



AKADEMIA GÓRNICZO–HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW
KATEDRA TECHNOLOGII PALIW

Prof. dr hab. Monika Motak,
KIEROWNIK ZESPOŁU PROCESÓW ADSORPCYJNYCH
I KATALITYCZNYCH W ENERGETYCE I OCHRONIE ŚRODOWISKA
Dziekan Wydziału Energetyki i Paliw, AGH

Kraków, dn.6.08.2024

**Recenzja rozprawy doktorskiej
pt.: Synteza i zastosowanie nowych nanomateriałów
węglowych o kontrolowanej morfologii
Autor mgr inż. Aleksander Ejsmont**

Podstawą formalną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Pana Prof. dr hab. Macieja Kubickiego Przewodniczącego Rady Dyscypliny Chemia Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. Recenzja została opracowana zgodnie z Ustawą z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz.U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669) oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018 poz. 261).

Recenzowana rozprawa doktorska mgr. inż. Aleksandra Ejsmonta została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu w Zakładzie Technologii Chemicznej. Praca realizowana była w ramach Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych UAM. Promotorem pracy jest Pani dr hab. Joanna Gościańska, prof. UAM. Przewód doktorski prowadzony jest w dziedzinie: nauki chemiczne, w dyscyplinie: chemia.

Wybór tematu

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 21 23, fax +48 12 617 45 47
e-mail: Monika.Motak@agh.edu.pl

Przedstawiona do oceny praca doktorska poświęcona jest opracowaniu syntezy nanomateriałów węglowych powstających z kobaltowych i cynkowych struktur metalo-organicznych typu Co-MOF i Zn-MOF. W ramach pracy dokonano szerokiej charakterystyki strukturalnej, teksturalnej i morfologicznej otrzymanych nanomateriałów węglowych, a następnie zbadano ich przydatność w procesach elektrolizy wody i wydzielaniu tlenu, fotokatalitycznej produkcji wodoru oraz adsorpcji barwników. Reakcje rozkładu wody stanowią cenne źródło wodoru, który jest obecnie uważany za cenny magazyn energii. Morfologia nanomateriałów węglowych ma kluczowe znaczenie dla ich właściwości katalitycznych, chemicznych czy sorpcyjnych. Dlatego poznanie ich morfologii jest niezwykle istotne nie tylko z punktu widzenia naukowego i poznawczego ale przede wszystkim ich zastosowania w różnych procesach technologicznych. Drugim niezwykle istotnym zagadnieniem jest takie powiązanie poszczególnych kroków preparatyki z właściwościami materiałów, które pozwala na zaprojektowanie struktury, tekstury i morfologii materiałów węglowych. Pozwoli to na uzyskanie odpowiednich właściwości nanomateriałów dopasowanych do konkretnego procesu chemicznego czy fizykochemicznego.

Przedstawiona w dysertacji tematyka wpisuje się w światowe badania i znacząco poszerza wiedzę w zakresie efektywnego otrzymywania zaprojektowanych struktur nanowęglowych dedykowanych elektrochemicznemu i fotokatalitycznemu rozkładowi wody, a także do efektywnego usuwania zanieczyszczeń z fazy wodnej. W pracy zaprezentowano badania, które pozwoliły na znalezienie zależności między strukturą, teksturą i morfologią nanostruktur węglowych a sposobem ich syntezy. Pokazano także związek między ich morfologią a aktywnością fotokatalityczną i sorpcyjną.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Na recenzowaną pracę składają się cztery artykuły naukowe, opublikowane w prestiżowych czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports posiadających wysoki współczynnik wpływu IF mieszczący

się w przedziale 3,4 – 9,9. W skład pracy wchodzi także niezwykle starannie przygotowane Opracowanie uzupełniające i podsumowujące całość badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej. Wysoka, łączna wartość współczynnika wpływu prac wchodzących w skład ocenianej dysertacji wynosi 29,1. Wszystkie prezentowane publikacje są wieloautorskie, a Pan Aleksander Ejsmont występuje jako pierwszy autor.

Nie ma wątpliwości, że dorobek ten, opublikowany w wiodących czasopismach naukowych, jest bardzo dobry ilościowo i jakościowo. Rola Doktoranta w jego powstaniu zgodnie z oświadczeniem jest znacząca. We wszystkich pracach Autor wykonywał badania związane z preparatyką sieci MOF oraz materiałów węglowych, charakterystyką ich właściwości fizykochemicznych oraz ich wykorzystaniem w odpowiednich reakcjach testowych. Brał także udział w dyskusji i interpretacji wyników, przygotowywał rysunki i uczestniczył w powstawaniu manuskryptów i odpowiedzi na recenzje.

Przedstawiona do oceny dysertacja obok publikacji stanowiących jej podstawę, zawiera opracowanie, stanowiące integralną część recenzowanej pracy. Opracowanie liczy 110 stron i składa się z tabeli skrótów, streszczenia w języku polskim i angielskim, krótkiego ale niezwykle dobrze wprowadzającego wstępu, bardzo dobrze przygotowanej części literaturowej (39 stron) składającej się z dwóch rozdziałów i dwóch podrozdziałów. W pierwszym rozdziale przedstawiono syntetycznie morfologię materiałów węglowych, w drugim opisano materiały węglowe powstające w strukturach metalo-organicznych z podziałem na metody kontroli morfologii powstających materiałów węglowych oraz to, co dotyczy meritum dysertacji, doniesienia literaturowe w zakresie charakterystyki nanomateriałów węglowych powstających z kobaltowych i cynkowych sieci MOF. Następnie podano motywację do podjęcia tematu oraz bardzo dobrze nakreślono cel i zakres pracy, przedstawiono także drogę do realizacji tego celu. W kolejnym punkcie Opracowania zaprezentowano listę 4 publikacji stanowiących trzon rozprawy doktorskiej. W rozdziale dziewiątym omówiono szczegółowo badania opisane w tych publikacjach oraz podano wnioski i podsumowanie. W punkcie dziesiątym Autor opisał swój dodatkowy dorobek naukowy, realizowane granty, odbyte staże i uzyskane nagrody

i wyróżnienia. Dorobek ten jest bardzo znaczący a w przypadku tak młodego naukowca niezwykle imponujący. Należy podkreślić, że Pan mgr inż. Aleksander Ejsmont jest współautorem publikacji, poza tymi stanowiącymi pracę doktorską, o łącznym współczynniku wpływu IF równym 175,2, ponadto jest autorem i współautorem licznych rozdziałów w książkach. W kolejnym rozdziale Opracowania umieszczono bibliografię na którą składa się 345 pozycji literaturowych.

Zastosowana forma rozprawy doktorskiej jest adekwatna do jakości opublikowanego dorobku Doktoranta. Wyniki i ich opis zostały już merytorycznie zweryfikowane przez ekspertów międzynarodowych, powołanych do recenzji manuskryptów, złożonych do redakcji czasopism o wysokiej randze naukowej.

Ocena merytoryczna

Prace dotyczące optymalizacji preparatyki i właściwości katalitycznych i/lub sorpcyjnych materiałów wymagają czasu, cierpliwości, bardzo dobrego warsztatu badawczego, szerokiej wiedzy z zakresu chemii, inżynierii chemicznej, fizyki, a także wieloaspektowej analizy danych. Dodatkowo, na tak szeroko zakrojone działania, potrzebne są fundusze. Doktorant, jak pokazuje przedstawiona do oceny praca, bardzo dobrze poradził sobie z tymi wszystkimi aspektami w trakcie jej realizacji.

Celem pracy doktorskiej była synteza materiałów węglowych o kontrolowanej morfologii z wykorzystaniem kobaltowych i cynkowych sieci metalo-organicznych, charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych oraz zastosowanie w procesie elektrolizy wody, fotokatalitycznej produkcji wodoru oraz adsorpcji barwników.

W toku realizacji pracy doktorskiej wykonano szereg próbek nanokompozytów węglowych służących jako katalizatory korzystając z matryc metalo-organicznych Co-MOF, z kolei adsorbenty dla barwników przygotowano z matryc Zn-MOF. Syntezę sieci Co-MOF (Co-NTA, ZIF-67, Co-BTC) i Zn-MOF (ZIF-8, ZIF-CO3-1) prowadzono metodą solwotermalną lub strąceniową celem wykorzystania ich jako prekursorów węgla pierwiastkowego i szkieletów do otrzymania materiałów MDC. Natomiast

preparatykę materiałów węglowych o kontrolowanej morfologii prowadzono poprzez karbonizację czystych sieci MOF oraz impregnowanych alkoholem furfurylowym. Analizowano zarówno preparaty MOF jak i nanokompozyty węglowe.

Wszystkie otrzymane materiały poddano starannej charakterystyce fizykochemicznej. Takie postępowanie pozwoliło na powiązanie sposobu preparatyki z właściwościami i morfologią uzyskanych preparatów.

Na podkreślenie zasługuje bardzo dobry dobór instrumentalnych metod badawczych, który pozwolił na pełną analizę struktury, tekstury i morfologii oraz badanie właściwości elektrochemicznych, fotokatalitycznych i sorpcyjnych otrzymanych układów. Użyte metody obejmują: dyfrakcję promieni rentgenowskich (XRD) pozwalającą na określenie struktury, rozkładu materiału aktywnego (kobaltu, cynku), wielkości krystalitów, skaningową mikroskopię elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu pozwalającej na określenie właściwości teksturalnych, analizy elementarnej, spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FT-IR), spektroskopii Ramana, spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS), analizy potencjału zeta, miareczkowania Boehma i kąta zwilżania (goniometria). Taki dobór metod pozwolił na wyciągnięcie szeregu wniosków dotyczących struktury, tekstury i morfologii oraz właściwości powierzchniowych otrzymanych katalizatorów diskutowanych szeroko w dołączonych publikacjach.

Doktorant na podstawie badań określił zmiany w strukturze i właściwościach fizykochemicznych nanomateriałów węglowych poddanym różnym sposobom preparatyki. Nie łatwiejsza była analiza materiału badawczego dotyczącego reakcji testowych elektrochemicznego i fotokatalitycznego rozkładu wody oraz adsorpcji barwników z roztworów wodnych. Badano kolejno zastosowanie materiałów węglowych otrzymanych z sieci Co-MOF w procesie elektrolitycznego rozkładu wody w warunkach zasadowych, określono aktywność elektrokatalityczną w reakcji wydzielania tlenu na podstawie wartości uzyskanych nadpotencjałów. Aktywność katalityczną sieci Co-MOF i materiałów węglowych w procesie rozkładu wody przy udziale światła określono w układzie fotosensybilizowanym eozyną Y. Badania obejmowały także określenie maksymalnej ilości wyprodukowanego wodoru oraz

analizę zmian form kobaltu na powierzchni katalizatorów przed i po procesie fotokatalitycznym. Wyniki tych badań opisano w publikacjach D1 (A. Ejsmont, T. Darvishzad, G. Słowik, P. Stelmachowski, J. Goscianska "Cobalt-based MOF-derived carbon electrocatalysts with tunable architecture for enhanced oxygen evolution reaction" *Journal of Colloid and Interface Science* 2024, 653, 1326–1338. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.09.172) i D2 (A. Ejsmont, A. Lewandowska-Andralojc, J. Goscianska "From Co-MOF to Co@carbon—comparison of needle-like catalysts in photo-driven hydrogen evolution" *International Journal of Hydrogen Energy* 2024, 67, 704-714. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.04.192).

Kolejnym ważnym aspektem pracy było badanie zastosowania materiałów węglowych otrzymanych z sieci Zn-MOF w procesach adsorpcji auraminy O, zieleni brylantowej i tartrazyny poprzez określenie ich maksymalnej pojemności sorpcyjnej oraz szczegółową analizę mechanizmów adsorpcji. Te zagadnienia omówiono w publikacjach D3 (A. Ejsmont, J. Goscianska „Hydrothermal Synthesis of ZnO Superstructures with Controlled Morphology via Temperature and pH Optimization” *Materials* 2023, 16, 1–18. DOI: 10.3390/ma16041641) i D4 (A. Ejsmont, S. Dutta, A. Jankowska, S. Wuttke, J. Goscianska "Governing the porosity and morphology of zeolitic imidazolate framework-derived functional carbons toward improved adsorption of cationic dyes" *Chemistry of Materials* 2024, 36, 4468–4480. DOI: 10.1021/acs.chemmater.4c00080).

Najważniejszymi osiągnięciami opisanymi w rozprawie są:

- Skuteczny dobór metod preparatyki pozwalający na uzyskanie materiałów MDC o różnorodnym kształcie cząstek zawierających kobalt w strukturze, w tym igieł, gwiazdkowatych wielościanów, sferycznych superstruktur oraz jeżowców.
- Udowodnienie, że impregnacja alkoholem furfurylowym sieci ZIF-67 i Co-BTC, a następnie ich karbonizacja w 900°C, prowadzi do powstania agregatów cząstek oraz uzyskania węgla o bardzo hydrofobowej powierzchni.
- Określenie wpływu temperatury karbonizacji na morfologię nanomateriałów węglowych.

-
- Wykazanie, że igły węglowe stanowią aktywny i stabilny katalizator w reakcji wydzielania tlenu w procesie elektrolizy wody, dzięki dużej zawartości kobaltu pokrytego warstwą węgla grafitycznego.
 - Wykazanie, że wydłużona morfologia i porowata struktura cząstek węglowych zapewniają dostęp do kobaltowych centrów aktywnych, pozwalają na efektywny transport masy i ładunku oraz ograniczają straty energetyczne w procesie OER.
 - Wykazanie, że w przypadku zastosowania igieł węglowych w fotokatalitycznym procesie produkcji wodoru kobalt metaliczny w układzie Co/CoOx/CoNx w strukturze grafitycznej zapewnia lepszą aktywność katalityczną niż kobalt jonowy w sieci Co-MOF, dzięki czemu materiały węglowe produkowały ~2,5- i 3-krotnie więcej wodoru niż Co-NTA.
 - Udowodnienie, że wzrost temperatury hydrotermalnej syntezy ZnO z użyciem kwasu cytrynowego w zakresie 100–200°C prowadzi do aglomeracji heksagonalnych prętów do struktur kwiatopodobnych, które mogą stanowić źródło metalu dla sieci Zn-MOF.
 - Pokazanie, że karbonizacja ZnO@ZIF-8 oraz ZIF-CO3-1 w 1000°C pozwala na preparatykę węgla pozbawionych metalu, ale wzbogaconych w azot, posiadających tlenowe grupy funkcyjne na powierzchni oraz charakteryzujących się hierarchiczną strukturą porowatą.
 - Udowodnienie, że zastosowane metody syntezy pozwoliły na otrzymanie materiałów MDC o całkowicie zachowanej morfologii.
 - Pokazanie, że skuteczność usuwania barwników kationowych (auraminy O i zieleni brylantowej) z fazy ciekłej zależy bardziej od obecności materiałów węglowych o hierarchicznej porowatości niż od obecności węgla mikroporowatych.

Praca doktorska Pana Aleksandra Ejsmonta jest dobrze zaplanowana i zrealizowana. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że dyskusja wyników oraz wnioski zostały oparte na analizie obszernego materiału badawczego, co świadczy, o dobrej znajomości technik instrumentalnych oraz dużej wiedzy i umiejętnościach Doktoranta. Praca jest także bardzo dobrze zredagowana. Na 110

stronach Opracowania nie znalazłam błędów, nawet tzw. literówek. Pracę bardzo dobrze się czyta, jest napisana dobrym naukowym językiem a jednocześnie przejrzysta.

Autor ułatwiła recenzję, zamieszczając opis całości dorobku publikacyjnego wraz z informacją o uczestnictwie w projektach badawczych, związanych z realizacją tematu. Świadczy to, o zaangażowaniu Pana Aleksandra Ejsmonta w prace badawcze Zespołu, w którym temat był realizowany.

Z ciekawości naukowej proszę Doktoranta o uzupełnienie podczas obrony informacji dotyczących stabilności pracy próbek fotokatalizatorów oraz czasu ich dezaktywacji. Podobnie w procesie adsorpcji czy wyniki były powtarzalne, kiedy ewentualnie następowało tzw. przebicie złoża adsorpcyjnego.

Konkluzja recenzji

Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Aleksandra Ejsmonta przedstawia oryginalne podejście do syntezy materiałów węglowych o określonych właściwościach morfologicznych, które umożliwiają efektywne zastosowanie ich w reakcjach otrzymywania wodoru lub w procesach adsorpcji z roztworów. Uzyskane w toku realizacji pracy wyniki wykazują, niezbędne w pracach naukowych elementy nowości, czego dowodem są artykuły opublikowane w renomowanych czasopismach o łącznym wskaźniku oddziaływania Impact Factor ponad 29. Uzyskane wyniki wykazują dużą wartość poznawczą i mają potencjał aplikacyjny. Pracę oceniam bardzo wysoko zarówno pod względem merytorycznym jak i edytorskim.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Aleksandra Ejsmonta pt. „Synteza i zastosowanie nowych nanomateriałów węglowych o kontrolowanej morfologii” spełnia z nawiązką wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich i odpowiada wymogom Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. Dz.U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669 i

stawiam wniosek o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę bardzo duży dorobek Pana mgra Aleksandra Ejsmonta a przede wszystkim wartość merytoryczną pracy doktorskiej **wnioskuję do Rady Dyscypliny Wydziału Chemii UAM w Poznaniu o wyróżnienie pracy**. Szeroki zakres wykonanej pracy doświadczalnej, a także umiejętność interpretacji danych uzyskanych przy zastosowaniu różnych technik analitycznych są godne pochwały. Wskazują one na solidne kompetencje naukowe Pana mgr. inż. Aleksandra Ejsmonta, a także nowoczesne podejście do postawionego problemu badawczego. Zebrane w monotematycznym cyklu publikacji zagadnienia z zakresu otrzymywania, charakterystyki fizykochemicznej oraz zastosowania nanomateriałów węglowych na bazie struktur metalo-organicznych mają ogromne znaczenie naukowe i w końcowym efekcie mogą przyczynić się do poznania mechanizmów adsorpcji wielu toksycznych substancji zanieczyszczających atmosferę ziemską, jak również wielu procesów katalitycznych. Optymalizacja parametrów procesów wiąże się z możliwością ich przeniesienia ze skali laboratoryjnej na skalę przemysłową.

Prof. dr hab. Monika Motak