UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

prof. dr hab. Kinga Góra-Marek
Zespół Katalizy i Fizykochemii Ciała Stałego
Kierownik Zakładu Chemii Nieorganicznej

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
✉ kinga.gora-marek@uj.edu.pl
☎ (+48)126862460

# RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

*„Katalizatory złotowe, żelazowe i złotowo-niobowo-żelazowe w procesach utleniania wybranych związków organicznych”*

przedstawionej przez **mgr. Adriana Walkowiaka**
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Marii Ziółek oraz prof. UAM dr. hab. Łukasza Wolskiego, (promotora pomocniczego) w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej
Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Podstawą opracowania opinii jest uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z dn. 20 czerwca 2024 roku.

Recenzja została opracowana zgodnie z art. 228 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku (Dz. U. 2021 poz. 478) w oparciu o przedstawioną dokumentację wniosku, w skład której wchodziły następujące dokumenty:

- Komentarz do cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej (Część A) zawierający listę publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, charakterystyką zaangażowania Doktoranta w przygotowanie publikacji oraz wykazem jego osiągnięć naukowych,
- Kompletne wersje publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej (Część B).

## Analiza merytoryczna pracy

Praca doktorska Pana mgra Adriana Walkowiaka stanowi interesującą propozycję wpisującą się w nurt najbardziej aktualnych trendów badawczych dotyczących opracowywania wysoce selektywnych katalizatorów heterogenicznych zawierających złoto dla procesów utleniania glukozy tlenem lub nadtlenkiem wodoru, utlenianie metanolu tlenem, degradacji cyprofloksacyny. Wykorzystanie procesów katalitycznych w celu otrzymania żądanego produktu posiada przede wszystkim wymiar ekonomiczny, bowiem pozwala na znaczne ograniczenie kosztów produkcji

związane z istotnym obniżeniem temperatury prowadzenia procesu jak i ograniczeniem liczby czy ilości produktów ubocznych. Każdy z badanych przez Doktoranta procesów znajduje się w obrębie zagadnień *zielonej chemii* czy to ze względu na aspekt opracowania przyjaznych środowisku metod otrzymywania wysokowartościowych chemikaliów na drodze selektywnego utleniania cukrów (utlenianie glukozy do kwasu glukonowego) czy też usuwania z atmosfery czy wód, odpowiednio lotnych związków organicznych (Volatile Organic Compounds, tu na przykładzie utleniania metanolu) oraz antybiotyków (tu: cyprofloksacyna).

Badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej zostały ukierunkowane na określenie czynników kształtujących aktywność i selektywność badanych katalizatorów w procesach utleniania ww. związków organicznych oraz na wyjaśnienie roli wybranych modyfikatorów katalizatorów (Nb, Ce, B, i P) w kształtowaniu właściwości strukturalnych, tekstualnych, kwasowo-zasadowych oraz redoksowych tak samych nośników jak i fazy złotowej. Sam Autor pracy podkreśla, iż aktualna literatura w tym zakresie – choć bogata – często wciąż nie daje wyczerpujących odpowiedzi na pytania związane z mechanizmem badanych procesów a tym samym odpowiedzi na najważniejsze pytanie dotyczące relacji pomiędzy strukturą i właściwościami katalizatora a jego aktywnością i selektywnością.

Doktorant stanął zatem przed ambitnym zadaniem zaproponowania katalizatorów, których ww. właściwości musiały zostać gruntownie scharakteryzowane w celu przede wszystkim zdefiniowania a następnej kolejności zoptymalizowania parametrów niezbędnych do zapewnienia wysokiej aktywności i selektywności w reakcjach selektywnego utlenienia badanach związków organicznych. Jako przykład refleksji naukowej należy podkreślić wnikliwość Doktoranta w rozważaniach dotyczących aspektów selektywnego działania katalizatora, a dotyczące geometrii wiązania reagentów z centrami aktywnymi jak i związanej z tym faktem zmiany struktury elektronowej centrów aktywnych i reagujących cząsteczek czy udziału centrów adsorpcji samego nośnika. Aspekty te zostały skrupulatnie ale i z dużą swobodą przeanalizowane na przykładzie zarówno selektywnego utleniania metanolu w fazie gazowej jak i glukozy w fazie ciekłej.

Katalizatory złotowe i żelazowe na osnowie sit molekularnych są przedmiotem czterech publikacji. Trzy z nich (P1-3) dotyczą katalizatorów na bazie zeolitów (Beta, MCM-38) modyfikowanych związkami niobu, ceru oraz boru stosowanych jako katalizatory w reakcji utleniania glukozy w fazie ciekłej z użyciem tlenu lub nadtlenku wodoru jako utleniaczy. Ten bogaty materiał dotyczył analizy wpływu rodzaju metody wprowadzenia Au, rodzaju nośnika zeolitowego, typu stosowanego modyfikatora nośnika zeolitowego (Nb, Ce, B), kalcynacji po naniesieniu złota metodą osadzania na drodze graftingu czy ostatecznie rodzaju utleniacza i różne warunki prowadzenia procesu na parametry reakcji katalitycznej. Dogłębna analiza otrzymanych wyników umożliwiła wnioskowanie o istotnym wpływie metodologii preparatyki katalizatorów złotowych na osnowie zeolitów na ich właściwości teksturalne, kwasowo-zasadowe, redoksowe oraz aktywność i stabilność w procesach

utleniania. Wykazano, iż metoda osadzania złota na drodze graftingu jest najbardziej uniwersalną spośród stosowanych i daje porównywalne rezultaty niezależnie od właściwości nośnika. Dodatkowo katalizatory bazujące na MCM-36 o hierarchicznej porowatości charakteryzują się większą aktywnością niż odpowiednie próbki na osnowie HBeta, niezależnie od rodzaju wykorzystywanego utleniacza. Dowiedziono, iż kształtowanie właściwości kwasowo-zasadowych nośników zeolitowych poprzez dodatek modyfikatorów (konkretnie obecność ceru) przyczynia się do wzrostu stabilności katalizatora w procesie utleniania glukozy.

Kolejna publikacja tego cyklu (P4) obejmuje doniesienia dotyczące degradacji cyprofloksacyny (CIP) w fazie ciekłej w obecności katalizatorów otrzymanych z wykorzystaniem tak różnych pochodnych ferrocenu jak i z wykorzystaniem odmiennych sposobów ich zakotwiczenia na powierzchni sfunkcjonalizowanej krzemionki. Zastosowano różne warunki prowadzenia procesu degradacji cyprofloksacyny (proces typu Fentona vs fotokatalityczny vs kombinacja obu). Stwierdzono, iż sposób związania ferrocenu z powierzchnią sfunkcjonalizowanej krzemionki ma znaczący wpływ na aktywność i stabilność otrzymanych kompozytów w procesie degradacji cyprofloksacyny. Aktywność katalizatorów w reakcji degradacji CIP w obecności nadtlenku wodoru znacznie wzrasta wskutek naświetlania mieszaniny reakcyjnej światłem widzialnym.

Ostatnia praca wchodząca w skład cyklu (P5) dotyczyła katalizatorów złotowych na osnowie tlenków zawierających Fe i/lub Nb stosowanych w procesie utleniania metanolu w fazie gazowej z użyciem tlenu jako utleniacza. W pracy tej zanalizowano wpływ obecności jonów fosforanowych(V) w roli modyfikatora na badany proces. Badano także wpływ różnych warunków prowadzenia procesu katalitycznego. Do najważniejszych wniosków płynących z tych badań można zaliczyć wykazanie, iż dodatek jonów fosforanowych(V) do mieszanego tlenku FeNbO, prowadzi do zmian w teksturze FeNbO (wzrost objętości porów i powierzchni właściwej) oraz właściwościach kwasowo-redoksowych centrów powierzchniowych (wzrost liczby centrów kwasowych, głównie centrów typu Brønsteda, zmianą ładunku nanocząstek złota osadzonych na nośniku). Dodatkowo, nanocząstki złota na nośniku domieszkowanym jonami fosforanowymi charakteryzują się bardziej równomierną dyspersją, co finalnie zapewnia bliski kontakt fazy złotowej z fazami tlenkowymi (FeO, Nb,O) oraz fazą fosforanu(V) żelaza. Autor konkluduje, że katalizator Au/P:FeNbO, charakteryzuje się najwyższą aktywnością w procesie utleniania metanolu tlenem cząsteczkowym spośród wszystkich badanych materiałów.

Pan Adrian Walkowiak wykonał zatem imponującą pracę tak w aspekcie otrzymania materiałów o potencjalnych katalitycznych zastosowaniach, jak i późniejszej ich kompleksowej charakterystyki a w końcu, operując bardzo swobodnie pojęciami właściwymi zagadnieniu procesów katalitycznego selektywnego utleniania, dyskusji wzajemnej relacji właściwości fizykochemicznych oraz katalitycznych. Wynikiem pracy naukowej Doktoranta jest opis właściwości centrów o charakterze

redoksowym (powierzchnia fazy złota, tlenków ceru, niobu, czy żelaza) oraz kwasowo-zasadowych (niemodyfikowany zeolit Beta czy SBA-15 lub funkcjonalizowane za pomocą związków zawierających grupy aminowe) odpowiedzialnych za selektywny przebieg badanych reakcji a w konsekwencji wnioskowanie o czynnikach decydujących o przebiegu badanych procesów. Przywołane powyżej zależności były trudne do zidentyfikowania i udokumentowania z racji stopnia skomplikowania badanych układów a więc ze względu na złożoną i często nieoczywistą relację pomiędzy właściwościami nośnika (mikroporowaty zeolit *vs* mezoporowaty krzemian i ich funkcjonalizowane odpowiedniki, czyste *vs* mieszane układy tlenkowe czy obecność modyfikatorów lun ich brak) a katalityczną aktywnością złotowej fazy metalicznej. Stopień rozwinięcia powierzchni nośnika oraz obecność centrów kwasowo-zasadowych określonego typu istotnie modyfikuje właściwości katalitycznie aktywnej fazy metalicznej a definiowanej właśnie przez jej oddziaływanie z nośnikiem, redukowalność czy dyspersję. Parametry te są współzależne i decydują nie tylko o finalnej aktywności katalizatora ale przede wszystkim o selektywności w otrzymywaniu pożądanego produktu.
W planowaniu zadań badawczych niewątpliwie pomocne było sformułowanie przez Doktoranta hipotez badawczych dotyczących m.in. określania wpływu i korelacji ww. czynników na właściwości katalityczne zsyntezowanych materiałów w reakcjach utleniania metanolu w fazie gazowej, degradacji cyprofloksacyny w fazie ciekłej oraz w procesach selektywnego utleniania glukozy prowadzonych z wykorzystaniem nadtlenku wodoru lub tlenu. Bazując na detalicznym przeglądzie literatury jak i zapewne bogatych doświadczeniach i osiągnięciach grupy badawczej, której jest członkiem, twórczo rozwinął własne pomysły badawcze. Trafnie sformułował hipotezy dotyczące (i) roli nośnika w dyspersji złotowej fazy metalicznych, a tym samym roli centrów powierzchniowych nośnika w oddziaływaniu faza aktywna – nośnik czy faza aktywna – substraty/produkty procesu katalitycznego; (ii) roli metody wprowadzania żelazowej lub złotowej faz aktywnej w otrzymaniu dedykowanej formy specjacyjnej metalu czy (iii) roli boru i ceru w modyfikacji właściwości kwasowych nośników.

Przywołam kilka osiągnięć Doktoranta, poczynionych na drodze eksperymentalnej weryfikacji powyższych hipotez, a które w mojej ocenie mają istotny wkład w poszerzenie wiedzy o katalitycznej transformacji badanych związków w obecności katalizatorów, w których fazę aktywną stanowi złoto. Niewątpliwie istotnym osiągnieciem jest wykazanie, że spośród licznych procedur zastosowanych w celu naniesienia złota na nośnik (impregnacja, wymiana jonowa, osadzanie-redukcja, grafting z użyciem organosilanów), to metoda osadzania na drodze graftingu z użyciem organosilanu stanowi metodę najbardziej efektywną tak w aspekcie najwyższej wydajności syntezy, jak i otrzymania nanocząstek złota o stosunkowo wąskim rozkładu wielkości tych ostatnich. Doktorant wykazał, iż metoda ta pozwala uzyskać takie same rezultaty niezależnie od charakteru stosowanego nośnika (zeolit Beta, zeolit MCM-36, badane układy tlenkowe). Kolejne osiągniecie stanowi wykazanie, że przy

zbliżonych rozmiarach nanocząstek złota osadzonych na zeolitach wielkość ujemnego ładunku zgromadzonego na ich powierzchni posiada istotne znaczenie w osiągnięciu wysokiej aktywności w reakcji utleniania glukozy zarówno tlenem cząsteczkowym, jak i nadtlenkiem wodoru. Należy podkreślić, iż liczba doniesień na temat zastosowania katalizatorów złotowych na osnowie sit molekularnych do procesów przekształcania glukozy do wysokowartościowych chemikaliów jest niewielka, tym samym włączenie tej problematyki w obszar zainteresowań jest znaczące. Istotne jest także wskazanie na aspekt współuczestnictwa grup aminowych sprotonowanych podczas procedury nanoszenia złota w procesie chemisorpcji cząsteczek glukozy, co ostatecznie sprzyja zwiększeniu aktywności katalitycznej w procesie utleniania cząsteczek cukru. W mojej ocenie szczególnie interesujące wnioski wyciągnięto na postawie wyników badań przeprowadzonych dla katalizatora opartego na mieszanym tlenku żelazowo-niobowym domieszkowanym jonami fosforanowymi(V) i zidentyfikowanie roli tych ostatnich jako promotora strukturalnego i elektronowego. Doktorant wykazał, że obecność jonów fosforanowych(V) w trakcie syntezy tlenku $FeNbO_x$, stosowanego następnie jako nośnik dla metaliczej fazy złota skutkuje zwiększeniem liczby centrów kwasowych o charakterze protonowym. Regulacja zdolności chemisorpcji reagentów na centrach Brønsteda została wykazana jako podstawowy parametr odpowiedzialny za transformację cząsteczek glukozy oraz metanolu. Kwestia ta nie jest oczywista szczególnie w kontekście faktu, iż oba reagenty znajdują się w różnych fazach ale i dostępności centrów katalitycznie aktywnych dla cząsteczek substratów determinowanej przez porowaty charakter katalizatora. Doktorant wykazał także iż oprócz zwiększonej liczby BAS wzrostowi ulega także mobilność elektronów na powierzchni fazy złotowej w obecności jonów fosforanowych(V). Kluczowe znaczenie dla uzyskania wysokiej aktywności w procesie utleniania metanolu ma równomierne rozmieszczenie nanocząstek złota na powierzchni katalizatora pozwalające na bliski kontakt złota z fazami $FeO_x$, $NbO_x$ oraz fosforanu żelaza.

W mojej opinii podjęcie się ambitnej tematyki, obszerny zakres badań jak i przeprowadzonej charakterystyki fizyko-chemicznej dowodzą dużej dojrzałości naukowej Pana Adriana Walkowiaka, który precyzyjnie zaplanował, wykonał i szczegółowo udokumentował wyniki swojej pracy badawczej. Zaproponowana przez Doktoranta metodologia i systematyczny charakter badań umożliwiły wyciagnięcie wniosków natury ogólnej dotyczących zależności pomiędzy rodzajem fazy aktywnej i naturą nośnika a aktywnością katalizatora w badanych reakcjach a tym samym zaproponowanie optymalnych metod syntezy katalizatorów o satysfakcjonującej aktywności i selektywności.

**Analiza formalna pracy**

W przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej można wyróżnić dwie części. Pierwsza z nich ma formę przewodnika dla publikacji (Część A, *Komentarz do cyklu publikacji wchodzących*

*w skład rozprawy doktorskiej*) i zawiera wszystkie elementy właściwe dla rozprawy doktorskiej. Publikacje naukowe (zawarte w Części B) stanowiące cykl zostały już wcześniej poddane gruntownej weryfikacji przez niezależnych recenzentów zatem taka forma rozprawy doktorskiej ułatwia pracę recenzentowi. Komentarz do publikacji napisany został z dużą starannością i kompetencją, co zostało poparte rozeznaniem Doktoranta w literaturze związanej z tematyką pracy.

Pierwsze elementy *Komentarza* stanowią lista publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej wraz ze szczegółowym opisem udział Doktoranta w przygotowaniu publikacji, streszczenie pracy doktorskiej w języku polskim i angielskim oraz spis symboli, oznaczeń i skrótów stosowanych w pracy. Doktorant w syntetyczny i ustrukturyzowany sposób przedstawia dostępne w literaturze, najważniejsze zagadnienia związane z tematyką pracy. Zatem *Wstęp* to zwięzły opis literaturowy zawarty w sześciu podrozdziałach poświęconych roli katalizy heterogenicznej we współczesnym świecie oraz dyskusji naukowej nad rolą komponentów katalizatora heterogenicznego (nośnik, faza aktywna, promotor) w kształtowaniu właściwości fizykochemicznych katalizatora dedykowanych dla konkretnego procesu chemicznego, które w konsekwencji zapewniają jego wysoką selektywność, aktywność oraz stabilność. Kolejno, we *Wstępie* pojawia się dyskusja konieczności stosowania rozwiązań katalitycznych, ze szczególnym naciskiem położonym na wykorzystanie katalizatorów z metaliczną fazą złota, w procesach selektywnego utleniania alkoholi oraz degradacji zanieczyszczeń organicznych adresowane do oczyszczania wód. Bazując na 239 pozycjach literaturowych Pan Adrian Walkowiak wykazał imponujące rozeznanie w tematyce, a opisane zagadnienia zostały przedstawione w sposób metodyczny i wysoce kompetentny, co świadczy o dobrym zrozumieniu opisywanych problemów badawczych a co jest wymagane od kandydatów do stopnia doktora. Ten elegancki sposób wprowadzenia w zagadnienia pracy zachęca do zapoznania się z wynikami prac własnych. Ta poprzedzona jest rozdziałem poświęconym zdefiniowaniu celu pracy oraz hipotez badawczych. Doktorant podkreśla iż obecnie coraz więcej uwagi poświęca się katalitycznym procesom utleniania w fazie ciekłej, zachodzącym w stosunkowo łagodnych warunkach (np. niskie temperatury i ciśnienie) a procesy te znajdują one zastosowanie m.in. w procesach selektywnego utleniania związków organicznych w kierunku tworzenia tzw. fine chemicals oraz w procesach oczyszczania wód i ścieków z zanieczyszczeń stanowiących zagrożenie dla środowiska. Obecnie około 25–30 % ogólnoświatowej produkcji chemikaliów stanowią substancje otrzymane na drodze selektywnego utleniania, co sprawia, że procesy te są drugą największą – zaraz po procesach polimeryzacji – gałęzią przemysłu chemicznego. Na tym tle definiuje potrzebę włączenia tej problematyki stosowania katalizatorów złotowych na osnowie sit molekularnych dedykowanych do procesów selektywnego utleniania glukozy czy metanolu do kręgu badań zaplanowanych, podkreślając jednocześnie odpowiednio stosunkowo ubogą liczbę doniesień literaturowych w tym temacie czy ciągle rosnące zainteresowanie naukowców związane z projektowaniem katalizatorów

pozwalającymi na selektywne lub całkowite utlenianie związków organicznych w łagodnych warunkach.

*Część eksperymentalna* zawiera zwięzły opis syntezy badanych materiałów oraz dokumentuje spektrum metod analitycznych oraz testów katalitycznych wykorzystanych w ich charakterystyce. Należy podkreślić, że pomiary *operando* z zastosowaniem spektroskopii IR, wykorzystane przez Doktoranta do badań utleniania metanolu są jednymi z najbardziej wymagających pod względem eksperymentalnym. Niemniej stanowią one źródło istotnych informacji o naturze zaadsorbowanych reagentów, czasie ich życia oraz ścieżce transformacji jakiej ulegają w rzeczywistym czasie reakcji. W badaniach powierzchni katalizatorów szczególnie wymagającą kwestią jest stosowanie reagentów jako sond oraz optymalizacja ilościowej procedury doświadczalnej. W obu wymienionych aspektach zasadniczym ograniczeniem jest reaktywność cząsteczek reagentów. Zakres ich przekształceń jest niezwykle trudny nie tylko do detekcji ale przede wszystkim dla ilościowego opisu. Zatem analiza powierzchni katalizatora, tak pod względem jakościowym jak i ilościowym, przeprowadzona przez Doktoranta w ośrodku badawczym LCS ENSICAEN Uniwersytetu Dolnej Normandii w Caen we Francji, a której wyniki zostały szczegółowo zaprezentowane w pracy nr 4 są, w mojej ocenie, jednymi z najbardziej wartościowych. Część pracy zatytułowana *Wyniki i dyskusja* została pogrupowana na podrozdziały, z których każdy poświęcony jest podsumowaniu najbardziej istotnych wyników, które opisano w pracach P1-P5. Ten obszerny materiał pogrupowano w kontekście dyskusji najważniejszych informacji dotyczących właściwości badanych materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu metody wprowadzania fazy aktywnej oraz roli modyfikatorów w ich kształtowaniu (podrozdziały 6.1 i 6.2) oraz finalnie zwięzłe podsumowanie kluczowych wniosków płynących z badań katalitycznych utleniania glukozy, metanolu oraz cyprofloksacyny (podrozdział 6.3). Całość kończy rozdział podsumowujący wyniki pracy Doktoranta, spis cytowanej literatury (178 pozycji) oraz rysunków i tabel. W Części A zawarta została także informacja o osiągnięciach naukowych Doktoranta tj. spis publikacji i prezentacji naukowych, listę staży, wizyt i warsztatów naukowych, przyznanych wyróżnień -wszystko z podziałem na okres przed oraz w czasie kształcenia w Szkole Doktorskiej UAM.

Na dorobek naukowy Pana mgra Adriana Walkowiaka składa się 10 publikacji (w tym 2 prace powstały przez rozpoczęciem kształcenia w Szkole Doktorskiej), które ukazały się w czasopismach z bazy JCR. Podstawę przygotowania niniejszej pracy doktorskiej stanowi pięć prac a wiodący udział Pana Walkowiaka w ich powstaniu prac nie pozostawia najmniejszej wątpliwości. Jest on udokumentowany chociażby faktem, iż w każdej publikacji Doktorant jest pierwszym autorem, w czterem autorem korespondującym. Wyniki badań były prezentowane 27-krotnie na konferencjach naukowych.

Na szczególna uwagę zasługuje fakt iż sam Doktorant był beneficjentem projektów Narodowego Centrum Nauki (Preludium) oraz Ministstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Diamentowy Grant) jak i była zaangażowany jako wykonawca w realizacji zadań badawczych projektu Sonatina (NCN), kierowanego przez prof. UAM dra hab. Łukasza Wolskiego.

Aktywność naukowa Doktoranta jak i jej rezultaty były wielokrotnie nagradzane. Miało to miejsce już na samym początku kariery naukowej Doktoranta (przykładowo: Nagroda Dziekana za najlepszą pracę magisterską wykonaną na Wydziale Chemii UAM, w roku akademickim 2019/2020, Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za znaczące osiągnięcia w roku 2019/20, Nagroda Polskiego Towarzystwa Chemicznego za najlepszą pracę magisterską obronioną w 2020 r.) jak i na etapach późniejszych związanych z realizacja doktoratu (Stypendium Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza dla najlepszych doktorantów w roku akademickim 2022/23, Nagroda zespołowa Rektora za osiągnięcia naukowe w roku akademicki 2020/21 oraz 2021/22).

Biorąc pod uwagę tak wartość naukową przedstawionej do oceny pracy doktorskiej jak i ww. aspekty aktywności naukowej stwierdzam, że działalność badawcza Pana Adriana Walkowiaka spełnia z naddatkiem warunek samodzielności naukowej jakiej należy oczekiwać od osób pretendujących do stopnia naukowego.

**Uwagi polemiczne**

Z ciekawości, w odniesieniu do zawartości dysertacji, wymienię kilka uwag w nadziei na ich dyskusję już w czasie publicznej obrony pracy Pana Adriana Walkowiaka. Poniższe uwagi nie umniejszają mojej wysokiej oceny pracy.

(1) Interesujący jest fakt najwyższej intensywności pasm IR, a więc i ostatecznie stężenia, zarówno mostkowych grup Si(OH)Al jak i silanoli w materiale Au-Beta(IE) w odniesieniu do wyjściowego materiału Beta (Molecules 2020 , 25, 5781 Figure 6). Z czego wynika tak odmienna charakterystyka kwasowa katalizatora Au-Beta(IE)?

(2) Jak wygląda mechanizm procedury wymiany jonowej z zastosowaniem $HAuCl_4$?

(3) Czy postulowane silne oddziaływanie nanocząstek złota z centrami niobowymi znajduje potwierdzenie w ilościowych badaniach sorpcji pirydyny? (Catalysis Today, 2021, 382, 48–60)

(4) Jak wygląda atrybucja pasm tlenku azotu(II) oddziałującego z materiałami przedstawionymi w pracy Journal of Catalysis 434 (2024) 115504? Czy badania ilościowe sorpcji Py nie wniosłyby dodatkowych informacji ws. natury centrów Lewisa? Jakiemu związkowi odpowiada sygnał m/z=75?

**Wnioski końcowe**

Praca doktorska Pana mgr. Adriana Walkowiaka dotyczy bardzo aktualnych i niezmiernie ważnych zagadnień tak dla chemii środowiska i wielkotonażowych procesów przemysłowych. W mojej opinii praca nie budzi najmniejszych zastrzeżeń po względem formalnym i merytorycznym wnosząc wiele elementów nowości naukowej, tak w odniesieniu do części badawczej jak i interpretacyjnej. Analiza wyników oraz ich dyskusja wskazuje na dojrzałość naukową Doktoranta. Stosownie do powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra Adriana Walkowiaka spełnia kryteria

określone w art. 228 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku (Dz.U.2021 poz. 478) i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Przeprowadzone przez Pana mgra Adriana Walkowiaka badania naukowe w mojej ocenie cechuje wyróżniający poziom naukowy. Doktorant pełnił wiodącą rolę nie tylko w realizacji badań i przygotowaniu manuskryptów, ale przede wszystkim w opracowywaniu koncepcji badań. Dorobek naukowy mgra Adriana Walkowiaka, zarówno pod względem ilościowym jak i jakościowym należy uznać za wyróżniający na tym etapie kariery naukowej. Biorąc pod uwagę wysoką wartość merytoryczną przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej, rzetelność i dojrzałość w formułowaniu hipotez badawczych, obszerny zakres przeprowadzonych badań, które w mojej opinii stanowią istotny wkład w rozwój prac nad projektowaniem katalizatorów procesów katalitycznego utleniania ważnych środowiskowo procesów *wnoszę o wyróżnienie pracy.*

Elektronicznie
podpisany przez
Kinga Góra-Marek
Data: 2024.07.24
09:48:58 +02'00'