



Poznań, 16.12.2024 r.

## Recenzja

### rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Ptaszyńskiej pt. „Waloryzacja glicerolu z zastosowaniem katalizatorów węglowych”

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz pismo Dziekana Wydziału Chemii prof. dr. hab. Macieja Kubickiego z dnia 11.10.2024 r., w sprawie wykonania recenzji załączonej rozprawy doktorskiej.

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pt.: „*Waloryzacja glicerolu z zastosowaniem katalizatorów węglowych*”. Praca została przygotowana przez Panią mgr Karolinę Ptaszyńską pod kierunkiem prof. dr. hab. Mieczysława Kozłowskiego, i pomocą promotorską Pani dr Anny Malaika.

Przedstawiona do recenzji dysertacja została przygotowana przez Autorkę w formie przewodnika po publikacjach i zawiera omówienie wyników badań opisanych w 5 artykułach naukowych. Wszystkie prace ukazały się w czasopismach o obiegu międzynarodowym takich jak: *Fuel* (IF 6,7); *Scientific Reports* (IF 3,8); *Catalysis Science & Technology* (IF 4,4) oraz dwie w *Molecules* (IF 4,2), dla których łączny współczynnik oddziaływania wyniósł 23,3. Na całkowity dorobek publikacyjny Doktorantki składa się jeszcze osiem innych artykułów opublikowanych w wymienionych wcześniej czasopismach *Fuel*, *Scientific Reports*, *Molecules*, a także w *Diamond and Related Materials*, *Nanomaterials* i *Catalysis Today*. Nie zostały one jednak włączone do monotematycznego cyklu tworzącego podstawę doktoratu, chociaż pobieżna analiza przede wszystkim tytułów wskazuje w przypadku niektórych publikacji na pewną spójności tematyczną z pracami, na podstawie których powstała oceniana dysertacja. Trudno jednak z tym faktem polemizować, decyzja została podjęta przez Autorka na podstawie znanych sobie powodów.

Specyfika rozpraw doktorskich przygotowywanych w postaci monotematycznego cyklu publikacji jest taka, że prezentowane prace przed opublikowaniem zostały poddane wnikliwej ocenie przez ekspertów w danej dziedzinie, co sprawia, że kolejna ocena tych prac wydaje się być zbędną. Z drugiej jednak strony, oprócz kopii wspomnianych artykułów, przesłana do recenzji rozprawa doktorska zawiera również rodzaj przewodnika po badaniach realizowanych przez Doktorantkę w ramach Jej pracy naukowej. Rozwiązanie takie można potraktować w kategorii ułatwienia dla recenzenta, ponieważ może on wówczas wykazać się aktywnością krytyka nie będąc oskarżonym o powielanie recenzji.

Zagadnienia opisywane w ocenianej rozprawie doktorskiej są niezwykle interesujące i należy je uznać jako bardzo aktualne, w sposób pośredni wpisują się bowiem w tematykę badań, która wydaje się dominować w ogólnościowych trendach, ponieważ w rozwój odnawialnych źródeł energii zainteresowane są zarówno państwa zachodnie i wschodnie, jak i północne i południowe. Może te ostatnie najmniej, nie zmienia to jednak faktu, że w poszukiwaniu nowych rozwiązań w zakresie modyfikacji składu i jakości paliw, zaangażowanych jest wiele państw, a oczekujących pozytywnych efektów tych poszukiwań z pewnością jest jeszcze więcej. W świetle radykalnego wzrostu cen paliw oraz kurczących się zasobów paliw kopalnych, nauka dostarczająca rozwiązań w kwestii biodiesla musi wzbudzać duże zainteresowanie. Z pewnością, zbliżająca się przyszłość tego nie zmieni, a wręcz spowoduje nasilenie się badań, których celem będzie dostarczenie skutecznych sposobów zastępowania dotychczas stosowanych rozwiązań w szeroko rozumianej gospodarce paliw. Badania Pani mgr Karoliny Ptaszyńskiej, jak już wyżej wspomniałem dokładają cegiełkę do rozwoju badań zmierzających do rozwiązania problemów związanych z produkcją biopaliw. W swojej dysertacji, ale również w publikacjach, których jest współautorką, porusza kwestie związane z zagospodarowaniem glicerolu, będącego produktem ubocznym przy produkcji biodiesla. Po przeczytaniu wspomnianych prac, czytelnik poznaje sposoby prowadzące do przemiany glicerolu w produkty, które mogą być dalej wykorzystywane w różnych dziedzinach życia. Można zatem założyć, że oceniana rozprawa doktorska stanowi swoiste połączenie nauki z praktyką, nadając tej pierwszej praktyczny sens. Tylko bowiem badania, z rozbudowanym aspektem aplikacyjnym mogą stanowić modelowe połączenie nauki i przemysłu.

Z urzędowego obowiązku wspomnę, że przedstawiona do recenzji dysertacja Pani mgr. Karoliny Ptaszyńskiej, w porządku chronologicznym zawiera życiorys naukowy wraz z zestawieniem pełnej aktywności naukowej Doktorantki. Na tą ostatnią składają się publikacje zarówno te stanowiące podstawę doktoratu, jak i te nie włączone w osiągnięcie doktorantki, ponadto informacje o udziałach: w konferencjach, zarówno tych krajowych, jak i o zasięgu

międzynarodowym, w grantach i szkoleniach, w stażach naukowych w ośrodku zagranicznym, współpraca naukowa oraz nagrodach i wyróżnieniach. To wszystko daje obraz znacznego zaangażowania Doktorantki w procesy tworzenia, ale również prezentacji nauki, co uważam za szczególnie warte podkreślenia. Na dalszych stronach ocenianej dysertacji można znaleźć wykaz stosowanych skrótów i dalej streszczenie w języku polskim i angielskim. Ten fragment dysertacji, który można zaliczyć jako rodzaj wstępu do badań, kończy ponowny wykaz publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej. Tym razem wspomniane zestawienie zostało wzbogacone o dane bibliometryczne publikacji. Na kolejnych stronach, tzn. od strony 31 do 42, Autorka przedstawia *Cześć literaturową* swojej rozprawy, w której wprowadza czytelnika w zagadnienia, które poruszała w badaniach realizowanych w ramach doktoratu. Opisane są między innymi wybrane przez Autorkę sposoby waloryzacji glicerolu, a więc wspomniane są procesy estryfikacji do octanów, eteryfikacji do eterów tert-butyłowych glicerolu oraz gliceroliza mocznika. Informacje dotyczące wspomnianych procesów wzbogacone są o dane dotyczące stosowanych katalizatorów oraz, co istotne z punktu widzenia doktoratu, wykorzystywanych materiałów węglowych. W kolejnym rozdziale, czytelnik, może poznać cel, jaki sobie postawiła Autorka przystępując do badań związanych z doktoratem. Należy wspomnieć, że nie jest to zadanie łatwe, ponieważ rzeczywiste intencje Doktorantki dotyczące tego co ma zamiar zrealizować w ramach pracy badawczej zostały ukryte pomiędzy uzasadnieniem podjęcia się tą, a nie inną tematyką badań, a zestawieniem szczegółowych zadań badawczych realizowanych w doktoracie. Autorka przewodnika po publikacjach deklaruje, że celem prowadzonych badań w ramach ocenianej pracy doktorskiej było opracowanie układów węglowych o zaawansowanej strukturze, a następnie zbadanie ich właściwości katalitycznych w wybranych reakcjach z udziałem glicerolu. Założony efekt, zdaniem Doktorantki można osiągnąć dzięki wykorzystaniu pochodnych grafenu, nanorurek, czy włókien węglowych pochodzących od różnych prekursorów.

Po dokładnym przeczytaniu zarówno publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe Pani mgr. Karoliny Ptaszyńskiej, jak i załączonego przewodnika, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że założony cel został zrealizowany. Nie mam również wątpliwości, że wyniki badań opublikowanych w artykułach stanowiących podstawę przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej tworzą spójny tematycznie materiał naukowy.

Natomiast, jeśli chodzi o powody, dla których Pani mgr Karolina Ptaszyńska zajęła się tematyką związaną z wykorzystaniem materiałów węglowych w procesach walidacji glicerolu, muszę przyznać, że nie budzą większych moich zastrzeżeń, może poza jednym stwierdzeniem: *...Natomiast analiza doniesień literaturowych dowiodła, iż niewiele jest publikacji dotyczących*

*badan aktywnosci katalitycznej zaawansowanych materialow węglowych, takich jak np. próbki na bazie grafenu, włókna, czy rurki węglowe...* Po przeczytaniu tego zdania mogą pojawić się wątpliwości dwojakie w swojej naturze. Z jednej strony są to kwestie nomenklaturowe, związane z wyrażeniem rurki węglowe, z drugiej zaś, czytelnik może zadawać sobie pytania o nowatorski aspekt doktoratu. Co prawda, jak to zostało podkreślone w przewodniku *niewiele jest publikacji traktujących o zbliżonej tematyce*, ale są, co zatem można zapisać jako pierwiastek nowatorski zaprezentowanych w doktoracie badań? Wydaje się, że wątek ten powinien być nieco bardziej wyeksponowany w trakcie przygotowania przewodnika po publikacjach, ułatwiłoby to odbiór, a przede wszystkim ocenę opisanych badań.

Po zamieszczonych na stronach 49 do 78, syntetycznie opisanych wynikach czytelnikowi ukazuje się obszerne podsumowanie dotyczące badań przeprowadzonych w ramach opisanego cyklu publikacji. Można się zastanawiać, dlaczego Autorka nie pokusiła się o przedstawienie najważniejszych wniosków doktoratu, zgodnie ze swoim zamiarem, który zasygnalizowała w pierwszym akapicie wspomnianego podsumowania. Tę część dysertacji, którą nazwałem przewodnikiem po publikacjach przyjętych przez Autorkę jako podstawę rozprawy doktorskiej, kończy zawierająca 81 pozycji bibliografia. W dalszej części rozprawy, zamieszczone zostały kopie pięciu artykułów, najważniejszych z punktu widzenia doktoratu. Całość dysertacji wieńczy oświadczenia autorów o udziale w powstaniu przedstawionych wcześniej publikacji. Po zapoznaniu się z nimi można wyciągnąć wniosek, że Pani mgr Karolina Ptaszyńska miała wiodący udział w ich powstaniu. W tym miejscu, uważam, że należy docenić duży wkład pracy włożony przez Doktorantkę w realizację zaplanowanych zadań badawczych, czego potwierdzeniem są prace, zarówno te włączone do doktoratu, jak i te które nie zostały zaliczone do monotematycznego cyklu stanowiącego podstawę ocenianej rozprawy. Na tę kwestię można spojrzeć jeszcze z innej strony, która wskazuje na szerokie zainteresowania naukowe Pani mgr Karoliny Ptaszyńskiej, które wyraźnie wykraczają poza obszar objęty doktoratem. Z kolei, potwierdzeniem dużego zaangażowanie Doktorantki w prace badawcze mogą być dwa staże naukowe w ośrodku naukowym w Portugalii, liczne udziały w konferencjach naukowych, a także uczestnictwo w pracach realizowanych w ramach 3 grantów.

Po lekturze zarówno przedstawionej do recenzji dysertacji, jak i zamieszczonych publikacji będących podstawą doktoratu, nasunęło mi się kilka pytań i wątpliwości. Za najistotniejsze uważam, te związane z doбором materiałów węglowych wykorzystanych w realizowanych badaniach. Chodzi o kryteria, jakie Doktorantka brała pod uwagę przy wyborze węgla w celu zbadania ich katalitycznych właściwości w reakcjach z udziałem

glicerolu. Chciałbym poznać powody, dla których sięgnięto po zredukowany termicznie tlenek grafitu/grafenu, włókna węglowe syntezowane z izobutanu i etylenu oraz z gazu płynnego w oparciu o metodę CCVD, ponadto wielościennie nanorurki węglowe? Wyjaśnienie tej kwestii pozwoliłoby jeszcze lepiej zrozumieć intencje Autorki badań.

Analizując wpływ czynników modyfikujących materiały węglowe w kontekście ich wykorzystania do selektywnego otrzymywania węglanu glicerolu, Autorka postanowiła zbadać rolę metali, a właściwie ich tlenków naniesionych na powierzchnię włókien węglowych otrzymanych z gazu płynnego LPG. Wspomniane badania i uzyskane wyniki zostały opisane w pracy zapisanej symbolem P3. Lektura tej pracy skłoniła mnie do pytania, dlaczego Autorka nie próbowała modyfikować metalami, ewentualnie ich pochodnymi innymi materiałami węglowymi badanych i opisanych w dysertacji w kontekście katalitycznej roli w reakcjach z udziałem glicerolu?

Na rolę metali w modyfikacji materiałów węglowych należałoby, moim zdaniem spojrzeć jeszcze z innej strony. Chodzi o ewentualny udział metalu w modyfikacji zredukowanego termicznie, jak to Doktorantka zaznacza tlenku grafenu. Mam tutaj przede wszystkim na myśli ewentualne zanieczyszczenie syntezowanego wcześniej tlenku grafitu, manganem, który mógłby pochodzić od utleniacza, czyli  $\text{KMnO}_4$ , użytego do przetlenienia grafitu metodą Hammersa. Skąd zatem wiadomo, że w produkcie, otrzymanym po termicznej redukcji nie było pozostałości wspomnianego manganu, skoro, Autorka sama wspomina zarówno w dysertacji, w części literaturowej na str. 58, jak i w artykule oznaczonym symbolem P1, stanowiącym podstawę doktoratu, o obecności 2% siarki będącej efektem niecałkowitego usunięcia reagentów użytych w syntezie wspomnianego materiału. Teoretycznie, wydaje się, że nieco łatwiejszym wyzwaniem byłoby usunięcie siarki aniżeli pozostałości metalu.

Kwestię zanieczyszczeń metalami można jeszcze podjąć w przypadku jednego z rodzajów nanorurek węglowych, które w swoich badaniach używała Doktorantka. Chodzi o materiał zapisany symbolem  $\text{CNT}_{\text{CN7000}}$ , o którym to materiale czytelnik dowiaduje się, że był zanieczyszczony metalami. Czy wiadomo jakie to były metale i przede wszystkim jaki mogły mieć wpływ na przeprowadzane przez Autorkę badania. Przy okazji nanorurek węglowych pojawia się kolejna wątpliwość związana z zawartością w nich węgla, chodzi o materiał oznaczony symbolem  $\text{CNT}_{\text{NC3100}}$ . Wydaje się, że procentowy udział tego pierwiastka wspomniany w dysertacji nieci różni od tego, podanego w publikacjach zapisanych symbolami P4 i P5, opisującymi badania z udziałem nanorurek węglowych.

Kolejna moja uwaga jest natury terminologicznej i związana jest z badaniami traktującymi o roli termicznie zredukowanego tlenku grafenu, opisanego w kontekście jego



katalitycznej aktywności w reakcjach z udziałem glicerolu. Otóż, mam pewne wątpliwości jaki materiał doktorantka badała przy okazji wspomnianych prac badawczych. Z lektury części literaturowej przedstawionej do oceny dysertacji, a przede wszystkim publikacji oznaczonej symbolem P1 wynika, że do momentu termicznie przeprowadzanej redukcji, badanym materiałem był tlenek grafitu. Natomiast, po wyjęciu z pieca zredukowanego materiału, okazało się, że jest to termicznie zredukowany tlenek grafenu. Pojawia się zatem uzasadniona wątpliwość, co tak naprawdę Doktorantka bada oraz czy termiczna obróbka w 800°C w atmosferze argonu może przyczyniać się nie tylko do redukcji ilości tlenu, czy zwiększania przestrzeni międzygrafenowej, ale również do zmniejszenia ilości warstw grafenowych?

Jeśli już mowa o terminach stosowanych przez Doktorantkę w swojej dysertacji, to nieco męczącym staje się wielokrotne czytanie użytego przez Autorkę przysłówka „*dość*” w kontekście wyrażenia na przykład stopnia rozwinięcia powierzchni, czy ilości tlenu na powierzchni jednej z próbek. Czytelnik zatem dowiaduje się, że występuje materiał o *dość* wysokiej powierzchni właściwej, czy też o *dość* dużej zawartości tlenu. Z tą pierwszą właściwością wydaje się, że Autorka również miała pewne problemy, ponieważ próbując ocenić stopień rozwinięcia powierzchni właściwej poszczególnych materiałów, zapisała, że termicznie zredukowany tlenek grafenu/grafitu charakteryzuje się *dość* *wysoką* *powierzchnią* *właściwą* ponieważ wyniosła ona 617 m<sup>2</sup>/g. Z kolei, w przypadku włókien węglowych otrzymanych z izobutanu i etylenu, powierzchnia właściwa wyniosła odpowiednio 115 m<sup>2</sup>/g i 174 m<sup>2</sup>/g, co zdaniem Autorki odpowiadało *umiarkowanemu* *rozwinięciu* *powierzchni*. Podobne określenie zostało użyte do opisu rozwinięcia powierzchni właściwej dwóch rodzajów nanorurek węglowych, które wynosiło 406 i 243 m<sup>2</sup>/g. Autorka mogłaby wybrnąć w prosty sposób z tej kłopotliwej sytuacji, gdyby zamieściła wyjaśnienie do jakiego poziomu rozwinięcia powierzchni określana jest ona mianem umiarkowanej, a kiedy zaczyna się już wysoka. Interesującym byłoby poznać, kiedy mamy do czynienia z niską, a kiedy z bardzo wysoko rozwiniętą powierzchnią właściwą.

Pomimo wspomnianych w recenzji uwag, uważam, że recenzowana rozprawa reprezentuje wysoki poziom naukowy, a wymienione uwagi i wątpliwości nie umniejszają jej pozytywnej oceny. Doktorantka uzyskała szereg ciekawych wyników, czego potwierdzeniem są przede wszystkim artykuły naukowe stanowiące podstawę doktoratu, ale również te nie włączone w monotematyczny cykl. Dodatkowo, wyniki uzyskane w trakcie realizacji doktoratu prezentowane były na konferencjach naukowych, również tych o zasięgu międzynarodowym. Potwierdzeniem rozwoju naukowego Pani mgr Karoliny Ptaszyńskiej jest Jej uczestnictwo w projektach naukowych oraz dwa staże naukowe odbyte w jednostce naukowej poza granicami

Polski. Wymienione powyżej aspekty działalności naukowej Doktorantki, zasługują na szczególne podkreślenie ponieważ bardzo wyraźnie wpisują się one w aktualnie obowiązujący trend związany z rozwojem karier naukowych. Przytoczone fakty oraz napisana dysertacja upoważniają mnie do stwierdzenia, że Pani mgr Karolina Ptaszyńska posiada wiedzę i umiejętności, którymi powinien charakteryzować się doktor nauk chemicznych.

W podsumowaniu, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr Karoliny Ptaszyńskiej spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawa o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami), w związku z tym, wnoszę o dopuszczenie Panią mgr Karolinę Ptaszyńską do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

