

Łódź, 05.12.2019

dr hab. inż. Paweł Mierczyński, prof. PŁ
Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny,
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, I-31

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pani mgr. Sylwii Jarmolińskiej pt.
„Nanostrukturalne materiały do celów katalitycznych
- synteza i właściwości fizykochemiczne”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Sylwii Jarmolińskiej wykonana została w Pracowni Chemii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, promotorem pracy jest Pani Profesor dr. hab. Izabela Nowak, natomiast promotorem pomocniczym w rozpatrywanej rozprawie jest dr Agata Wawrzyńczak.

Tematyka rozprawy doktorskiej Doktorantki wpisuje się w zagadnienie syntezy unikalnych materiałów nanostrukturalnych. Materiały nanostrukturalne, do których zalicza się uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe z uwagi na swoje specyficzne właściwości posiadają różnorakie zastosowanie. Układy te dzięki rozwiniętej powierzchni właściwej, uporządkowanemu systemowi jednorodnych porów, łatwej separacji ze środowiska reakcji oraz możliwości ich wielokrotnego użycia stanowią idealny nośnik katalityczny dla katalizatorów heterogenicznych. Fakt ten potwierdza obserwowany w ostatnim czasie wzrost zainteresowania tymi materiałami, które po odpowiedniej funkcjonalizacji, bądź promocji mogą stać się obiecującymi układami katalitycznymi w wielu procesach chemicznych.

Przedstawiona mi do oceny bardzo obszerna praca doktorska licząca 317 stron podzielona jest według tradycyjnego schematu. Wstęp (2 strony), część literaturowa (66

stron), cel pracy (1 strona), metodyka pracy (30 stron), wyniki badań i ich dyskusja (186 stron). Rozprawę zamyka podsumowanie, najważniejsze wnioski wypływające z pracy oraz literatura (łącznie 18 stron). Dla jasności czytelnika Doktorantka na początku pracy wyjaśniła wszystkie skróty użyte w opracowaniu, na zakończenie przedstawiła swój dorobek naukowy. Praca zawiera dodatkowo opisy wszystkich tabel i rysunków, które są przedstawione w odrębnych załącznikach.

Cześć literaturowa pracy rozpoczyna się wprowadzeniem do tematyki rozprawy. Doktorantka omawia w niej charakterystykę uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6. W kolejnych rozdziałach Pani mgr Sylwia Jarmolińska opisuje czynniki determinujące otrzymanie materiałów o pożądanej uporządkowanej strukturze mezoporowatej oraz metody otrzymywania modyfikowanych i niemodyfikowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. Kolejne rozdziały części literaturowej przedstawiają zagadnienia dotyczące katalizy heterogenicznej oraz przedstawiają przykładowe zastosowania matryc typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6 zmodyfikowanych grupami organicznymi lub atomami metali, w różnego rodzaju reakcjach katalitycznych.

Głównym celem opiniowanej rozprawy było „opracowanie nowych nanostrukturalnych materiałów przeznaczonych do celów katalitycznych”. Należy tu podkreślić, że realizacja tak założonego celu wymagała znajomości przez Doktorantkę różnorodnych metod preparatyki oraz technik badawczych. Pani Sylwia Jarmolińska otrzymała niemodyfikowane nanostrukturalne materiały krzemionkowe typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6 oraz modyfikowane organicznymi grupami funkcyjnymi zawierającymi atomy siarki lub azotu oraz materiały po wspomnianej funkcjonalizacji oraz promowane atomami platyny. Wprowadzanie atomów platyny na powierzchnię mezoporowatych krzemionek przeprowadziła dwiema metodami, tzn. poprzez impregnację zwilżeniową oraz na drodze współstrącania. Zsyntetyzowane materiały poddane zostały szczegółowej charakterystyce fizykochemicznej oraz katalitycznej. Jako reakcję testową do sprawdzenia aktywności katalitycznej zsyntetyzowanych materiałów zawierających centra aktywne o charakterze kwasowym w postaci grup sulfonowych, zastosowano reakcję alkilowania Friedla-Craftsa. Natomiast, w celu sprawdzenia możliwości wykorzystania w reakcjach katalizy zasadowej materiałów posiadających centra aktywne w postaci organicznych grup aminowych,

przeprowadzono reakcję kondensacji Knoevenagla. Dodatkowo, w celu zidentyfikowania obecności centrów aktywnych o charakterze zasadowym, a także do oceny właściwości zasadowych otrzymanych materiałów nanostrukturalnych, przeprowadzono reakcję rozkładu alkoholu diacetonowego. Warty podkreślenia jest mnogość spreparowanych w ramach pracy przez Autorkę układów katalitycznych, których właściwości fizykochemiczne i katalityczne w badanych procesach zostały określone przez Doktorantkę.

Cel pracy został określony poprawnie i nie wnoszę do niego uwag. Należy podkreślić że jego realizacja wymagała dużego eksperymentalnego wkładu od Doktorantki.

W części metodycznej pracy doktorantka przedstawia w sposób szczegółowy spis odczynników chemicznych wykorzystywanych w trakcie badań, objaśnia symbole wykorzystywane do oznaczania materiałów nanostrukturalnych, procedury syntezy otrzymanych materiałów (MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6) oraz opis metod badawczych stosowanych do charakteryzacji fizykochemicznej spreparowanych układów katalitycznych. Koniec tej części pracy zawiera szczegółowy opis warunków prowadzenia reakcji katalitycznych oraz parametrów analizy chromatograficznej mieszanin poreakcyjnych.

Część doświadczalna pracy zawiera 11 podrozdziałów, z których 10 podrozdziałów poświęconych jest szczegółowej charakterystyce fizykochemicznej otrzymanych materiałów z wykorzystaniem różnorodnych technik badawczych, m.in. niskokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), niskotemperaturowej sorpcji azotu, analizy elementarnej, analizy kwasowości, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), skaningowej mikroskopii elektronowej z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX) oraz spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS). Ostatni- 11 podrozdział pracy poświęcony jest omówieniu właściwości katalitycznych otrzymanych układów w reakcjach Friedla-Craftsa, kondensacji Knoevenagla oraz w procesie rozkładu alkoholu diacetonowego. Reakcję alkilowania Friedla-Craftsa prowadzono z wykorzystaniem katalizatorów zawierających grupy sulfonowe, jak również katalizatory bifunkcyjne zawierające zarówno grupy sulfonowe jak i atomy platyny. W reakcji kondensacji Knoevenagla oraz rozkładzie alkoholu

diacetonowego zastosowano katalizatory zawierające grupy aminowe, jak również katalizatory bifunkcyjne zawierające zarówno grupy aminowe jak i atomy platyny.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej mgr Sylwii Jarmolińskiej zaliczam:

1. Opracowanie efektywnej metody syntezy nanostrukturalnych materiałów krzemionkowych typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6 modyfikowanych organicznymi grupami funkcyjnymi zawierającymi heteroatomy (atomy siarki lub azotu), jak i sfunkcjonalizowanych tymi samymi ugrupowaniami oraz atomami platyny;
2. Stwierdzenie na podstawie przeprowadzonych badań FTIR, iż procesy kalcynacji oraz ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami prowadzą do efektywnej metody usuwania związku strukturotwórczego z wnętrza porów niemodyfikowanych krzemionek;
3. Potwierdzenie na podstawie wykonanych badań z wykorzystaniem TEM uporządkowanej struktury porów w otrzymanych materiałach;
4. Udowodnienie na podstawie wykonanych analiz z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) skutecznej metody utleniania grup tiolowych do sulfonowych w przypadku materiałów typu MCM-41 modyfikowanych grupami sulfonowymi oraz atomami platyny metodą współstrącania. Dodatkowo na podstawie zebranych w trakcie analizy XPS wysokorozdzielczych widm w zakresie energii wiązania 68-88 [eV] dla badanych układów potwierdzono, iż proces redukcji prowadzonej z wykorzystaniem H₂ bądź NaBH₄ prowadziły do redukcji jonów Pt⁴⁺ praktycznie całkowicie do metalicznej platyny. Potwierdzono również, wyższą efektywność redukcji z wykorzystaniem gazowego wodoru.
5. Wykazanie opierając się na przeprowadzonych badaniach aktywności katalitycznej, że materiały nanostrukturalne modyfikowane grupami sulfonowymi, wykazują wysoką aktywność katalityczną w reakcji alkilowania Friedla-Craftsa, zachodzącą pomiędzy anizolem a alkoholem benzylovym.

Dysertacja Pani mgr Sylwii Jarmolińskiej, choć jest bardzo obszerna, została starannie przygotowana i nie wzbudza istotnych zastrzeżeń. Autorka posługuje się w niej zrozumiałym, łatwym w odbiorze językiem. Układ recenzowanej pracy jest przejrzysty i czyta się ją z przyjemnością. Obowiązkiem recenzenta jest również przedstawienie komentarzy, uwag dyskusyjnych oraz wskazanie pewnych niedoskonałości których nie da się uniknąć podczas przygotowywania tak obszernego opracowania:

1. Czy układy katalityczne przed właściwymi pomiarami XPS były redukowane w wodrze „in situ” ?
2. Czy istnieje aplikacyjne zastosowanie otrzymanych układów katalitycznych?
3. Do jakich innych reakcji zastosowałyby Doktorantka bazując na swoich wynikach badań właściwości fizykochemicznych otrzymane układy katalityczne?
4. Korzystne byłoby wzbogacenie otrzymanych wyników aktywności katalitycznej o badania kinetyczne;

Powyższe uwagi nie wpływają jednakże na bardzo wysoką ocenę całości dysertacji. Na podstawie recenzowanej pracy doktorskiej mgr. Sylwii Jarmolińskiej można stwierdzić, iż wykazała się dobrą wiedzą w obszarze realizowanej tematyki badawczej oraz umiejętność planowania i prowadzenia badań, a zebrany przez Doktorantkę materiał badawczy znacząco poszerza stan wiedzy w dziedzinie nanomateriałów.

Na dorobek naukowy Pani mgr Sylwii Jarmoliskiej składa się współautorstwo w 2 publikacjach naukowych oraz 45 komunikatów prezentowanych w formie wystąpień ustnych (16), komunikatów posterowych (38) na konferencjach krajowych oraz międzynarodowych. Wartym podkreślenia jest również fakt, iż doktorantka odbyła miesięczny staż naukowy w Fritz-Haber-Institute der Max-Planck-Gesellschaft w Berlinie. Na uwagę zasługuje również fakt, iż Pani Sylwia Jarmolińska w trakcie swoich studiów doktoranckich otrzymała stypendium dla najlepszych doktorantów przyznawane przez Rektora UAM oraz była wyróżniona za prezentowany poster podczas X Poznańskiej Konferencji Naukowej „Chemia - Nauka i Przemysł”. Doktorantka brała również czynny udział w badaniach w ramach realizowanych dwóch projektów badawczych.

W podsumowaniu stwierdzam, iż przedłożona mi do oceny praca doktorska Pani mgr Sylwii Jarmolińskiej pt. „Nanostrukturalne materiały do celów katalitycznych - synteza i właściwości ” spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r. (Dz. U. nr 65 poz. 595) z późniejszymi zmianami. Wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Sylwii Jarmolińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę aktualność tematyki badawczej recenzowanej dysertacji, bardzo wysoki poziom badań naukowych wykonanych przez Doktorantkę wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im Adama Mickiewicza w Poznaniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Sylwii Jarmolińskiej.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Moczyński', is positioned in the lower right area of the page.