



PODPIS ZAUFANY

JACEK
GRAMS

15.07.2024 15:06:05 [GMT+2]

Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym**Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ**

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 15 lipca 2024 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Adriana Walkowiaka pt.: „Katalizatory złotowe, żelazowe i złotowo-niobowo-żelazowe w procesach utleniania wybranych związków organicznych”

Promotor: prof. dr hab. Maria Ziólek

**Promotor pomocniczy: dr hab. Łukasz Wolski, prof. UAM
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska dotyczy opracowania wydajnych metod utleniania związków organicznych, które z jednej strony mogą być wykorzystane w procesach oczyszczania wód i ścieków, a z drugiej służyć do produkcji wartościowych substancji w oparciu o stosunkowo tanie i przyjazne dla otoczenia utleniacze. Jej tematyka jest aktualna i bardzo dobrze wpisuje się w ogólnoswiatowe trendy badawcze związane z rozwojem zielonej chemii i zmniejszeniem presji człowieka na środowisko. Została ona wykonana w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, który posiada bardzo bogate doświadczenie w badaniach nośnikowych katalizatorów heterogenicznych.

Głównym celem ocenianej pracy była synteza i charakterystyka nowych katalizatorów złotych lub żelazowych osadzonych na mezoporowatej krzemionce SBA-15 lub zeolitach: trójwymiarowym mikroporowatym zeolicie Beta i dwuwymiarowym zeolicie warstwowym typu MCM-36, a także katalizatorów złotych na osnowie mieszanego tlenku żelazowo-

niobowego. Aktywność katalityczną wytworzonych materiałów Doktorant przetestował w reakcjach utleniania metanolu w fazie gazowej, degradacji cyprofloksacyny w fazie ciekłej oraz w procesach selektywnego utleniania glukozy prowadzonych z wykorzystaniem nadtlenu wodoru lub tlenu. Ich właściwości fizykochemiczne zostały określone z wykorzystaniem szerokiej grupy zaawansowanych technik analitycznych.

Rozprawa doktorska Pana mgra Adriana Walkowiaka składa się z dwóch części. W pierwszej z nich Autor zamieścił krótkie wprowadzenie dotyczące roli poszczególnych składników katalizatorów heterogenicznych oraz procesów selektywnego utleniania związków organicznych. Przedstawił cel pracy, hipotezy badawcze, a także spis osiągnięć naukowych. Omówił syntezę katalizatorów, a także wyniki badań uzyskane w ramach realizacji pracy doktorskiej. Druga część zawiera zbiór artykułów naukowych stanowiących podstawę do ubiegania się o przyznanie stopnia doktora wraz z załączonymi oświadczeniami współautorów. Cykl załączonych przez Doktoranta publikacji składa się z 5 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR, takich jak: *Molecules* (IF=4,6), *Catalysis Today* (5,3), *Materials* (IF=3,4), *RSC Advances* (IF=3,9) i *Journal of Catalysis* (IF=7,3). W czterech z nich Pan mgr Adrian Walkowiak był pierwszym autorem, a w jednym został wymieniony na drugim miejscu. Zgodnie z załączonymi oświadczeniami współautorów odgrywał główną rolę zarówno w wykonywaniu badań jak i w przygotowywaniu wymienionych publikacji do druku.

Pierwsza z ocenianych prac [P1] (*Molecules*, 2020, 25, 5781) była poświęcona określeniu wpływu metody wytwarzania katalizatorów złotych na osnowie zeolitu Beta na ich właściwości fizykochemiczne (m.in. rozmiary nanocząstek metalu, właściwości teksturalne oraz kwasowo-zasadowe). Wykonane badania pozwoliły na wytypowanie metody osadzania na drodze graftingu z użyciem organosilanu jako najbardziej korzystnej do wprowadzania złota na powierzchnię zeolitów, z uwagi na jej wysoką efektywność i możliwość uzyskania nanocząstek tego metalu o stosunkowo niewielkich rozmiarach i wąskim rozkładzie wielkości.

Drugi artykuł [P2] (*Catalysis Today*, 2021, 382, 48–60) dotyczył badań aktywności opracowanych katalizatorów złotych na osnowie zeolitu Beta w procesie utleniania glukozy przy użyciu tlenu cząsteczkowego. Testy katalityczne wykazały, że stopień konwersji glukozy w omawianej reakcji zmieniał się wraz ze zmianą średniego rozmiaru nanocząstek złota obecnych na powierzchni katalizatora. Ponadto określono wpływ modyfikatorów (Nb i Ce) na właściwości teksturalne i kwasowo-zasadowe katalizatorów złotych oraz ich aktywność, selektywność i stabilność we wspomnianym procesie.

W kolejnej publikacji [P3] (Materials, 2021, 14, 5250) Pan mgr Adrian Walkowiak przedstawił wyniki stanowiące kontynuację badań opisanych w dwóch poprzednich artykułach. Do grupy zastosowanych nośników dołączył hierarchiczny (mikro/mezoporowaty) zeolit MCM-36, a testy katalityczne utleniania glukozy poszerzył o reakcje prowadzone z wykorzystaniem nadtlenu wodoru w roli utleniacza. Wykazał, że katalizatory złotowe na osnowie zeolitu MCM-36 odznaczały się większą aktywnością w procesie utleniania glukozy (niezależnie od rodzaju użytego utleniacza) niż te na osnowie zeolitu Beta, co powiązał z większą objętością porów, większą mocą centrów kwasowych Brønsteda i wyższym cząstkowym ładunkiem ujemnym nagromadzonym na nanocząstkach metalu w tym przypadku.

W pracy [P4] (RSC Advances, 2023, 13, 8360–8373) Doktorant podjął się tematyki związanej z opracowaniem kompozytów nieorganiczno-organicznym na bazie mezoporowatej krzemionki typu SBA-15 i metaloorganicznego kompleksu – ferrocenu. Zbadał ich aktywność katalityczną w procesie degradacji cyprofloksacyny w fazie ciekłej w obecności nadtlenu wodoru (proces typu Fentona), w obecności światła widzialnego (proces fotokatalityczny) oraz przy współdziałaniu obu tych czynników (proces typu foto-Fentona). Wykazał, że kluczowym czynnikiem dla zapewnienia wysokiej aktywności i stabilności wspomnianych materiałów w procesie typu foto-Fentona był dobór odpowiedniej metody zakotwiczenia ferrocenu na powierzchni nośnika.

Badania opisane w ostatniej publikacji [P5] (Journal of Catalysis, 2024, 434, 115504) koncentrowały się głównie na określeniu roli jonów ortofosforanowych (V) w kształtowaniu właściwości katalizatorów złotych na osnowie prostych i mieszanych tlenków żelazowych i/lub niobowych oraz ich aktywności katalitycznej w reakcji utleniania metanolu w fazie gazowej. Doktorant ustalił, że wprowadzenie jonów ortofosforanowych (V) do mieszanego tlenku żelazowo-niobowego doprowadziło do zwiększenia liczby centrów kwasowych Brønsteda, zintensyfikowania mobilności elektronów oraz przyczyniło się do optymalnego rozmieszczenia nanocząstek Au na powierzchni katalizatora. Wspomniane właściwości sprzyjały uzyskaniu wysokiej aktywności takiego układu w analizowanym procesie.

Oceniając rozprawę Pana mgra Adriana Walkowiaka należy zauważyć, że dotyczy ona bardzo ważnej tematyki badawczej. Uzyskane wyniki w istotny sposób wzbogacają wiedzę w zakresie rozwoju katalizatorów heterogenicznych do procesów utleniania związków organicznych. Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w pracy zawierających elementy nowości naukowej zaliczam przede wszystkim:

- wykazanie, że metoda osadzania na drodze graftingu z użyciem organosilanu pozwala na syntezę katalizatorów złotych z wysoką wydajnością wprowadzania metalu oraz powstawanie nanocząstek Au o stosunkowo małych rozmiarach (i wąskim rozkładzie ich wielkości) niezależnie od rodzaju zastosowanego nośnika,
- udokumentowanie wpływu różnych modyfikatorów (Nb, Ce, B) na liczbę centrów kwasowych tworzonych na powierzchni nośników zeolitowych katalizatorów złotych,
- udowodnienie, że największą aktywność w reakcji utleniania glukozy w przeliczeniu na pojedyncze centrum aktywne uzyskuje się dla cząstek złota o średnich rozmiarach ok. 24 nm,
- wykazanie, że przy zbliżonych rozmiarach nanocząstek złota osadzonych na zeolitach akumulacja ładunku ujemnego na powierzchni metalu ma istotne znaczenie w osiągnięciu wysokiej aktywności katalizatora w reakcji utleniania glukozy zarówno tlenem cząsteczkowym, jak i nadtlenkiem wodoru,
- zaobserwowanie, że grupy aminowe funkcjonalizatora zeolitów są protonowane podczas procedury nanoszenia złota i w tej postaci biorą udział w chemisorpcji glukozy, przyczyniając się do zwiększenia aktywności katalitycznej w procesie utleniania tego cukru,
- wykazanie, że kompozyty nieorganiczno-organiczne bazujące na mezoporowatej krzemionce SBA-15 i metaloorganicznym kompleksie – ferrocenie – mogą być z powodzeniem zastosowane jako efektywne katalizatory w procesach typu foto-Fentona adresowanych do degradacji zanieczyszczeń wód związkami organicznymi,
- udowodnienie, że dodatek jonów ortofosforanowych (V) w trakcie syntezy mieszanego tlenku FeNbOx (jako nośnika dla złota) skutkuje zwiększeniem liczby centrów kwasowych Brønsteda, co ma znaczenie dla katalitycznych reakcji wymagających obecności nie tylko centrów redoksowych (złoto), ale też kwasowych,
- wykazanie, że spośród wielu czynników wynikających z obecności jonów ortofosforanowych (V), kluczowe znaczenie dla uzyskania wysokiej aktywności w procesie utleniania metanolu ma równomierne rozmieszczenie nanocząstek złota na powierzchni katalizatora Au/P:FeNbOx pozwalające na bliski kontakt Au z fazami FeOx, NbOx oraz fosforanu żelaza.

Analiza zbioru artykułów naukowych stanowiących podstawę do ubiegania się o przyznanie stopnia doktora Panu mgr Adrianowi Walkowiakowi wykazała, że potrafi On właściwie zaplanować eksperymenty badawcze i w rzeczowy sposób omówić uzyskane wyniki. Co godne podkreślenia część eksperymentalna pracy została wykonana w oparciu o zastosowanie bardzo szerokiej gamy nowoczesnych technik analitycznych. Komentarz do cyklu publikacji przygotowany przez Doktoranta jest napisany w bardzo interesujący sposób

i przeczytałem go z ogromną przyjemnością. Na wyróżnienie zasługuje umiejętność przeprowadzenia przez Pana mgra Adriana Walkowiaka pogłębionej dyskusji wyników, co świadczy o jego wysokiej dojrzałości naukowej. Praca jest niezwykle starannie przygotowana pod względem edytorskim, a jej niewątpliwą zaletą jest zamieszczenie zestawień obserwacji oraz wniosków, które wyniknęły z prowadzonych badań. Z całą pewnością ułatwiło to zrozumienie poszczególnych fragmentów dysertacji. Jej poziom oceniam bardzo wysoko. Jednocześnie, kierowany ciekawością, podczas publicznej dyskusji nad rozprawą doktorską, proszę Pana mgra Adriana Walkowiaka o wyrażenie opinii w następujących kwestiach:

1) Na str. 48 Doktorant wspomina, że w przypadku zastosowania metody impregnacji nie zaobserwowano znacznego obniżenia rozmiaru powierzchni właściwej po naniesieniu fazy złotowej na zastosowane nośniki, co często ma miejsce. Zastanawiam się dlaczego tak się działo? Czy należałoby to powiązać, ze stosunkową niewielką ilością wprowadzanego metalu?

2) Na str. 49 Pan mgr Adrian Walkowiak wspomina, że metoda graftingu z użyciem organosilanu pozwala na uzyskanie najmniejszych cząstek złota (charakteryzujących się jednocześnie najwęższym rozkładem wielkości) spośród zastosowanych metod syntezy, co stanowi o jej niewątpliwiej przewadze. Proszę o komentarz, czy zastosowanie metody graftingu nie wpływa negatywnie na inne parametry katalizatora.

3) Na str. 72-73 Autor odnotował zmiany aktywności katalizatorów ferrocenowych w procesie typu Fentona wskazujące na korelację z rosnącą zawartością żelaza w szeregu: $\text{Fc}/\text{NH}_2/\text{SBA}-15 < \text{Fc}/\text{N}_3/\text{SBA}-15 < \text{Fc}/\text{Cl}/\text{SBA}-15$. Z drugiej strony zauważył, że materiałem o największej aktywności w usuwaniu cyprofloksacyny w procesie foto-Fentona (wyrażonej jako liczba rozłożonych cząsteczek antybiotyku przypadających na pojedyncze centrum aktywne) okazał się materiał, w którym pochodna ferrocenu była wprowadzana na powierzchnię SBA-15 na drodze tworzenia pierścienia triazolowego metodą „chemii click” ($\text{Fc}/\text{N}_3/\text{SBA}-15$). Zastanawiam się jak w takim przypadku należałoby prowadzić dalszą optymalizację katalizatorów biorąc pod uwagę zarówno ilość żelaza wprowadzanego do struktury jak i rodzaj stosowanego prekursora?

Przechodząc do oceny dorobku naukowego Pana mgra Adriana Walkowiaka należy zauważyć, że jest on współautorem 10 publikacji, z których 8 zostało opublikowanych w okresie kształcenia w Szkole Doktorskiej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (w tym 5 wchodzących w skład rozprawy doktorskiej). Ponadto Doktorant brał czynny udział w licznych konferencjach naukowych zarówno w kraju jak i za granicą.

W trakcie kształcenia w Szkole Doktorskiej UAM Pan mgr Adrian Walkowiak odbył 2 staże naukowe w grupie prof. Marco Daturiego (Caen, Francja). Co istotne, w trakcie ich realizacji wykonał część badań, których wyniki zostały włączone do rozprawy doktorskiej (publikacja [P5]). Doktorant aktywnie i skutecznie aplikował o dofinansowanie swoich badań w ramach zewnętrznych projektów naukowych. W trakcie realizacji pracy doktorskiej uzyskał finansowanie w ramach programu „Diamentowy Grant” prowadzonego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz grant „Preludium” prowadzony przez Narodowe Centrum Nauki. W obu przypadkach pełnił w nich funkcję kierownika i głównego wykonawcy. Ponadto, przed rozpoczęciem kształcenia w Szkole Doktorskiej UAM brał udział w charakterze wykonawcy w realizacji grantu „Sonatina”, którego kierownikiem był dr hab. Łukasz Wolski, prof. UAM.

Pan mgr Adrian Walkowiak był również laureatem licznych nagród, wśród których należy wyróżnić: stypendium Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza dla najlepszych doktorantów w roku akademickim 2022/23, nagrodę Rektora UAM dla doktorantów w roku akademickim 2022/23, nagrodę zespołową Rektora UAM za osiągnięcia naukowe w roku akademicki 2020/21 oraz 2021/22, grant Europejskiej Federacji Towarzystw Katalitycznych (EFCATS) na współfinansowanie udziału w konferencji „18th International Congress on Catalysis” zaplanowanej na 14–19 lipca 2024 w Lyonie (Francja), a także grant Federacji Europejskich Towarzystw Zeolitowych (FEZA) na współfinansowanie udziału w warsztatach „Workshop on Zeolites”, które odbyły się w dn. 24–27 października 2021 w Liblicach (Republika Czeska). Niejako „poza konkursem” należy również wspomnieć o tym, że Pan mgr Adrian Walkowiak czynnie uczestniczył w życiu naukowym uczelni jeszcze w trakcie studiów, przed przystąpieniem do szkoły doktorskiej. Efektem tego było uzyskanie nagrody Polskiego Towarzystwa Chemicznego za najlepszą pracę magisterską obronioną w roku 2020, nagrody Dziekana za najlepszą pracę magisterską wykonaną na Wydziale Chemii UAM w roku akademickim 2019/2020, a także stypendiów Rektora UAM dla najlepszych studentów, stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za znaczące osiągnięcia w roku 2019/20 oraz stypendium Marszałka Województwa Wielkopolskiego za osiągnięcia w roku akademickim 2018/19. Wszystko to świadczy o bardzo wysokiej aktywności naukowej Pana mgr Adriana Walkowiaka i w pełni zasługuje na wyróżnienie.

Podsumowując, chciałbym wyrazić moje przekonanie, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra Adriana Walkowiaka spełnia całkowicie wymagania określone w art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018. W związku z tym, zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu

im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgra Adriana Walkowiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych badań, wagę uzyskanych wyników, a przede wszystkim wspomnianą wcześniej bardzo wysoką aktywność naukową Doktoranta, potwierdzoną publikacją licznych prac w renomowanych międzynarodowych czasopismach naukowych wnoszę o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej w przypadku spełnienia przez Pana mgra Adriana Walkowiaka innych kryteriów określonych przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Jacek Grams



PODPIS ZAUFANY

JACEK
GRAMS
15.07.2024 15:08:20 [GMT+2]
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym**Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ***Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*

Łódź, dnia 15 lipca 2024 r.

Wniosek o wyróżnienie

rozprawy doktorskiej mgra Adriana Walkowiaka pt.: „Katalizatory złotowe, żelazowe i złotowo-niobowo-żelazowe w procesach utleniania wybranych związków organicznych”

Promotor: prof. dr hab. Maria Ziólek

**Promotor pomocniczy: dr hab. Łukasz Wolski, prof. UAM
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**

Rozprawa doktorska Pana mgra Adriana Walkowiaka dotyczy aktualnych i bardzo istotnych zagadnień związanych z opracowaniem katalizatorów do procesów utleniania związków organicznych. Przedstawiony materiał badawczy jest bardzo bogaty. Podczas realizacji pracy Doktorant wykorzystał bardzo szeroką grupę zaawansowanych technik analitycznych (m.in.: elektronową mikroskopię skaningową, elektronową mikroskopię transmisyjną, spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego, rentgenowską dyfraktometrię proszkową, optyczną spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej, spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego, spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera w trybie transmisyjnym lub odbiciowym oraz spektroskopię w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego). Uzyskane wyniki zostały opublikowane w 5 artykułach naukowych w czasopismach z listy JCR, co potwierdza ich wysoką wagę. Na uznanie zasługuje dobór optymalnej metody preparatyki oraz określenie czynników kształtujących aktywność i selektywność katalizatorów heterogenicznych zawierających złoto (osadzone na zeolitach oraz prostych i mieszanych tlenkach Fe i/lub Nb) oraz żelazo (wprowadzone na powierzchnię mezoporowatej krzemionki SBA-15) w procesach utleniania wybranych związków organicznych (utlenianie glukozy

tlenem lub nadtlenkiem wodoru, utlenianie metanolu tlenem, degradacja cyprofloksacyny z użyciem nadtlenu wodoru i/lub światła), a także wyjaśnienie roli modyfikatorów w kształtowaniu właściwości strukturalnych, tekstualnych, kwasowo-zasadowych, elektronowych oraz katalitycznych wspomnianych układów.

Komentarz do cyklu publikacji został przez Pana mgra Adriana Walkowiaka przygotowany bardzo starannie pod względem edytorskim. Bardzo pozytywnie oceniam pomysł zamieszczenia w pracy zestawień obserwacji oraz wniosków, które wyniknęły z prowadzonych badań. Doktorant posiada umiejętność przeprowadzenia pogłębionej dyskusji wyników, co świadczy o jego wysokiej dojrzałości naukowej. Dodatkowo Pan mgr Adrian Walkowiak potrafi skutecznie aplikować o dofinansowanie realizacji swoich badań w ramach zewnętrznych projektów naukowych, czego efektem było uzyskanie „Diamentowego Grantu” oraz projektu „Preludium” prowadzonych odpowiednio przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Narodowe Centrum Nauki. Doktorant odbył również 2 staże naukowe w grupie prof. Marco Daturiego (Caen, Francja), w trakcie ich realizacji wykonując część badań, których wyniki zostały włączone do rozprawy doktorskiej. Wszystko to świadczy o jego ponadprzeciętnej aktywności naukowej. Biorąc pod uwagę powyższe wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej przygotowanej przez Pana mgra Adriana Walkowiaka.

Jacek Grams