemical performance of MOF-5 derived carbon nanocomposites with 1D, 2D and 3D carbon structures*” z 2019 roku ma już 12 cytowań niezależnych. Ta część pracy dotyczyła syntezy i charakterystyki nowych hybryd zawierających w swoim szkielecie różne nanomateriały węglowe: jednowymiarowe nanorurki węglowe, dwuwymiarowe arkusze tlenku grafenu i trójwymiarowe puste sfery węglowe. Autor opisał optymalizację warunków syntezy tych nanokompozytów. Obserwacje mikroskopowe pozwoliły na stwierdzenie, że nanomateriały węglowe dodane do skarbonizowanej struktury MOF-5 wpływają na właściwości elektrochemiczne i działanie bazujących na nich superkondensatorów.

Rozdział 12 Autor poświęcił funkcjonalizacji sieci metaliczno-organiczných oraz ich kompozytów przy użyciu alkoholu furfurylowego, znanego z wzbogacania struktur w węgiel porowaty oraz rozwinięcia parametrów teksturalnych. Niestety badania nie zakończyły się oczekiwanym sukcesem. Funkcjonalizacja poprawiła stabilność kompozytów, ale znacznie



obniżyła pojemność właściwą superkondensatorów, jak i nie zaobserwowano też lepszych właściwości sorpcyjnych sfunkcjonalizowanych nanokompozytów niż właściwości CMOF-5.

Otrzymane przez Doktoranta hybrydy są przykładem eleganckiego wprzęgnięcia chemii fizycznej w zrozumienie i zaprojektowanie nowych związków, ale nade wszystko ważnych i skądinąd odważnych ich modyfikacji. Uściślając, wyróżniające się osiągnięcia naukowe, to w szczególności istotne:

- 1) Otrzymanie i scharakteryzowanie nowych skarbonizowanych sieci metaliczno-organicznych i sfunkcjonalizowanych nanomateriałami węglowymi ich pochodnych;
- 2) Opracowanie nowej metody otrzymywania nowych nanokompozytów – metody nakrapiania;
- 3) Wprowadzenie do struktury sieci metaliczno-organicznej nanomateriałów węglowych 1D, 2D i 3D pozwoliło na poprawę retencji pojemności właściwej przy wyższych gęstościach prądu oraz stabilność cykliczną. Z tlenkiem grafenu w postaci płatków CMOF-5-GO uzyskano jedną z najwyższych znanych w literaturze wartości pojemności właściwej -195,4 F/g;
- 4) Otrzymanie efektywnego adsorbenta dla ditlenku węgla w postaci skarbonizowanych sieci metaliczno-organicznych CMOF-5.

Z prawdziwą satysfakcją stwierdzam, że cele postawione przez Doktoranta zostały w pełni osiągnięte. Zastosowany warsztat badawczy i sposób przedstawienia wyników dowodzi dużej biegłości doświadczalnej i znajomości nowoczesnej inżynierii chemicznej i ochrony środowiska oraz chemii materiałowej. Baza SCOPUS podaje, że jest On współautorem piętnastu publikacji z listy filadelfijskiej o łącznym IF=75 z 205 obcymi cytowaniami i indeksie Hirscha=7, są to niezwykle wysokie parametry bibliometryczne jak na etap kariery naukowej. Ten sukces zapewne bazuje na ciężkiej pracy Pana mgr inż. Wojciecha Kukułki. Mój zachwyt nad osiągnięciami Doktoranta właściwie nie powinien być dla mnie zaskoczeniem, gdyż pracę doktorską wykonywał On pod kierunkiem naukowym uznanego Autorytetu jakim jest Pani Profesor Ewa Mijowska, której imponujący dorobek naukowy i entuzjazm badawczy podziwiam od lat.

Dziękuję Radzie Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego za zaszczyt bycia recenzentem omawianej pracy.



Przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Tytule i Stopniach Naukowych, wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę moją bardzo pozytywną ocenę zamieszczoną powyżej, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie, gdyż praca doktorska Pana mgr inż. Wojciecha Kukułki wzbogaca w znaczny sposób wiedzę o projektowaniu, syntezie i modyfikowaniu strukturalnie kontrolowanych hybryd zawierających sieci metaliczno-organiczne i nanomateriały węglowe wykorzystujące nowe zrównoważone podejście do chemii środowiska.

prof. dr hab. Violetta Patroniak

Poznań, 2021.08.04