



UNIwersYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

prof. dr hab. Dariusz Matoga
Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii UJ
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. +4812-6632458, e-mail: dariusz.matoga@uj.edu.pl

Kraków, 26 lipca 2024

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr. inż. Aleksandra Ejsmonta
pt. „*Synteza i zastosowanie nowych nanomateriałów węglowych o*
***kontrolowanej morfologii*”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem Pani prof. UAM dr hab. Joanny Gościańskiej. Dotyczy ona syntezy nanostrukturalnych materiałów węglowych o kontrolowanej morfologii oraz ich zastosowania w katalitycznym rozkładzie wody i usuwaniu zanieczyszczeń z wody. Podjęty temat jest bardzo aktualny i świetnie wpisuje się w intensywnie rozwijane na świecie obszary badawcze, z wielkimi sukcesami eksplorowane również przez Promotorkę pracy. Odpowiednio zaprojektowane porowate materiały węglowe mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach do magazynowania i konwersji energii oraz w ochronie środowiska, przy czym skład i morfologia takich materiałów są kluczowe dla ich aktywności.

Rozprawa jest napisana w formie przewodnika po oryginalnych publikacjach naukowych. Rozpoczynają ją kolejno *Spis treści*, *Wykaz skrótów*, *Streszczenie* wraz z odpowiednikiem w języku angielskim (*Abstract*), po czym następuje krótki (nieco ponad jednostronicowy) ogólny *Wstęp* i dość obszerny, lecz adekwatne wprowadzenie pt. *Część literaturowa*, w którym omówiono morfologię materiałów węglowych oraz materiały węglowe otrzymywane z sieci metalo-organicznych. Następne rozdziały stanowią kolejno *Motywacja*, *Cel i zakres pracy*, *Wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej* i wreszcie kluczowe, aczkolwiek zwięzłe 20-stronicowe *Omówienie wyników opisanych w publikacjach D1-D4*. Po tym omówieniu pojawiają się końcowe rozdziały zatytułowane *Aktywność*

naukowa, czyli podsumowanie dotychczasowej działalności naukowej Kandydata, *Literatura* obejmująca 345 pozycji i *Załączniki*, w których zamieszczono teksty czterech publikacji naukowych stanowiących podstawę pracy doktorskiej, jak również oświadczenia wszystkich współautorów. Na pracę doktorską Pana Ejsmonta składają się cztery artykuły naukowe z listy *Journal Citation Reports (JCR)* opublikowane w bardzo dobrych czasopismach, tj. D1: *Journal of Colloid and Interface Science* (2024, 653, 1326; IF = 9,9), D2: *International Journal of Hydrogen Energy* (2024, 67, 704; IF = 7,2), D3: *Materials* (2023, 16, 1; IF = 3,4) oraz D4: *Chemistry of Materials* (2024, 36, 4468; IF = 8,6), przy czym w każdej z nich Doktorant jest pierwszym autorem. Ich sumaryczny współczynnik oddziaływania (*IF*) ogłoszony w 2023 roku wynosi aż 29,1, co daje wysoką średnią wartość około 7,3 na pracę. Sam fakt przyjęcia do publikacji powyższych prac, po wymagających recenzjach, w tak znamienitych czasopismach jest potwierdzeniem ich wysokiego poziomu merytorycznego. Dodatkowo, uważna analiza oświadczeń współautorów publikacji nie pozostawia wątpliwości dotyczących wiodącej roli Doktoranta w ich powstanie.

Celem głównym pracy doktorskiej mgr. inż. Aleksandra Ejsmonta była synteza materiałów węglowych o kontrolowanej morfologii z wykorzystaniem kobaltowych i cynkowych sieci metalo-organicznych (MOF), określenie ich właściwości fizykochemicznych oraz zastosowanie ich w elektro- i foto-katalitycznym rozkładzie wody, jak również w procesach adsorpcji wybranych barwników. W pierwszej publikacji (D1) Doktorant przedstawia sześć nanomateriałów węglowych o zróżnicowanej morfologii uzyskanych z trzech różnych kobaltowych sieci metalo-organicznych (Co-BTC, ZIF-67 i Co-NTA) przy opcjonalnym dodatku alkoholu furfurylowego (FA). Otrzymane materiały węglowe zostały poddane szczegółowej charakteryzacji z uwzględnieniem stopnia grafityzacji, parametrów teksturalnych, zwilżalności oraz zawartości kobaltu i grup funkcyjnych na powierzchni. Wykazano, że najbardziej aktywnymi elektrokatalizatorami w procesach OER były wygięte igły węglowe C_{Co-NTA} i $C_{Co-NTA/FA}$, które charakteryzowały się największą zawartością kobaltu na powierzchni, najniższymi nadpotencjałami wydzielania tlenu (blisko 300 mV przy gęstości prądu 10 mA/cm²), wysoką hydrofilowością i stabilnością. Obserwowana aktywność elektrokatalityczna jest porównywalna z opisywaną w literaturze dla bardziej złożonych materiałów (np. prętów $CO_3O_4@CoP$ czy kwiatów $FeNi@OCNF$). W drugim artykule (D2) wybrana sieć kobaltowa (Co-NTA) została skarbonizowana w innych warunkach niż poprzednio, co pozwoliło Doktorantowi uzyskać dwa materiały węglowe o morfologii prostych igieł. Zaobserwowano wysoką i stabilną aktywność fotokatalityczną otrzymanych igieł w procesach generowania wodoru z wody (HER) rzędu 14 mmol/g przez ok. 7 h), którą powiązano z wysoką zawartością nanocząstek kobaltu na powierzchni igieł. Wnikliwa analiza składu powierzchniowego przed i po procesach fotokatalitycznych pozwoliła Doktorantowi na zaproponowanie prawdopodobnego mechanizmu produkcji wodoru na kobaltowych centrach aktywnych.

W trzeciej publikacji (D3), która na pozór odbiega od tematu doktoratu, Doktorant opisuje optymalizację syntezy tlenku cynku, która doprowadziła go do otrzymania wielu różnych form tego związku: od izolowanych heksagonalnych prętów, poprzez kwiaty złożone z płatków w postaci heksagonalnych prętów aż po agregaty nanocząstek. Powiązanie tematyczne treści artykułu D3 z całością doktoratu staje się już oczywiste w czwartej publikacji (D4), w której Doktorant wykorzystał m.in. uprzednio otrzymany ZnO o morfologii kwiatów do syntezy właściwych substratów do karbonizacji, czyli cynkowych szkieletów MOF w postaci kompozytu ZnO@ZIF-8 oraz ZIF-CO₃-1, stanowiącej odmianę pseudopolimorficzną sieci ZIF-8. Szczegółowo zaplanowany szlak syntetyczny z odpowiednimi prekursorami MOF i precyzyjna kontrola parametrów syntezy doprowadziły pana Ejsmonta do sześciu materiałów węglowych o zróżnicowanej morfologii, w tym dwunastościanów rombów, sfer typu rdzeń-powłoka, niejednorodnych wielościanów, promienistych superstruktur, zaglomerowanych cegieł i wiatraków. Materiały te nie zawierają cynku, lecz są wzbogacone w azot i charakteryzują się hierarchiczną porowatością oraz obecnością tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni. Przeprowadzone testy usuwania wybranych barwników kationowych (auraminy O i zieleni brylantowej) z wody wykazały zwiększone pojemności sorpcyjne otrzymanych hierarchicznych materiałów węglowych (C_{ZIF-2} do C_{ZIF-6}) względem mikroporowatego materiału węglowego C_{ZIF-1}. Ich skuteczność przypisano zwiększonym parametrom teksturalnym, bogatej chemii powierzchni i odpowiedniej morfologii cząstek węglowych, które poprawiły dostępność porów.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej nasunęły mi się następujące pytania, do których proszę o ustosunkowanie się Doktoranta podczas publicznej obrony pracy doktorskiej:

(1) Jakie są główne wyzwania w syntezie materiałów węglowych o kontrolowanym składzie i morfologii?

(2) Czy istnieją sieci MOF, które lepiej nadają się do produkcji materiałów węglowych do konkretnych zastosowań, np. w omawianych procesach OER/HER czy adsorpcji zanieczyszczeń? Jakie cechy brane były pod uwagę przy wyborze kobaltowych i cynkowych prekursorów MOF wykorzystanych w pracy doktorskiej?

(3) Czy opisane procesy karbonizacji są powtarzalne, czy powstające produkty węglowe w kolejnych partiach wykazują tę samą aktywność katalityczną/sorpcyjną?

Pod względem edytorskim rozprawa została zredagowana w sposób zwięzły, spójny i przejrzysty. Autor w logiczny sposób ułożył cały materiał przedstawiony w pracy. Rozprawa zawiera liczne rysunki i tabele, co znacząco ułatwia czytelnikowi jej odbiór i zrozumienie. Oczywiście, co jest zwykle spotykane, Doktorant nie ustrzegł się drobnych pomyłek, w tym lapsusów językowych czy niezbyt trafnych tłumaczeń pojęć z języka angielskiego, takich, jak np.: *wydłużona morfologia* (wielokrotnie używane), *zdolność do emitowania fluorescencji* (str. 21), *chemia siateczkowa* (str. 24), *zeolitowa struktura imidazolowa* (wielokrotnie używane). Ponadto znalazłem kilka drobnych błędów, które z obowiązku recenzenta wymieniam: kąt pomiędzy wiązaniami Im–M–Im (w ZIF-ach) i O–Si–O (w zeolitach) podano jako ~109,5°

(str. 29), a tymczasem w tym porównaniu chodzi o kąt ok. 145° , który w zeolitach występuje między sąsiednimi tetraedrami SiO_4 (Si-O-Si); wśród produktów hydrolizy DMF nie ma mocznika, jak podano (str.77, rys.18), lecz dimetyloamina; podano również, że sieci ZIF-8 i ZIF-67 posiadają 2-metyloimidazol jako linker organiczny (np. str. 31), podczas gdy ściśle rzecz biorąc to jego zdeprotonowana forma, czyli 2-metyloimidazolan. Należy w tym miejscu jednak wyraźnie podkreślić, że wszelkie powyższe drobne uchybienia nie zmniejszają ogólnego, bardzo pozytywnego odbioru pracy doktorskiej.

Podsumowując, praca została bardzo dobrze zaplanowana i przeprowadzona a wyniki badań właściwie zinterpretowane i przedyskutowane. Główny cel, czyli otrzymanie materiałów węglowych o kontrolowanej morfologii z wykorzystaniem kobaltowych i cynkowych szkieletów metalo-organicznych, a następnie określenie ich właściwości fizykochemicznych oraz zastosowanie ich w katalitycznym rozkładzie wody lub adsorpcji wybranych barwników, został osiągnięty dla czternastu różnych układów podzielonych na trzy rodziny w zależności od stosowanego prekursora i końcowego zastosowania. Otrzymane materiały węglowe charakteryzują się dobrze zdefiniowaną morfologią cząstek o zróżnicowanym składzie powierzchniowym i stosunkowo wysoką powierzchnią właściwą. Kompleksowa charakterystyka otrzymanych materiałów została przeprowadzona przy wykorzystaniu szeregu zaawansowanych metod takich, jak mikroskopia elektronowa SEM i TEM, wolumetryczne pomiary adsorpcyjne N_2 , spektroskopia fotoelektronów XPS, dyfraktometria rentgenowska PXRD, analiza elementarna CHNS i termogravimetryczna TGA, miareczkowanie Boehma, spektroskopia FTIR i Ramana, jak również pomiary kąta zwilżania i dynamicznego rozpraszania światła DLS. Dodatkowo, dla poszczególnych grup otrzymanych materiałów przeprowadzono testy aktywności katalitycznej w reakcjach HER i OER oraz testy adsorpcji wybranych barwników z wody. Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością tematyki badawczej i stosowanych technik doświadczalnych. Tok rozumowania Autora świadczy o umiejętności interpretacji otrzymanych wyników i wyciągania właściwych wniosków. Niewątpliwie praca ta wnosi oryginalny wkład w rozwój funkcjonalnych materiałów węglowych jako użytecznych katalizatorów i adsorbentów.

Na zakończenie warto odnotować, że dorobek naukowy Pana Ejsmonta obejmuje aż osiemnaście innych publikacji w czasopiśmie z listy *JCR* i trzy rozdziały w książkach, niezwiązanych bezpośrednio z tematyką doktoratu. Ponadto wyniki badań prowadzonych przez Autora prezentowane były w formie kilkudziesięciu wystąpień ustnych lub posterowych na wielu konferencjach, w tym krajowych i międzynarodowych (szkoda jedynie, że na liście nie zaznaczono, które z nich to wystąpienia własne). Warto również dodać, że Pan Ejsmont brał udział jako wykonawca w projekcie badawczym Narodowego Centrum Nauki kierowanym przez Promotorkę i dodatkowo sam kierował dwoma wewnętrznymi grantami dla doktorantów. Ponadto otrzymał kilka nagród i stypendiów za osiągnięcia naukowe oraz odbył aż cztery staże naukowe, w tym kilkumiesięczne zagraniczne, co jest godne pochwały.

We wniosku końcowym stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana Aleksandra Ejsmonta w pełni spełnia wymogi określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. **Zwracam się zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy doktorskiej Pana Ejsmonta i przeprowadzenie dalszych etapów postępowania doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę aktualność podjętej tematyki, wysoki poziom naukowy prowadzonych badań i ich potencjał aplikacyjny, z pełnym przekonaniem wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.** Uzyskane wyniki wnoszą istotny wkład w rozwój nauk chemicznych a w szczególności w rozwój metod syntezy nowych materiałów węglowych kluczowych dla procesów katalitycznego rozkładu wody oraz usuwania z niej zanieczyszczeń. Procesy te związane są bezpośrednio z „czystą” energią oraz ochroną środowiska, czyli obszarami o dużym znaczeniu dla ludzkości. Praca doktorska zawiera wyraźne elementy nowości naukowej, które dotyczą przede wszystkim wykorzystania odpowiednich prekursorów typu MOF, co pozwoliło na uzyskanie kontroli nad morfologią otrzymywanych materiałów węglowych i przełożyło się na ich wysoką aktywność katalityczną i sorpcyjną. Doktorant wykazał się biegłą znajomością szerokiej tematyki badawczej i wielu różnorodnych technik doświadczalnych, które z powodzeniem stosował by określić budowę i właściwości otrzymywanych układów. Ponadto, niezwykle bogaty dorobek publikacyjny Doktoranta, obejmujący łącznie aż 22 artykuły z listy *Journal Citation Reports*, jest praktycznie niespotykany na tym etapie kariery naukowej i świadczy o jego wyjątkowej pracowitości i zaangażowaniu w badania naukowe. Światowy poziom prowadzonych badań i bogate portfolio Kandydata wynikają zapewne także z wysokich standardów, jakie panują w laboratorium kierowanym przez prof. Joannę Gościańską oraz jej umiejętności nawiązywania wartościowej współpracy naukowej, co łącznie bardzo pozytywnie wpłynęło na rozwój naukowy i pracę Doktoranta.