

Recenzja dotycząca spełnienia przez rozprawę doktorską **mgr Karoliny Kingi Ptaszyńskiej** warunków określonych w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (j.t. Dz.U. z 2020 r. poz. 85, z późn. zm.).

Mgr Karolina Kinga Ptaszyńska uzyskała stopień magistra w 2019 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Po ukończeniu studiów magisterskich mgr Ptaszyńska kontynuowała naukę i pracę badawczą w Szkole Doktorskiej na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Efektem pracy naukowej kandydatki jest 13 publikacji w tym większość w bardzo dobrych czasopiśmie renomowanych wydawnictw. Wyniki badań prezentowane były również na szeregu krajowych i zagranicznych konferencji naukowych. Mgr Ptaszyńska zdobyła doświadczenie jako kierownik projektu naukowego w ramach projektu badawczego finansowanego w ramach projektu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza. Co istotne, kandydatka odbyła również dwa trzymiesięczne zagraniczne staże naukowe na Uniwersytecie w Porto. Mgr Ptaszyńska wykazała wyjątkową aktywność w kierunku podnoszenia swoich kompetencji w analizie chemicznej biorąc udział w szeregu szkoleń organizowanych przez firmę Merck. Z informacji dostępnych recenzentowi można wnioskować, że kandydatka nie ubiegała się uprzednio o nadanie stopnia doktora. Podsumowując, przebieg dotychczasowej kariery naukowej oraz dorobek kandydatki oceniam jako bardzo dobry.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowiąca podstawę ubiegania się w aktualnym postępowaniu o nadanie stopnia doktora jest zatytułowana „Waloryzacja glicerolu z zastosowaniem katalizatorów węglowych”. Podstawą pracy doktorskiej mgr Ptaszyńskiej jest pięć anglojęzycznych, monotematycznych publikacji, które są częścią przedstawionej rozprawy. Rozprawa złożona jest w formie książki ze stroną tytułową, podziękowaniami, spisem treści, życiorysem naukowym, wykazem stosowanych skrótów, streszczeniami po polsku i po angielsku, oraz zasadniczą jej częścią. Część zasadnicza pracy składa się z listy monotematycznych publikacji, wstępu teoretycznego, przedstawienia celu i zakresu pracy, zwięzłego opisu syntezy i modyfikacji stosowanych materiałów oraz metod ich charakterystyki, a następnie przedstawienia wyników badań wraz ich omówieniem, podsumowania i wniosków, spisu cytowanej literatury naukowej, wydruku oryginalnych publikacji wraz z materiałami dodatkowymi, oraz oświadczeń współautorów. Układ pracy jest typowy, estetycznie zredagowany i czytelny, i oceniam go jako bardzo dobry. Część literaturowa – wstęp teoretyczny – dobrze wprowadza w ogólny obszar badań i kontekst ekonomiczny, oraz w zagadnienia związane ze sposobami waloryzacji glicerolu i bardziej szczegółowo w tematykę materiałów węglowych jako katalizatorów w procesach waloryzacji tego związku. Cytowane publikacje naukowe są dobrane poprawnie i obejmują zarówno przełomowe doniesienia w skali światowej, ważne publikacje z dziedziny, jak również specjalistyczne prace, tam gdzie jest to konieczne. Większość cytowanych publikacji ukazała w czasie ostatnich 10 lat, co jest uzasadnione, biorąc pod uwagę kontekst badawczy pracy.

Celem pracy sformułowanym przez kandydatkę było opracowanie układów węglowych o zaawansowanej strukturze jako układów katalitycznych w wybranych reakcjach waloryzacji glicerolu.

Tak sformułowany cel pracy jest bardzo ogólny, jednak podział pracy na zadania badawcze i związane z nimi pytania badawcze daje dobre pojęcia o zamierzeniach i założeniach badań zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej. Dodatkowo, cele badań są wskazane w każdej z prac wchodzących w skład cyklu publikacji monotematycznych. Zastosowane metody badawcze są opisane w publikacjach monotematycznych z cyklu stanowiącego podstawę rozprawy. Niemniej, nie są one opisane szczegółowo pod względem metodologii pomiarów i analizy wyników i brakuje zebrania i omówienia zastosowanych głównych metod i technik badawczych zastosowanych w pracy. Zastosowane metody badawcze są dobrze dobrane; pozwalają na skuteczną analizę struktury, morfologii i właściwości powierzchniowych badanych materiałów węglowych. Część rozprawy doktorskiej dotycząca omówienia wyników badań składa się z dwóch rozdziałów dotyczących charakterystyki stosowanych materiałów węglowych oraz analizy ich właściwości katalitycznych oraz rozdziału zawierającego podsumowanie i wnioski. Przedstawione rozdziały są syntetycznym zebraniem wyników z odpowiednich publikacji z cyklu.

W każdej z prac zastosowano inne materiały węglowe, które poddano modyfikacjom – funkcjonalizacji. Właściwości katalityczne materiałów zbadano w trzech procesach waloryzacji glicerolu; estryfikacji glicerolu za pomocą kwasu octowego, eteryfikacji glicerolu za pomocą alkoholu tert-butyłowego, oraz glicerolizy mocznika do węglanu glicerolu.

W pierwszej pracy, kandydatka skupiła się na reakcji estryfikacji glicerolu za pomocą kwasu octowego z wykorzystaniem sfunkcjonalizowanego termicznie zredukowanego tlenku grafenu (TRGO). TRGO był funkcjonalizowany poprzez wprowadzanie powierzchniowych grup o właściwościach kwasowych z wykorzystaniem H_2SO_4 , H_3PO_4 oraz generowaną in situ solą diazoniową (BDS). Głównym wynikiem tej pracy było stwierdzenie, że obecność silnie kwasowych grup $-SO_3H$ katalizuje proces estryfikacji najbardziej efektywnie, co zostało połączone z silną kwasowością tych grup. Ponadto, wykazano, że wytworzony materiał katalityczny cechuje się stabilnym działaniem w kolejnych cyklach reakcji.

Druga część rozprawy doktorskiej opiera się na trzech pracach dotyczących eteryfikacji glicerolu za pomocą alkoholu tert-butyłowego. Jako materiały zbadano najpierw włókna węglowe otrzymane z etylenu i izobutanu, a w kolejnym etapie komercyjne nanorurki węglowe o różnej czystości. Materiały węglowe funkcjonalizowane były w celu wprowadzenia powierzchniowych grup kwasowych za pomocą H_2SO_4 i BDS. Aby zwiększyć podatność na funkcjonalizację, nieoczyszczone nanorurki węglowe poddano rozdrobnieniu w młynie kulowym i wytworzono na nich amorficzną warstwę węglową z karbonizacji glukozy. Głównym wynikiem tej pracy było stwierdzenie, że obecność silnie kwasowych grup $-SO_3H$ katalizuje proces eteryfikacji najbardziej efektywnie, co zostało połączone z silną kwasowością tych grup. Pytania i uwagi dotyczące drugiej, czwartej i piątej publikacji z cyklu:

- Zastosowany skrót Glu kojarzy się typowo z kwasem glutaminowym.
- Efekty steryczne zostały wskazane jako istotne w badanym procesie. Czy materiały węglowe o uporządkowanej porowatości nie byłyby lepszymi kandydatami na katalizatory?
- CF_{1-bu} i CF_{et} zostały otrzymane z wysoką wydajnością w porównaniu z opisami syntez w cytowanej literaturze. Jednak jak zostało wskazane, wydajność nie jest tutaj kluczowa, a jakość otrzymanych materiałów. Jakie są możliwości optymalizacji zastosowanej syntezy, tak aby poprawić jakość otrzymywanych włókien węglowych?
- Glukoza została opisana jako prekursor swoistego kleju? Zasadne wydaje się użycie bardziej naukowej terminologii. Jakiego rodzaju powłoką jest materiał otrzymany z glukozy? Czy jest to materiał polimerowy czy już jest w pełni skarbonizowany?

- Jakiego rodzaju efekt synergistyczny występuje pomiędzy grupami zawierającymi siarkę i tlen?
- Czy analiza składu powierzchni grup funkcyjnych zawierających siarkę znajduje poparcie w wynikach XPS analizy składu powierzchni?
- Ilościowe oznaczenie $-SO_3H$ (P5, Tabela 1) zostało oparte na wynikach XPS. Jednostką tej wartości jest $mmol\ g^{-1}$. Proszę wyjaśnić procedurę obliczania tej wartości.
- Wyniki testów katalitycznych zostały opisane jako zadowalające. Czy są jakieś wymagania, które musi spełnić katalizator, aby opłacalne było jego zastosowanie w procesie przemysłowym lub inne obiektywne kryteria określania jakości opracowanych układów?

Trzecia praca z cyklu stanowiącego podstawę rozprawy doktorskiej poświęcona jest reakcji glicerolizy mocznika do węgla glicerolu. W odróżnieniu od pozostałych prac, zasadnicza funkcjonalizacja materiałów polegała na osadzeniu fazy tlenkowej o właściwościach zasadowych. W celu poprawy adhezji tlenków, zastosowane włókna węglowe zostały poddane wstępnemu utlenieniu termicznemu. Oprócz analizie korelacji właściwości kwasowo-zasadowych materiałów z ich aktywnością katalityczną przeprowadzono optymalizację warunków reakcji. Wykazano, że efektywne usuwanie amoniaku z mieszaniny reakcyjnej poprzez przepuszczanie gazu przez reaktor znacząco ogranicza reakcje uboczne w tym procesie. Pytania i uwagi dotyczące trzeciej publikacji z cyklu:

- Zastosowany skrót Gly kojarzy się typowo z glicyną.
- Różnice w dystrybucji ugrupowań kwasowo-zasadowych w materiałach MeO/CF są wskazane jako przyczyna różnej aktywności, lecz nie oznaczone ilościowo. Brakuje charakterystyki centrów zasadowych wprowadzanych przez naniesioną fazę tlenkową. Brakuje również charakterystyki centrów kwasowych. Proszę się ustosunkować do tej uwagi.

Podsumowując część rozprawy doktorskiej dotyczącej omówienia wyników badań, mogę stwierdzić, że jest ona na dobrym i bardzo dobrym poziomie naukowym. Przedstawione badania mają w głównej mierze charakter eksploracyjny i są ukierunkowane na praktyczne ich zastosowanie. Mgr Ptaszyńska w swojej pracy doktorskiej zaprezentowała możliwości skutecznej funkcjonalizacji tanich materiałów węglowych otrzymując skuteczne układy katalityczne do istotnych procesów waloryzacji glicerolu jako produktu ubocznego w produkcji biodiesla. Rozprawa jest bardzo dobrze przygotowana pod względem edytorskim. Na pochwałę zasługuje przygotowanie rysunków w postaci spolszczonej w części przedstawiającej wyniki badań wraz z omówieniem. Nie stwierdziłem nieprawidłowości w ocenianej rozprawie doktorskiej.

Pytania i uwagi dotyczące rozprawy i całego cyklu prac będących podstawą ubiegania się o stopień doktora:

- Właściwości kwasowe powierzchni, a w szczególności określenie mocy centrów kwasowych były kluczowe do określenia korelacji pomiędzy właściwościami powierzchniowymi badanych materiałów węglowych a ich aktywnością katalityczną. Całkowite stężenie centrów kwasowych A_{tot} , wydaje się nie do końca adekwatnym parametrem charakteryzującym badane materiały. W pracy brakuje analizy dystrybucji mocy centrów kwasowych sfunkcjonalizowanych materiałów, np. poprzez zastosowanie zasad o różnych mocach w miareczkowaniu odwrotnym. Proszę się ustosunkować do tej uwagi.
- Czy zostało sprawdzone, czy testy katalityczne były prowadzone w zakresie kinetycznym? Czy nie było ograniczeń dyfuzyjnych związanych morfologią katalizatorów i innych parametrów reakcji?

- Czy na aktywność katalityczną z zastosowaniem centrów kwasowych miała wpływ tylko moc tych centrów, czy również ich geometria? Czy można zaproponować jakieś inne, mocniejsze niż $-SO_3H$, powierzchniowe centra kwasowe?
- Czy pokazane widma Ramanowskie to widma uśrednione, typowe czy wybrane w inny sposób? Czy badane materiały, były homogeniczne pod względem struktury (I_D/I_G)?
- Rozdział *Podsumowanie* zawiera spis najważniejszych obserwacji. Są dosyć szczegółowe i techniczne. Brakuje syntetycznego przedstawienia wniosków naukowych i wyznaczenia dalszych kierunków badań. Proszę się ustosunkować do tej uwagi.
- Przeprowadzone badania mają charakter aplikacyjny. Czy uzyskane wyniki, lub wynikające z nich są patentowalne? Jaki są poziomy gotowości technologicznej (TRL) badanych procesów? Jakie są możliwości praktycznego zastosowania opracowanych katalizatorów?

Rozprawa doktorska dokumentuje ogólną wiedzę teoretyczną mgr Karoliny Kingi Ptaszyńskiej ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauk chemicznych. Kandydatka opisała ogólny kontekst naukowy podjętych badań, oraz bardziej szczegółowo zagadnienia związane katalityczną waloryzacją glicerolu z wykorzystaniem materiałów węglowych, które są bezpośrednio związane z tematyką rozprawy. Ponadto, w każdej z publikacji z cyklu monotematycznego, przedstawiony jest aktualny stan wiedzy dla danego zagadnienia jak i podstawy analizy wyników. Mgr Ptaszyńska miała kluczowy wkład w każdą z publikacji z cyklu monotematycznego. W zebranych pracach była głównym wykonawcą prac eksperymentalnych wraz obróbką i analizą danych jak również współautorem koncepcji badań. Co więcej, była również twórcą wstępnych wersji publikacji i pracowała nad nimi do osiągnięcia wersji końcowych prac. Zarówno publikacje jak i podsumowanie wyników badań wraz z omówieniem pozwalają stwierdzić, że rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez kandydatkę.

Podjęta przez doktorantkę tematyka badawcza jest aktualna i istotna zarówno z poznawczego punktu widzenia, jak i praktycznego zastosowania uzyskanych wyników. Mgr Ptaszyńskiej udało się zademonstrować skuteczność funkcjonalizacji materiałów węglowych z wykorzystaniem generowanej *in situ* soli diazoniowej w celu wytworzenia grup funkcyjnych o wysokiej kwasowości. Bardziej ogólnie, można stwierdzić, że kandydatce udało się opracować materiały węglowe o zaawansowanej strukturze jako główne komponenty układów katalitycznych do konwersji glicerolu do wartościowych produktów. Opracowane metody funkcjonalizacji materiałów węglowych mają również bardziej ogólne znaczenie, gdyż mogą być stosowane w każdej reakcji wymagającej silnych centrów kwasowych na powierzchni katalizatora.

Część badań została zrealizowana we współpracy międzynarodowej z naukowcami z jednostki, w której kandydatka odbywała staże naukowe. Wszystkie prace zostały opublikowane jako oryginalne prace badawcze w czasopismach naukowych, przy czym trzy w formule *Open Access*. Wszystkie czasopisma mają przypisane 140 punktów na liście MNiSW. Reasumując, stwierdzam, że przedstawiona do zaopiniowania rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (j.t. Dz.U. z 2020 r. poz. 85, z późn. zm.).

Kraków, 18.12.2024

dr hab. Paweł Stelmachowski, prof. UJ