

Lublin, dn. 26.07.2022

**R E C E N Z J A**

rozprawy doktorskiej **mgr Barbary Liszki**  
procedowanej w Instytucie Chemii,  
Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach  
pod kierunkiem **prof. dr hab. inż. Jarosława Polańskiego**

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem "*Funkcjonalizacja powierzchniowa wielościennych nanorurek węglowych metalami z wykorzystaniem otrzymanych kompozytów w reakcji konwersji tlenku węgla(II) z parą wodną*" liczy 150 stron, zawiera 53 rysunki, 15 tabel i została przygotowana z uwzględnieniem 306 pozycji literaturowych. Kataliza jest jednym z niewielu zjawisk, które posiadają tak szerokie zastosowanie i mimo upływu czasu nadal intensywnie badane i poznawane. Pojawienia się słowa kataliza w pierwszej połowie XIX wieku (J.J. Berzelius, Quelques idées sur une nouvelle force agissant dans les combinaisons des corps organiques (Introducing catalysis and catalytic force, a new chemical power), *Ann. Chim. et. Phys.*, **61** (1836) 146-151) zapoczątkowało intensywne badania naukowe w tym obszarze, które trwają nieprzerwanie do chwili obecnej. Na każdym etapie rozwoju badań związanych z katalizą w umiejętny sposób były i są wykorzystywane aktualne osiągnięcia z innych obszarów wiedzy i techniki. Takim przykładem może być zaadoptowanie do charakterystyki i badań katalitycznych spektroskopii w podczerwieni w latach 40-tych ubiegłego wieku. Zwrócenie uwagi na aspekty środowiskowe dało nowy impuls do badań i wyspecjalizowanie kierunków badawczych związanych z katalizą w ochronie środowiska. Od samego początku badań związanych z katalizą rozwija się obszar badawczy związany z katalizą na metalach. Przez długi okres czasu złoto było uważane za metal nie wykazujący się aktywnością katalityczną. Sytuacja uległa zmianie pod koniec XX wieku, kiedy okazało się, że metal ten w stanie wysokiej dyspersji (nanocząstki Au 2-5 nm) wykazuje wysoką aktywność w utlenianiu CO w niskich temperaturach (M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *J. Catal.*, **115** (1989) 301-309; M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today*, **36** (1997) 153-166). Praca Pani B. Liszki w umiejętny sposób łączy w sobie osiągnięcia chemii materiałowej, nanotechnologii i katalizy do rozwiązywania problemów naukowych związanych z perspektywicznym wykorzystaniem wodoru, jako nośnika energii.



Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr Barbary Liszki wpisuje się w problematykę poszukiwania rozwiązań nowych/modyfikowanych, efektywnych układów katalitycznych do przetwarzania/usuwania CO w reakcji konwersji z parą wodną (WGS – water gas shift) i ich potencjalnym wykorzystaniu w ogniwach paliwowych.

Recenzowana praca ma układ klasyczny, to znaczy została podzielona na część literaturową i doświadczalną, przy czym należy zaznaczyć że ta ostatnia jest częścią dominującą. Prezentowane treści poprzedza wykaz skrótów i akronimów (z wyjaśnieniami), które są stosowane w tekście pracy.

Po krótkim wprowadzeniu autorka przedstawiła przesłanki zrealizowanej rozprawy doktorskiej, które uściślone zostały w celu pracy przedstawionym tuż przed częścią eksperymentalną rozprawy (str. 59).

W części literaturowej rozprawy Doktorantka omówiła trzy obszary tematyczne. Pierwszym z nich były zagadnienia związane z: budową nanorurek węglowych, metodami ich syntezy, oczyszczania, różnymi metodami modyfikacji (modyfikacje zewnętrzne i wewnętrzne), mechanizmem wzrostu oraz zastosowaniem w katalizie. Kolejny obszar omawianych zagadnień związany był z wodorem i metodami jego pozyskiwania. Ostatnim z opisywanych zagadnień była tematyka związana z konwersją tlenku węgla(II) z parą wodną. Każde z omawianych zagadnień Doktorantka opatrzyła stosownym komentarzem. Tą część pracy czyta się z dużą przyjemnością, a ewentualne informacje dodatkowe związane z problematyką poruszaną w tekście można znaleźć w cytowanej literaturze (aż 292 pozycje).

Część zasadnicza rozprawy zawiera informacje (cel pracy) związane z badaniami własnymi Doktorantki. Obejmowały one trzy główne obszary:

- opracowanie metody otrzymywania z gazu syntezowego wielościennych nanorurek węglowych z możliwością kontroli wydajności uzyskanego materiału, budowy oraz średnicy zewnętrznej w zależności od parametrów prowadzenia reakcji (temperatura, czas, przepływ reagentów, zawartość fazy aktywnej katalizatora),
- funkcjonalizacja powierzchniowa nanorurek węglowych metalami w celu uzyskania kompozytów o potencjalnym zastosowaniu w ogniwach paliwowych lub/i przemysłowych procesach katalitycznych,
- określenie aktywności katalitycznej wytworzonych kompozytów w reakcji pozyskiwania wodoru, jako czystego paliwa i nośnika energii.

Cel i zakres pracy był wyznacznikiem wszystkich badań wykonanych przez Doktorantkę. Materiał doświadczalny został przedstawiony i omówiony w sposób systematyczny. Bardzo

dokładnie zostały opisane metody preparatywne oraz stosowane metody i techniki analityczne. Dyskusja wyników nie ograniczała się jedynie tylko do własnych spostrzeżeń i wniosków, ale również została uwzględniona cytowana literatura. Poszczególne sekcje prezentowanego materiału kończą się krótkim podsumowaniem opisowym. Bogaty materiał doświadczalny oraz interpretacja prezentowanych wyników nie budzą zastrzeżeń. Elementy z przeprowadzonych badań prezentowanych w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w dwóch czasopismach z tzw. List Filadelfijskiej (**B. Liszka**, A. Krztoń, M. Pawlyta, Carbon nanomaterials from carbon monoxide using nickel and cobalt catalysts, *Acta Phys. Polonica A*, **118** (2010) 471-474, DOI: 10.12693/APhysPolA.118.471, IF=0,467; A. Łamacz, K. Matus, **B. Liszka**, J. Silvestre-Albero, M. Lafjah, T. Dintzer, I. Janowska, The impact of synthesis method of CNT supported CeZrO<sub>2</sub> and Ni-CeZrO<sub>2</sub> on catalytic activity in WGS reaction, *Catal. Today*, **301** (2018) 172-182, DOI: 10.1016/j.cattod.2017.03.035, IF=1,217), jeden artykuł w czasopiśmie bez IF, 1 rozdział w monografii, 2 prace w materiałach konferencyjnych oraz 19 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych (7 komunikatów i 12 prezentacji plakatowych).

Część eksperymentalna rozprawy zakończona jest podsumowaniem i wnioskami (str. 123-125), które przedstawione zostały w formie opisowej. Po analizie treści tej części pracy stwierdzam ścisły związek **między przedstawionym celem pracy, a wnioskami końcowymi**. Tym niemniej w czasie publicznej obrony oczekiwałbym od Doktorantki sprecyzowania trzech najważniejszych wniosków z przeprowadzonych badań, które pozostawałyby w ścisłej korelacji z wspomnianym wcześniej celem pracy. Ponadto prosiłbym o ustosunkowanie się do drugiego obszaru wymienionego w celu pracy, a mianowicie jakie są realne przesłanki wykorzystania uzyskanych wyników badań do celów komercyjnych z uwzględnieniem powiększenia skali i uwzględnienia aspektów ekonomicznych.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska nie jest wolna od pewnych uproszczeń, oraz uogólnień. Poniżej podano tylko wybrane przykłady.

- W wykazie cytowanej literatury powinni być podawani wszyscy autorzy cytowanej pracy, np.:

jest

[10] P. Gómez-López, A. Puente-Santiago, i inni, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 24, 2020, 48-55.

powinno być

[10] P. Gómez-López, A. Puente-Santiago, **A. Castro-Beltrán**, **L.A. Santos do Nascimento**, **A.M. Balu**, **R. Luque**, **C.G. Alvarado-Beltrán**, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 24 (2020) 48-55.

jest

[11] P. Ebrahimi, A. Kumar, i inni, *Emergent Materials* 3, 2020, 881-917.

powinno być

[11] P. Ebrahimi, A. Kumar, **M. Khraisheh**, *Emergent Mater.*, 3 (2020) 881-917.

jest

[12] S.S. Mao, S. Shen, i inni, *Progress in Natural Science: Materials International* 22(6), 2012, 522-534.

powinno być

[12] S.S. Mao, S. Shen, L. Guo, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **22** (2012) 522-534.

- Spis rysunków (str. 126-129) nie jest skorelowany z numeracją rysunków w tekście rozprawy. Po rysunku 47 (str. 115) pojawia się rysunek 53 (str. 117); jego opis odpowiada rysunkowi 48 z wykazu zamieszczonego na stronie 128, itd..
- Po przedstawienie celu pracy niepotrzebnie zamieszczono wykaz prac związanych z rozprawą (str. 60-61, pozycje 6 i 7 oraz 8 i 9 są powtórzeniami). Stosowne prace należało zaznaczyć w dorobku naukowym przedstawionym na str. 131-138 (niepotrzebne powtórzenie treści).

Stwierdzam, że zawarte powyżej uwagi **nie podważają mojej pozytywnej oceny rozprawy Pani mgr Barbary Liszki**. Praca została przygotowana bardzo starannie, zarówno od strony edycyjnej, jak i graficznej.

Szerokie spektrum stosowanych technik badawczych wymuszało na Doktorantce poruszanie się w różnych dziedzinach i dyscyplinach wiedzy oraz techniki. Uzupełnieniem przeprowadzonych analiz fizykochemicznych były testy o charakterze użytkowym. Wśród cytowanej literatury większość pozycji pochodzi z ostatnich dwóch dekad, zatem przedstawione są aktualne trendy w tematyce recenzowanej rozprawy.

Pani B. Liszka jest współautorką 13 publikacji naukowych (w tym 9 ze współczynnikiem IF), 1 rozdziału w monografii, 9 prac w materiałach konferencyjnych, 16 prezentacji ustnych oraz 20 prezentacji plakatowych. Jako wykonawca uczestniczyła i nadal uczestniczy w realizacji 5 projektów naukowo-badawczych. W swoim dorobku ma również odbyte szkolenia i ukończone studia podyplomowe.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr Barbary Liszki należy podkreślić wartość i znaczenie uzyskanych wyników eksperymentalnych, z możliwością ich dalszego dostosowania do rozwiązań praktycznych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Barbary Liszki zgodnie z rozporządzeniem MNiSW z dnia 3 października 2014 (*Dz. U. poz.1383*) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) **odpowiada wymogom** określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wniosuję zatem o **dopuszczenie** mgr Barbary Liszki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

