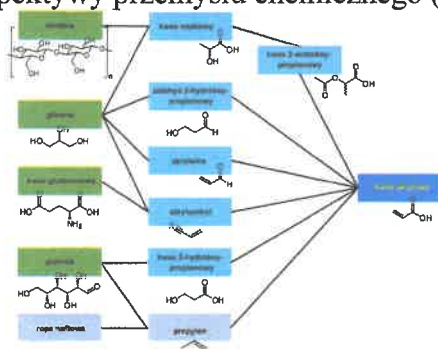


RECENZJA

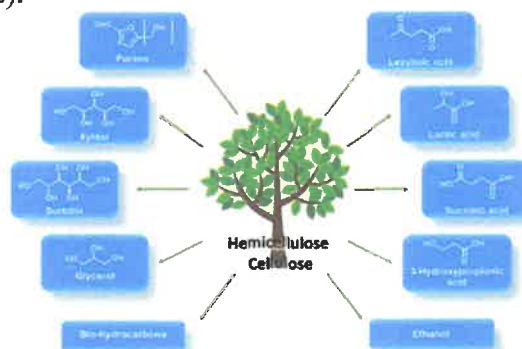
rozprawy doktorskiej **mgr Adriana Walkowiaka**
 procedowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
 pod kierunkiem **prof. dr hab. Marii Ziólek**
 (promotor pomocniczy: **dr hab. Łukasz Wolski, prof. UAM**)

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem "**Katalizatory złotowe, żelazowe i złotowo-niobowo-żelazowe w procesach utleniania wybranych związków organicznych**" stanowi zbiór pięciu prac opublikowanych w czasopismach o obiegu międzynarodowym, które poprzedzone zostały bardzo obszernym i wyczerpującym komentarzem.

W latach 1984–1987 na zaproszenie ówczesnego sekretarza generalnego ONZ norweska polityk i lekarka Gro Harlem Brundtland – przewodniczyła Światowej Komisji ds. Środowiska i Rozwoju (WCED - *World Commission on Environment and Development*), która opracowała raport zatytułowany „Nasza wspólna przyszłość” (*Our common future*), który został opublikowany w 1987 r. przez ONZ za pośrednictwem wydawnictwa Oxford University Press. Dało to początek wdrażania idei zrównoważonego rozwoju (*sustainable development*). Niedługo potem pojawiło się pojęcie *green chemistry* – zielonej chemii, które zostało użyte po raz pierwszy przez P.T. Anastas’a w 1991 r. w programie Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (*US Environmental Protection Agency - EPA*). Realizację celu strategicznego jakim jest zrównoważony rozwój, realizuje się między innymi poprzez podejście praktyczne, które symbolizuje zielona chemia. Podstawowym narzędziem operacyjnym w tym obszarze jest szeroko pojęta kataliza (9 zasada zielonej chemii) „wspomagana” przez narzędzia do monitorowania (ocena cyklu życia i ekonomia atomowa). Wśród wielu kierunków praktycznego działania w oparciu o zasady zielonej chemii coraz silniej podkreśla się między innymi potrzebę poszukiwania nowych, wydajnych metod oczyszczania wód i ścieków z zanieczyszczeń związkami organicznymi oraz produkcji wysokowartościowych chemikaliów w oparciu o łatwo dostępne, niedrogie, przyjazne środowisku utleniacze. Jednym z działań podejmowanych w tym zakresie jest opracowywanie nowych heterogenicznych katalizatorów aktywnych w tzw. zaawansowanych procesach utleniania (*Advanced Oxidation Processes*), wśród których wyróżnić można między innymi procesy typu Fenton’a (bazujące na wykorzystaniu nadtlenu wodoru jako utleniacza) oraz procesy fotokatalityczne lub też procesy hybrydowe, łączące działanie światła i H_2O_2 . Nie bez znaczenia mają poszukiwania układów katalizujących procesy selektywnego utleniania związków organicznych, których efektem jest otrzymanie wysokowartościowych chemikaliów, kluczowych z perspektywy przemysłu chemicznego (np. Rys. 1 i 2).



Rys. 1. Różne sposoby produkcji kwasu akrylowego, przedstawiające surowce pochodzenia biologicznego (**zielone**), chemikalia oparte na biotechnologii (**jasnoniebieski**) i istniejącą produkcję na bazie ropy naftowej (**szary**) – światowa produkcja kwasu akrylowego to ok. 2,4 mln ton rocznie.



Rys. 2. Bio-chemikalia pochodzące z biomasy lignocelulozowej (E.C. Gaudino, G. Cravotto, M. Manzoli, S. Tabasso, *Green Chem.*, 21 (2019) 1202–1235).

Recenzowana rozprawa doktorska wpisuje się w ogólnoswiatowy nurt badań polegający na opracowywaniu nowych katalizatorów adresowanych do procesów utlenienia związków organicznych, a także ich dokładnej charakterystyki z zamiarem precyzyjnego określenia wpływu poszczególnych składników katalizatora na końcowy efekt katalityczny.

Rozprawa doktorska obejmuje cykl pięciu artykułów naukowych ([P1] – [P5]) oraz komentarz do tych prac. Szczegółowy komentarz został znakomicie przygotowany z dużą dbałością o przekaz informacyjny i opracowanie graficzne. Mając na uwadze te ostatnie osobiście uważam za kluczowe dwa bardzo trafne opracowania graficzne zawarte w komentarzu do prac: Rys. 4.1 (str. 35) i Rys. 7.1 (str. 77), które są cennym uzupełnieniem przedstawionych treści.

Prace naukowe współautorstwa doktoranta zostały opublikowane w latach 2020-2024 w wydawnictwach: Elsevier (2), MDPI (2) i RSC (1), Tabela 1.

Tabela 1. Prace naukowe wchodzące w skład rozprawy doktorskiej Pana A. Walkowiaka.

Lp	Publikacja	Wydawca czasopisma
[P1]	A. Walkowiak* , Ł. Wolski, M. Ziótek, Lights and shadows of gold introduction into beta zeolite, <i>Molecules</i> , 25 (2020) 5781; DOI: 10.3390/molecules25245781.	MDPI (Multidisciplinary Digital Publishing Institute)
[P2]	J. Wolska*, A. Walkowiak* , I. Sobczak, Ł. Wolski, M. Ziótek, Gold-containing beta zeolite in base-free glucose oxidation – the role of Au deposition procedure and zeolite dopants, <i>Catal. Today</i> , 382 (2021) 48–60; DOI: 10.1016/j.cattod.2021.05.020.	Elsevier
[P3]	A. Walkowiak* , J. Wolska*, A. Wojtaszek-Gurdak, I. Sobczak, Ł. Wolski, M. Ziótek, Modification of gold zeolitic supports for catalytic oxidation of glucose to gluconic acid, <i>Materials</i> , 14 (2021) 5250; DOI: 10.3390/ma14185250.	MDPI
[P4]	A. Walkowiak , Ł. Wolski, M. Ziótek*, The influence of ferrocene anchoring method on the reactivity and stability of SBA-15-based catalysts in the degradation of ciprofloxacin via photo-Fenton process, <i>RSC Adv.</i> , 13 (2023) 8360–8373; DOI: 10.1039/d3ra00188a.	RSC (Royal Society of Chemistry)
[P5]	A. Walkowiak* , Ł. Wolski, O. Lebedev, M. Daturi, M. Ziótek, Unraveling the role of phosphate doping on surface properties and catalytic activity of gold supported on mixed iron-niobium oxide in gas phase methanol oxidation, <i>J. Catal.</i> , 434 (2024) 115504; DOI: 10.1016/j.jcat.2024.115504.	Elsevier

Wszystkie prace są wieloautorskie (od 3 do 6 współautorów; Tabela 2), w większości z nich doktorant był autorem korespondencyjnym (Tabela 3) oraz pełnił rolę wiodącą (bazując na oświadczeniach współautorów).

Tabela 2. Autorzy prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej A. Walkowiaka.

Lp	Autor/współautor	Prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej				
		[P1]	[P2]	[P3]	[P4]	[P5]
1	M. Daturi					
2	O. Lebedev					
3	I. Sobczak					
4	A. Walkowiak					
5	A. Wojtaszek-Gurdak					
6	J. Wolska					
7	Ł. Wolski					
8	M. Ziótek					

Prace zostały opublikowane w czasopiśmie z współczynnikiem wpływu z przedziału 3,4-7,3 ($\sum IF_{2022} = 24,5$, średni $IF_{2022} = 4,9$; $\sum IF_{5-letni} = 25,7$, średni $IF_{5-letni} = 5,14$; \sum punktów ministerialnych = 660, średnia wartość punktów ministerialnych ok. 132 – w przeliczeniu na jedną pracę). We wszystkich pracach współautorami są bezpośredni opiekun naukowy oraz promotor pomocniczy.

Tabela 3. Wybrane dane statystyczne prac, w których doktorant był współautorem.

Lp	IF ₂₀₂₂	IF _{5-letni}	Punkty ministerialne	Autor korespondencyjny	Autor wiodący	Liczba współautorów
[P1]	4,6	4,9	140	+	+	3
[P2]	5,3	5,4	140	+ (jeden z dwóch)	+	5
[P3]	3,4	3,8	140	+ (jeden z dwóch)	+	6
[P4]	3,9	3,9	100		+	3
[P5]	7,3	7,7	140	+	+	5

Po krótkim wprowadzeniu doktorant w zwięzły sposób przedstawił uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej, cel pracy oraz sześć hipotez badawczych, które stanowiły oś przeprowadzonych badań.

Celem zrealizowanej rozprawy doktorskiej była synteza i charakterystyka nowych katalizatorów złotych lub żelazowych osadzonych na sitach molekularnych lub zeolitach oraz katalizatorów złotych na osnowie mieszanego tlenku żelazowo-niobowego, które adresowano do procesów utleniania wybranych związków organicznych w fazie ciekłej lub gazowej z wykorzystaniem przyjaznych środowisku utleniaczy (H₂O₂ lub O₂). Badania zakładały określenie wpływu rozmaitych czynników (składu nośnika i fazy aktywnej, lokalizacji drobin fazy aktywnej na powierzchni nośnika lub w jego strukturze, właściwości kwasowo-zasadowych etc.) na właściwości katalityczne zsyntezowanych materiałów w reakcjach utleniania metanolu w fazie gazowej ([P5]), degradacji cyprofloksacyny w fazie ciekłej ([P4]) oraz w procesach selektywnego utleniania glukozy prowadzonych z wykorzystaniem H₂O₂ lub O₂ ([P2], [P3]).

Wspomniany wcześniej schemat przedstawiony na rysunku 4.1 jest znakomitym punktem wyjścia do śledzenia opisów, badań, wyników, a także przedstawionych wniosków i korelacji tych danych z założonymi hipotezami badawczymi. Z ogromną satysfakcją stwierdzam, że wszystkie analizy i opisy zostały przedstawione w sposób bardzo przejrzysty i zostały one bardzo dobrze udokumentowane. Testy katalityczne, które stanowią zwieńczenie badań nad obiektami katalitycznymi były poprzedzone dogłębną ich charakterystyką nowoczesnymi metodami fizykochemicznymi. Wszystkie czynności, które były wykonane w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej zostały zrealizowane w sposób modelowy, co doprowadziło do zrealizowania postawionego celu.

Jedyna uwaga z mojej strony należy do kategorii dyskusyjnych. Doktorant jako akronim spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fourier'a stosuje FTIR, chociaż należy zaznaczyć że taki skrót również powszechnie występuje w literaturze naukowej. Zgodnie z poniżej przedstawionym słownikiem pojęć stosowanych w spektroskopii oscylacyjnej powinno się używać akronimu FT-IR.

J.E. Bertie, *Glossary of terms used in vibrational spectroscopy*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (J.M. Chalmers and P.R. Griffiths, Eds.), Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2002, pp 3743-3791.

Quantity	Abbreviation	Meaning
Frustrated total internal reflection	FTIR	A name sometimes used for attenuated total reflection
<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>	FT-IR	Infrared spectroscopy practiced by the use of a Fourier transform spectrometer. Often abbreviated to FTIR but FT-IR is preferred to avoid confusion with frustrated total internal reflection
Attenuated total reflection	ATR	<i>Internal reflection from the interface ATR spectroscopy has also been called internal reflection spectroscopy, IRS, and frustrated total internal reflection, FTIR, spectroscopy</i>

Należy zaznaczyć, że doktorant jest również współautorem pięciu innych publikacji naukowych, 27 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych (głównie wystąpienia ustne). Brał udział w realizacji dwóch zakończonych projektów badawczych (Sonatina i Diamentowy Grant), a w kolejnym (aktualnie realizowanym) pełni funkcję kierownika projektu i głównego wykonawcy

(Preludium). Pan A. Walkowiak zrealizował krótko- i długoterminowe staże naukowe, zarówno w kraju jak i zagranicą. Jest laureatem kilkunastu nagród i wyróżnień.

Wniosek końcowy

Dokładna analiza wyników badań opisanych w pracach [P1] - [P5] oraz w komentarzu do nich pozwala na stwierdzenie, że wszystkie hipotezy badawcze, postawione na etapie koncepcji badań zostały potwierdzone. Za najważniejsze osiągnięcia naukowe (niektóre z nich należy uznać za unikalne) przedstawionej rozprawy (są one zgodne z tezami przedstawionymi przez doktoranta) uważam:

- Wykazanie, że spośród licznych procedur zastosowanych w rozprawie, najlepszą metodą nanoszenia złota na nośnik, zarówno z punktu widzenia największej wydajności syntezy, jak i uzyskania stosunkowo małych rozmiarów nanocząstek Au i wąskiego rozkładu ich wielkości jest metoda osadzania na drodze graftingu z użyciem organosilanu. Metoda ta pozwala uzyskać takie same rezultaty niezależnie od charakteru stosowanego nośnika.
- Rodzaj metody nanoszenia złota na zeolity nie tylko wpływa na wielkość nanocząstek Au, ale także determinuje zmiany we właściwościach samego nośnika.
- Potwierdzenie, że dobór różnych modyfikatorów pozwala na zaprojektowanie nośników zeolitowych dla katalizatorów złotych o zmniejszonej bądź zwiększonej liczbie i/lub mocy centrów kwasowych.
- Potwierdzenie odwrotnie proporcjonalnej zależności aktywności w reakcji utleniania glukozy (wyrażanej jako stopień konwersji cukru) od średniego rozmiaru nanocząstek Au dla katalizatorów złotych na osnowie zeolitów. Udowodnienie, że największą aktywność w przeliczeniu na pojedyncze centrum aktywne (TOF) uzyskuje się dla cząstek Au o średnich rozmiarach ok. 24 nm.
- Wykazanie, że przy zbliżonych rozmiarach nanocząstek Au osadzonych na zeolitach akumulacja ładunku ujemnego na powierzchni nanocząstek złota ma istotne znaczenie w osiągnięciu wysokiej aktywności w reakcji utleniania glukozy zarówno tlenem cząsteczkowym, jak i H_2O_2 .
- Zaobserwowanie, że grupy aminowe funkcjonalizatora zeolitów są protonowane podczas procedury nanoszenia Au i w tej postaci biorą udział w chemisorpcji glukozy, przyczyniając się do zwiększenia aktywności katalitycznej w procesie utleniania tego cukru.
- Stwierdzenie, 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-Fenton'a adresowanych do degradacji zanieczyszczeń wód związkami organicznymi.
- Wykazanie, że kluczowym czynnikiem dla zapewnienia wysokiej aktywności i stabilności katalizatorów ferrocenowych na osnowie sit molekularnych jest sposób zakotwiczenia metaloorganicznego kompleksu na powierzchni nośnika.
- Zidentyfikowanie roli jonów ortofosforanowych(V) wprowadzanych w trakcie syntezy tlenków metali jako promotora strukturalnego i/lub elektronowego.
- Stwierdzenie, że dodatek jonów ortofosforanowych(V) w trakcie syntezy mieszanego tlenku $FeNbO_x$ (jako nośnika dla Au) skutkuje zwiększeniem liczby centrów kwasowych Brønsteda, co ma znaczenie dla katalitycznych reakcji wymagających obecności nie tylko centrów redoksowych (Au), ale też kwasowych, np. reakcja utleniania metanolu wymagająca chemisorpcji metanolu na centrach 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 $Au/P:FeNbO_x$ pozwalające na bliski kontakt złota z fazami FeO_x , NbO_x oraz fosforanu żelaza.

Reasumując uważam, że Pan mgr Adrian Walkowiak jest wyróżniającym się pracownikiem naukowym młodego pokolenia i z całą pewnością nie powiedział jeszcze ostatniego słowa w realizacji zadań naukowo-badawczych. Zarówno przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska

jak i inne osiągnięcia naukowe pozwalają na wyróżniającą ocenę dokonań doktoranta, który posiada ugruntowaną wiedzę, którą potrafi właściwie wykorzystać w realizacji swoich planów badawczych, czego dowodem jest realizacja wspomnianego wcześniej grantu NCN Preludium (01.2024-01.2025, nr. 2023/49/N/ST4/01537, *Rzucając światło na katalizatory złotowe – zglebienie roli jonów fosforanowych w kształtowaniu właściwości katalitycznych nanokompozytów Au/FeNbO_x we wspomaganiej światłem utleniającej estryfikacji alkoholu benzyloвого*).

Po analizie przedstawionych treści rozprawy potwierdzam ścisły związek **między przedstawionym celem pracy, a wnioskami końcowymi**.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Adriana Walkowiaka spełnia wszystkie warunki określone w artykule 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późniejszymi zmianami). Wnioskuje zatem o **dopuszczenie** mgr Adriana Walkowiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Mając na uwadze bardzo wysoką jakość recenzowanej rozprawy, uzyskane wyniki, które potencjalnie mogą zostać wdrożone w powiększonej skali, a także znaczący dorobek publikacyjny oraz towarzyszący mu dorobek konferencyjny, wnioskuje o **wyróżnienie** rozprawy doktorskiej Pana mgr Adriana Walkowiaka. Prace wchodzące w skład cyklu opublikowane zostały w renomowanych czasopismach o obiegu międzynarodowym; w czerech doktorant jest pierwszym autorem, w dwóch autorem korespondencyjnym i w kolejnych dwóch jednym z dwóch autorów korespondencyjnych. Integralną częścią osiągnięć doktoranta wchodzących w skład wniosku o wyróżnienie jest kierowanie dwoma projektami (Diamentowy Grant: DI2018 002248, MNiSW; Preludium: 2023/49/N/ST4/01537, NCN) oraz staże naukowe, w tym jeden długoterminowy, zagraniczny. Wymiernym efektem tego stażu jest publikacja naukowa wchodząca w skład doktoratu ([P5]).

prof. dr hab. Janusz Ryczkowski



Lublin, 11 lipca 2024 r.