



Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Pauliny Peksy
**pt. „Właściwości fizyczne oraz mechanizmy strukturalnych
przemian fazowych metalo-mrówczanów z wybranymi kationami
amoniowymi”,**
wykonanej w Katedrze Fizyki Doświadczalnej Politechniki
Wrocławskiej

Promotor: **dr hab. inż. Adam Sieradzki**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Pauliny Peksy jest klasyczną monografią składającą się ze 120 stron maszynopisu z 69 rysunkami, 7 tabelami oraz 160 pozycjami piśmiennictwa, głównie zagranicznego, uporządkowanego zgodnie z kolejnością ich cytowania w tekście pracy.

Za cel rozprawy Autorka przyjęła zbadanie, jak zmieniają się właściwości fizyczne, temperatury i charakter przejść fazowych, jak również dynamika molekularna kationu organicznego uwięzionego w materiałach hybrydowych metalo-mrówczanowych typu MOF. Tematyka badawcza podjęta przez Doktorantkę jest bardzo ciekawa i wręcz doskonale wpisuje się w obecne trendy naukowe na świecie. Potwierdzeniem tego jest stale rosnąca liczba publikacji naukowych poświęconych metalo-organicznym związkom hybrydowym (doskonale to ilustruje rys. 1 w pracy doktorskiej). Tak duże zainteresowanie materiałami MOF jest ściśle związane z ich potencjalnym wykorzystaniem w wielu gałęziach przemysłu, między innymi w wysoko wydajnych ogniwach słonecznych, katalizie heterogenicznej, do magazynowania gazów, itd. Jako główny obiekt badań Autorka wybrała związki oparte o ligand mrówczanowy kationu metalu (cynku, miedzi, manganu), jak i kationy organiczne (dimetyloamoniowy, amonowy, dipropylenotriamoniowy). Materiały MOF były otrzymywane na drodze syntezy tzw. metodami mokrej chemii wykorzystującymi dyfuzję reagentów na granicy faz. Dodatkowo wyprodukowano również mrówczan cynku z kationem dimetyloamoniowym przy użyciu zewnętrznego pola elektrycznego ($E=52$ V/mm) oraz dokonano podstawienia atomu wodoru w jonie mrówczanowym na deuter. Wszystkie te zabiegi wraz z domieszkowaniem mrówczanu cynku kationami miedzi miały służyć lepszemu zrozumieniu zależności pomiędzy strukturą MOFa, sztywnością szkieletu metalo-mrówczanowego, dynamiką kationu organicznego, temperaturami przejść fazowych. W mojej ocenie, otrzymano szereg wartościowych wyników, które zresztą opublikowane zostały w bardzo dobrych, renomowanych czasopismach, takich jak Journal of Physical Chemistry C czy Dalton Transactions.

Rezultaty, które szczególnie zwróciły moją uwagę, dotyczą związku, w którym jon mrówczanowy został poddany deuterowaniu oraz MOFa syntezywanego w polu elektrycznym. Są to



innowacyjne i niestandardowe podejścia do problemu badawczego. Wartym podkreślenia jest, iż o ile bariera aktywacji dla ruchów reorientacyjnych kationu dimetyloamoniowego pozostała praktycznie niezmienną, o tyle czasy relaksacji były wyraźnie krótsze niż w przypadku próbki nie deuterowanej. Ponadto pomiary kalorymetryczne wyraźnie wykazały, iż temperatura przejścia fazowego I rodzaju jest przesunięta o kilka K w stronę wyższych temperatur w próbce zdeuterowanej. Jest to ciekawe, biorąc pod uwagę, że zazwyczaj efekty izotopowe nie dają aż tak dużych efektów w temperaturach przejść fazowych, chyba że mamy do czynienia ze zmianą komórki elementarnej, co raczej nie miało tu miejsca. Nadmienię też, że pomiary dielektryczne wykonane dla próbki syntezowanej w polu elektrycznym, pozwoliły Doktorantce uwidocznić skomplikowaną dynamikę molekularną kationu dimetyloamoniowego zarówno w fazie wysokotemperaturowej, przejściowej, jak i niskotemperaturowej. Wskazały one obecność na zarejestrowanych widmach kilku procesów relaksacyjnych, jednak ich natura molekularna nie została wystarczająco wyjaśniona (przedstawiona w pracy doktorskiej argumentacja nie do końca mnie przekonuje). Z pewnością dla lepszego zrozumienia tego problemu konieczne byłyby badania dielektryczne wykonane dla dimetyloaminy, dipropylenotriaminy nieuwięzionej w MOFie. W mojej ocenie mogłoby to ułatwić interpretację widm dielektrycznych.

Chciałbym również zwrócić uwagę, iż przedstawiona dysertacja doktorska jest pracą multidyscyplinarną, obejmującą zagadnienia chemii, inżynierii materiałowej i fizyki. Co ważne, wątek chemiczny i materiałowy zawiera się w syntezie metodami mokrej chemii materiałów MOF oraz dalsze ich modyfikowanie/domieszkowanie kationami Cu^{2+} , deuterowanie anionu mrówczanowego, synteza w polu elektrycznym. Wątek fizyczny obejmuje z kolei badania z wykorzystaniem szeregu metod eksperymentalnych, takich jak skaningowa kalorymetria różnicowa, spektroskopia w podczerwieni, Ramana czy też szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna. Multidyscyplinarne podejście Doktorantki pozwoliło jej scharakteryzować otrzymane materiały, jak i wykazać wpływ domieszki Cu^{2+} , kationu organicznego, deuterowania, na przejścia fazowe, dynamikę molekularną w fazie wysoko- i niskotemperaturowej.

W układzie recenzowanej pracy wyróżnić można wstęp obejmujący osiem rozdziałów, w których Autorka przybliżyła cel pracy (I), omawia zagadnienia związane z nomenklaturą związków metalo-organicznych, jak również ich budowę (II,III). Kolejne dwa rozdziały (IV,V) poświęcone są przemianom fazowym w MOF-ach. Dalej przedstawione są podstawy teoretyczne relaksacji dielektrycznej oraz krystalografii (VI,VII). W rozdziałach VIII i IX Doktorantka opisuje procedurę syntezy związków wybranych do badań, jak również pokrótce charakteryzuje zastosowane metody eksperymentalne. Następnie omówione są uzyskane przez nią wyniki (X) oraz najważniejsze wnioski, jakie na ich podstawie można było wysunąć (XI). Praca doktorska kończy się krótkim podsumowaniem (XII), po którym jest spis piśmiennictwa (XIII) oraz załączniki (XIV) obejmujące wykaz: publikacji, konferencji, rysunków oraz tabel.

Wstęp (rozdziały I-VIII) jest napisany przejrzysto, bardzo dobrze wprowadza w tematykę badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej. Niemniej jednak najważniejszą część pracy stanowią oryginalne wyniki, które zostały zaprezentowane i omówione w czytelny sposób. Tutaj skupię się i opiszę pokrótce zawartość tego rozdziału. W pierwszej kolejności (podrozdział 10.1), Autorka opisuje termogramy, jak również wyznacza zmianę entropii dla przejścia fazowego pierwszego rodzaju obserwowanego w $T=156\text{ K}$ lub 167 K podczas odpowiednio chłodzenia i grzania mrówczanu cynku z kationem dimetyloamoniowym. Dalej omawiane są dane dielektryczne, które wykazały obecność jednego procesu relaksacyjnego w tym układzie. Analiza temperaturowej zależności czasów relaksacji pozwoliła wyznaczyć energię aktywacji $E_a=0,28\text{ eV}$ dla ruchów reorientacyjnych odpowiedzialnych za tenże proces. Dodatkowe pomiary w podczerwieni wykazały również, iż kation dimetyloamoniowy tworzy wiązanie wodorowe o średniej mocy. W kolejnych podrozdziałach (10.2-10.3) Doktorantka skupiła się na zbadaniu wpływu domieszkowania jonami Cu^{2+} oraz deuterowania anionu



mrówczanowego na zmianę temperatury przejścia fazowego pierwszego rodzaju, dynamikę molekularną, energię aktywacji reorientacji kationu dimetyloamoniowego, jak również sztywność szkieletu metalo-mrówczanowego. Stwierdzono, iż wiązania wodorowe z udziałem deuteru są silniejsze niż te tworzone przez wodór. W dalszej kolejności (10.4) omawiane są wyniki otrzymane dla mrówczanu cynku z kationem dimetyloamoniowym otrzymanym w zewnętrznym polu elektrycznym. O ile zmierzone termogramy nie wykazały żadnej fluktuacji w temperaturze, w której zachodzi przemiana fazowa pierwszego rodzaju o tyle dane dielektryczne ujawniły istnienie wielu procesów relaksacyjnych zarówno w fazie wysokotemperaturowej, w regionie przejściowym, jak również w fazie niskotemperaturowej. Było to zaskakujące biorąc pod uwagę, iż w literaturze twierdzono, że poniżej 160 K reorientacja kationu organicznego powinna być całkowicie zamrożona. Niestety nie udało się Doktorantce zidentyfikować, jakie ruchy reorientacyjne są odpowiedzialne za pochodzenie dodatkowych relaksacji na zarejestrowanych widmach. Na usprawiedliwienie trzeba dodać, iż jest to z pewnością bardzo trudne zagadnienie. W dwóch ostatnich podrozdziałach (10.5-10.6) zaprezentowane są z kolei dane zmierzone dla mrówczanu miedzi z kationem amoniowym, jak również mrówczanu manganu z kationem dipropylenotriamoniowym. Szczegółowo omówiono przemiany fazowe na podstawie otrzymanych termogramów, jak również dynamikę molekularną wewnątrzcząsteczkową (pomiarzy Ramanowskie), jak i międzycząsteczkową (pomiarzy z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej). Dla pierwszego związku zidentyfikowano przejście fazowe pierwszego rodzaju w temperaturze $T=355$ K oraz drugiego rodzaju w $T=220$ K (przemiana izostrukuralna). Co ciekawe, niespodziewanie temperaturowa zależność czasów relaksacji w tym MOFie wykazała nieArrheniusowski charakter, dlatego Autorka opisała te dane wykorzystując model VRH. Warto jeszcze nadmienić, iż termogramy uzyskane dla mrówczanu manganu z kationem dipropylenotriamoniowym wykazały obecność przejścia fazowego w $T=337$ K (chłodzenie) oraz $T=347$ K (grzanie). Z kolei analiza strat dielektrycznych wskazała na istnienie jednego procesu relaksacyjnego, dla którego wyznaczona bariera aktywacji była bardzo podobna do tej otrzymanej dla pozostałych przebadanych w pracy doktorskiej kationów organicznych. Stąd wysnuto wniosek, iż reorientacja jednej protonowanej grupa aminowej jest odpowiedzialna za pochodzenie tego modu.

Na koniec Doktorantka podsumowała w 6 punktach rezultaty swoich badań nad hybrydowymi materiałami metalo-organicznymi, wyciągając najważniejsze wnioski płynące z przeprowadzonych eksperymentów.

Reasumując, wyniki zaprezentowane w recenzowanej pracy doktorskiej są interesujące i wnoszą istotny wkład do obecnego stanu wiedzy na temat związków hybrydowych, zrozumienia natury molekularnej procesów dla nich obserwowanych i ich roli w przejściach fazowych. Bardzo ciekawym wątkiem są pomiary wykonane na deuterowanym MOFie. Ta metodologia pozwala śledzić wpływ najmniejszej z możliwych modyfikacji strukturalnych na przejście fazowe, jak również mobilność kationu dimetylamoniowego. Ponadto umożliwia wykazanie wpływu wiązań wodorowych na zachowanie układu, ewentualne usztywnienia szkieletu metalo-mrówczanowego. Należy jeszcze raz podkreślić, iż omówione przez Autorkę wyniki stały się przedmiotem publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, takich jak: *Journal of Physical Chemistry C*, *Dalton Transactions*, *Materials*, stanowiących uznane periodyki w świecie naukowym. Co więcej, były również prezentowane na polskich i zagranicznych konferencjach naukowych.

Z obowiązku recenzenta, chciałbym opisać wątpliwości, które nasunęły mi się podczas lektury pracy doktorskiej, jak również zasugerować pewne eksperymenty/analizy celem wyjaśnienia niektórych z obserwowanych zjawisk/ zachowań.



- 1) Sugerowałbym wykonanie pomiarów referencyjnych dla dimetyloaminy, dipropylenotriaminy celem porównania ich odpowiedzi dielektrycznej do tej uzyskanej dla kationów umieszczonych w materiałach hybrydowych. W mojej ocenie to znacznie ułatwiłoby interpretację otrzymanych danych eksperymentalnych.
- 2) W pracy doktorskiej opisywane są niekomercyjne materiały hybrydowe syntezowane w laboratorium. W takim przypadku oczekiwałbym rozdziału/podrozdziału, w którym opisano, w jaki sposób, w oparciu chociażby o elementarną analizę, wykazano/określono stopień czystości otrzymanych związków. Jaki wpływ mają ewentualne zanieczyszczenia na uzyskane wyniki?
- 3) W równaniu 32 ϵ_0 to nie jest stała dielektryczna, a przenikalność elektryczna próżni. Poza tym Autorka nie zdefiniowała σ_0 , jest to zapewne symbol przewodnictwa stałoprądowego.
- 4) Jak wyznaczano częstości charakterystycznych pasm z pomiarów Ramana lub w podczerwieni? Jakie były błędy w wyznaczeniu tych częstości?
- 5) Doktorantka pisze, iż różnice w częstościach pasm ν_{NH_2} i δ_{NH_2} są znaczące w temperaturze przemiany fazowej dla próbki zdeuterowanej i oryginalnej, co świadczy o silniejszym wiązaniu wodorowym dla zdeuterowanego MOFa. W mojej ocenie jest to za daleko idący wniosek, jako że różnice w częstościach tych pasm oscylują wokół $1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$.
- 6) W równaniu 21, k to nie jest stała szybkości reakcji, tylko stała Boltzmanna.
- 7) Równanie 34 jest niepoprawne, we wzorze pojawia się symbol N , którego użycie nie jest uzasadnione.
- 8) Stwierdzenie „Prawo VFT może być stosowane do dielektryków, w których może potwierdzać właściwości szkliste poprzez wyznaczenie temperatury zamrażania obszarów polarnych” nie jest do końca poprawne. Zachowanie eksponencjalne czasów relaksacji jest bardzo często utożsamiane ze wzrostem kooperatywności molekul w miarę zbliżania się do temperatury zaszklania.
- 9) W równaniu 29 – symbol Z^* określono jako złożona impedancja. Nie jest to poprawne. Autorka miała pewnie na myśli zespoloną impedancję.
- 10) Na stronie 62 Doktorantka pisze: „Dla związku DMAZn zależność wykazuje wyraźne liniowe zachowanie zgodne z prawem Arrheniusa, dla którego równanie można zapisać również w postaci: $k=Ae^{-Ea/RT}$, gdzie k jest stałą szybkości reakcji układu, A to czynnik przedwykładniczy, od którego zależy szybkość procesu, Ea to energia aktywacji, R to uniwersalna stała gazowa, natomiast T to temperatura”. Otóż we wzorze zamiast k powinno być τ z racji tego, że w pracy doktorskiej analizowano zachowanie czasów relaksacji, a nie stałe szybkości reakcji.
- 11) Na stronie 62 Autorka pisze: „Maksymalne współrzędne tych widm pozwoliły określić czas relaksacji, czyli czas powrotu układu do stanu równowagi”. Zdanie to jest niepoprawne
- 12) Doktorantka stosuje równanie Arrheniusa w jego klasycznej formie, gdzie we wzorze pojawia się stała gazowa R , która ma jednostką $\text{J/mol}\cdot\text{K}$, natomiast wszędzie podaje wyliczoną energię aktywacji w eV. Jest to bardzo dziwne, ponieważ powinna uzyskać energię aktywacji w J/mol . Jeżeli chce uzyskać barierę aktywacji w eV, we wzorze powinna znaleźć się stała Boltzmanna, k . Samo podanie energii aktywacji w eV nie jest błędem, ale ta jednostka nie wynika z zastosowanego wzoru.
- 13) Autorka mierzyła związek deuterowany, natomiast nie pisze nic o tym, jak go otrzymała, jak oceniała stopień podstawienia deuterem, jaka była stabilność dueterowanego związku? Czy zawartość deuteru była sprawdzana po pomiarach, jeśli tak, to w jaki sposób?
- 14) W pracy doktorskiej zasugerowano usztywnienie szkieletu mrówczano-metalowego ze względu na silniejsze wiązania wodorowe w deuterowanym związku. Niestety po analizie częstości pasm nie widać tego efektu. Częstości drgań ν_{NH_2} i δ_{NH_2} pozostają praktycznie niezmiennie (w ramach



- niepewności pomiarowej) w deuterowanym związku. Stąd pytanie, na jakiej podstawie oszacowano, że wiązania wodorowe są silniejsze w DMAZnD?
- 15) Niepoprawny jest opis osi y na wykresach przedstawiających zależności czasów relaksacji od odwrotności temperatury. Zapis użyty przez Doktorantkę sugeruje, że wartość po zlogarytmowaniu ma jednostkę, co nie jest prawdą.
 - 16) Opis równania 34 „ $\Delta\epsilon_k$, τ_k , α_k , i β_k to odpowiednio wytrzymałość dielektryczna, czas relaksacji, symetryczne widmo strat dielektrycznych oraz asymetryczny pik strat dielektrycznych” jest niepoprawny. Pierwszy parametr w literaturze polskiej opisuje się jako inkrement dielektryczny lub siła dielektryczna. Opis parametrów kształtu procesu relaksacyjnego jest również niepoprawny.
 - 17) Niewłaściwy jest także opis równania 36: ϵ_∞ na pewno nie jest stałą dielektryczną. Jest to przenikalność elektryczna mierzona dla bardzo wysokich częstotliwości. Ponownie Doktorantka opisuje $\Delta\epsilon$ jako wytrzymałość dielektryczną, co nie jest poprawne.
 - 18) Strona 76: używanie nazewnictwa prążki do opisu pasm Ramanowskich jest niepoprawne.
 - 19) Na stronie 89 Doktorantka pisze, że osłabienie lub wzmocnienie wiązań wodorowych można zauważyć za pomocą spektroskopii dielektrycznej. To stwierdzenie jest niezgodne z prawdą. Analizując dane dielektryczne można pośrednio wyciągać wnioski na temat wiązań wodorowych. Niemniej jednak, metodą dedykowaną do badania siły wiązań wodorowych jest spektroskopia w podczerwieni.
 - 20) Na stronie 42 Autorka pisze, iż narastanie polaryzacji pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego wiąże się z relaksacją dielektryczną przewodnictwa elektrycznego. Zdanie to jest nieprawdziwe i wprowadza w błąd.
 - 21) Doktorantka mierzyła próbki, które są heterogeniczne z natury (materiały hybrydowe), które mają dodatkowo wolne przestrzenie wypełnione powietrzem. W takim przypadku na widmach dielektrycznych powinno się obserwować dodatkowy proces, tzw. relaksację Maxwell-Wagnera. Czy Doktorantka zidentyfikowała ten proces na widmach dielektrycznych?

Na koniec, kompletując ocenę rozprawy, chciałem zwrócić Autorce uwagę na szereg uchybień dotyczących strony redakcyjnej, jak również wskazać na niezręczne lub błędne sformułowania, które pojawiają się w tekście pracy. Jest ich trochę, chociaż trzeba przyznać, iż praca napisana jest starannie i dobrą polszczyzną. Poniżej wymienię tylko niektóre z nich.

- Na stronie 101 napisano: „reorientacji pojedynczej końcowej grupy NH^{3+} ”, co jest niewątpliwie pomyłką, bo z pewnością chodziło o kation NH_3^+ .
- Na stronie 14 napisano: „w związkach metalo-mrówczanowych nie ma bezpośredniego wpływu między liczbą protonów w kationie organicznym, a energią aktywacji”. Z pewnością zamiast „wpływu” powinno być „związku”.
- Na stronie 29 napisano: „Zależność temperatury $\phi(T, \eta)$ jest zawarta”. Zapewne chodziło o zależność temperaturową.
- Na stronie 62 napisano: „Maksymalne współrzędne tych widm pozwoliły określić czas relaksacji, czyli czas powrotu układu do stanu równowagi”. Jest to zdanie niepoprawne. Nie wiadomo, o jakie maksymalne współrzędne widm Autorce chodziło.
- Bardzo często w tekście pracy pojawia się wyrażenie „wykonano eksperyment szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej”, przykładowo na stronie 69. Jest ono niepoprawne. Co najwyżej można napisać, iż wykonano pomiary z wykorzystaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej.
- Na stronie 74 napisano: „oddziaływania atomu wodoru z atomem węgla w ligandzie”. Powinno być z atomem węgla.



- Strona 78, zdanie „Dodatkowo obecny kształt dzwonu widm ϵ'''' jest niepoprawne.
- Strona 84, zdanie „Analiza krzywych zespolonej przenikalności dielektrycznej”jest niepoprawne. Powinno być analiza krzywych dyspersji bądź strat dielektrycznych.

Pragnę podkreślić, iż pomimo szeregu wyszczególnionych powyżej uwag merytorycznych i redakcyjnych, przedłożoną mi do recenzji pracę doktorską oceniam pozytywnie. Stwierdzam, iż spełnia ona wymogi formalne i merytoryczne stawiane w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (z dn. 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami). Na tej podstawie wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie niniejszej rozprawy i dopuszczenie mgr Pauliny Peksy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Henryk Janicki