



dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel: 61 665 3748, fax: 61 665 3649  
e-mail: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl

Poznań, 2.12.2019 r.

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**mgr Sylwii Jarmolińskiej**

z tytułu

**„Nanostrukturalne materiały do celów katalitycznych**

**– synteza i właściwości fizykochemiczne”**

**Podstawa:** uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz pismo Prodziekana ds. naukowych Wydziału Chemii UAM prof. dra hab. Marcina Hoffmanna z dnia 26.11.2019 r.

**Podstawa prawna:** art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Sylwii Jarmolińskiej została zrealizowana w Pracowni Chemii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę wykonano pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Izabeli Nowak, wysokiej klasy autorytetu w zakresie m.in. syntezy i modyfikacji nowych uporządkowanych mezoporowatych materiałów, w tym nanomateriałów, wysokowartościowych i masowych chemikaliów z użyciem heterogenicznych katalizatorów, a także nowoczesnych strategii syntezy składników kosmetycznych i kosmeceutycznych. Rolę promotora pomocniczego powierzono Pani dr Agacie Wawrzyńczak.

Przy ocenie merytorycznej rozprawy doktorskiej brano pod uwagę następujące kryteria: oryginalność zaproponowanych badań, trafność wyboru problemu badawczego, opracowaną metodologię, adekwatność wykorzystanych metod i technik pomiarowych oraz umiejętność merytorycznej, naukowej dyskusji uzyskanych wyników, w odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy, połączoną z odpowiednim wyciągnięciem najistotniejszych, kluczowych wniosków. Aspektem

dotychczasowej oceny, choć także bardzo istotnym, są osiągnięcia naukowe Pani mgr Sylwii Jarmolińskiej.

Nanotechnologia stanowi dziedzinę nauki o stosunkowo krótkim, ale bardzo intensywnym od kilkudziesięciu lat rozwoju. Przez okres ostatnich kilku lat zaobserwowano jej dynamiczny rozwój i wzrost popularności, związany przede wszystkim z możliwością poprawy jakości życia codziennego ludzi, a także licznych procesów, powszechnie stosowanych w przemyśle. Swoją uniwersalność nanotechnologia zawdzięcza połączeniu takich nauk jak: fizyka, chemia czy biologia, co pozwala na zastosowanie jej w medycynie, elektronice czy inżynierii materiałowej. W tej perspektywie istotnym staje się rozwój materiałów nanostrukturalnych, szczególnie możliwość ich kontrolowanego projektowania i syntezy, co daje szansę uzyskania odpowiedniej struktury i zdefiniowanych właściwości fizykochemicznych i użytkowych finalnych produktów, z przeznaczeniem do różnych celów, w tym m.in. katalitycznych.

Kluczowe zagadnienia w obrębie wyżej wspomnianych obszarów, w szczególności projektowania funkcjonalnych materiałów nanostrukturalnych do zastosowań katalitycznych, są domeną recenzowanej dysertacji doktorskiej Pani mgr Sylwii Jarmolińskiej, co świadczy o aktualności problemu badawczego, jak i umiejętności doboru tematyki badawczej w aspekcie rozwoju badań podstawowych oraz ich przełożeniu na aspekt użytkowy. O znaczeniu wyżej nakreślonych kierunków badań świadczą dane statystyczne zaczerpnięte z bazy SCOPUS, z dn. 29.11.2019 r. I tak dla poszczególnych obszarów tematycznych wynoszą one odpowiednio: *nanostructured materials* – 636 159, *heterogeneous catalysts* – 286 060 oraz *heterogeneous catalysis* – 310 907.

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na 317 stronach maszynopisu w języku polskim. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym w ramach pracy rezultatom badań. Pierwszy element pracy stanowią *Spis akronimów stosowanych w rozprawie doktorskiej* oraz *Spis treści*. Dalsze rozdziały to *Wstęp* oraz *Przegląd literatury*. Następnie, Doktorantka zawarła: *Cel pracy*, *Metodykę pracy*, *Wyniki badań i ich dyskusję* oraz *Podsumowanie i wnioski*. Całość pracy wieńczą: *Streszczenie rozprawy doktorskiej* (w języku polskim, jak i angielskim), a także *Literatura* (piśmiennictwo stanowi aż 279, w większości aktualnych danych publikacyjnych i monograficznych). Dodatkowo, na końcu rozprawy Doktorantka wyszczególniła trzy załączniki: *Dorobek naukowy*, *Spis rysunków* oraz *Spis tabel*, których ilość jest równa odpowiednio: 150 i 136. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że recenzowana praca jest bardzo obszerna, choć zawiera ona bardzo istotne elementy, to jednak Doktorantka mogła się pokusić o jej efektywniejsze skondensowanie, co na pewno ułatwiłoby czytelnikowi łatwiejsze przyswojenie materiału, który został w niej zawarty. Ponadto, co zasługuje na słowa najwyższej pochwały,

rozprawa doktorska jest bardzo estetycznie zredagowana, a każdy nawet najmniejszy element szczegółowo dopracowany.

W części literaturowej dysertacji doktorskiej, Pani mgr Sylwia Jarmolińska przedstawiła, w uporządkowany i syntetyczny sposób, aktualny stan wiedzy dotyczący: (i) materiałów nanostrukturalnych, uwzględniając materiały porowate oraz ich charakterystykę; (ii) uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych (zarówno z rodziny M41S (w tym MCM-41), jak i KIT (KIT-5 oraz KIT-6) wraz z opisem sposobu syntezy takich układów oraz możliwościami otrzymywania modyfikowanych form takich materiałów; (iii) katalizy heterogenicznej, ze szczegółowym określeniem składu katalizatora heterogenicznego, etapów heterogenicznej reakcji katalitycznej oraz metod charakterystyki fizykochemicznej katalizatorów heterogenicznych. Ze względu na zakres tematyczny dysertacji ostatnie kwestie poruszone w przeglądzie teoretycznym dotyczą zastosowania modyfikowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych w katalizie heterogenicznej. Doktorantka w ramach tego rozdziału opisała zastosowanie: (i) katalizatorów w reakcjach kwasowych; (ii) katalizatorów w reakcjach zasadowych; (iii) katalizatorów reakcji redoks; (iv) katalizatorów bifunkcyjnych, a ponadto (v) reakcje katalityczne z udziałem promieniowania mikrofalowego oraz (vi) wybrane reakcje prowadzone w obecności katalizatorów heterogenicznych. W części literaturowej nawiązano do 244 pozycji bibliograficznych, w zdecydowanej większości z kilku ostatnich lat, opublikowanych w uznanych czasopiśmie o cyrkulacji międzynarodowej. Tę część pracy należy uznać za właściwie skonstruowaną i rzetelnie opracowaną.

Dokonana analiza literaturowa była główną podstawą do zdefiniowania celu naukowego pracy, którym było opracowanie nowych nanostrukturalnych materiałów przeznaczonych do celów katalitycznych. W ramach swojej pracy Autorka wyznaczyła sobie szereg szczegółowych celów badawczych, wśród których należy wymienić przede wszystkim:

- zaprojektowanie metody syntezy na drodze współstrącania oraz zaszczepiania uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6 zawierających grupy sulfonowe lub aminowe, które stanowią aktywne centra katalityczne odpowiednio o charakterze kwasowym lub zasadowym;
- zaplanowanie otrzymania katalizatorów bifunkcyjnych, tzn. posiadających jednocześnie centra aktywne o charakterze kwasowym lub zasadowym oraz redoks przez wprowadzenie atomów platyny do materiałów typu MCM-41, KIT-5 i KIT-6 modyfikowanych grupami sulfonowymi lub aminowymi;
- ocenę właściwości teksturalnych i strukturalnych otrzymanych materiałów, z wykorzystaniem różnych technik badawczych, takich jak: dyfrakcja promieniowania

rentgenowskiego (XRD), spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), niskotemperaturowa sorpcja azotu, transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), skaningowa mikroskopia elektronowa ze spektrometrem EDX (SEM-EDX), analiza elementarna, oraz spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS);

- oznaczenie ilościowe centrów aktywnych o charakterze kwasowym na powierzchni i/lub w strukturze otrzymanych katalizatorów zawierających grupy sulfonowe;
- zastosowanie otrzymanych materiałów nanostrukturalnych w następujących reakcjach katalitycznych: (i) alkilowaniu Friedla-Craftsa, w którym wykorzystano katalizatory zawierające grupy sulfonowe, a także katalizatory bifunkcyjne zawierające zarówno grupy sulfonowe jak i atomy platyny; (ii) kondensacji Knoevenagla, w której zastosowano katalizatory zawierające grupy aminowe, jak również katalizatory bifunkcyjne zawierające grupy aminowe i atomy platyny; (iii) rozkładu alkoholu diacetonowego, w którym wykorzystano katalizatory zawierające aminowe grupy funkcyjne, jak również katalizatory bifunkcyjne, co posłużyło do oceny właściwości zasadowych ich powierzchni.

Poszukiwanie nowych nanostrukturalnych materiałów przeznaczonych do celów katalitycznych mieści się w aktualnym nurcie zagadnień naukowych i w pełni uzasadnia celowość zaproponowanych i prowadzonych przez Doktorantkę badań realizowanych w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji.

W kolejnej części pracy, w rozdziale *Metodyka pracy*, Pani mgr Sylwia Jarmolińska zamieściła spis wykorzystanych w trakcie badań odczynników chemicznych, następnie wnikliwie objaśniła symbole stosowane do oznaczania otrzymanych materiałów nanostrukturalnych, po czym z bardzo dużą szczegółowością (miejscami może zbyt dużą wg recenzenta) opisała procedury syntezy wszystkich otrzymywanych w ramach niniejszej rozprawy materiałów nanostrukturalnych, tzn. MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6. Ponadto, przedstawiła również opis technik badawczych zastosowanych do charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych nanomateriałów oraz zwróciła uwagę na sposób prowadzenia reakcji katalitycznych wraz z parametrami analizy chromatograficznej używanej do określenia składu jakościowego i ilościowego mieszanin poreakcyjnych.

Na podstawie zaawansowanych badań, w obszarach szczegółowo scharakteryzowanych w celu pracy, Autorka wyciągnęła szereg istotnych wniosków. Stwierdziła między innymi, że krzemionki typu MCM-41, KIT-5 i KIT-6, modyfikowane zarówno grupami funkcyjnymi, jak i atomami platyny odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami fizykochemicznymi. Na podstawie badań XRD w zakresie niskokątowym potwierdziła bardzo dobrze uporządkowaną strukturę otrzymanych materiałów. Zauważyła ponadto, iż w miarę wzrostu ilości wprowadzanych metodą współstrącania

organicznych grup funkcyjnych, w niewielkim stopniu spadał stopień uporządkowania ich struktury. Ponadto wnioskuje, że wprowadzenie organicznych grup funkcyjnych na drodze zaszczipiania sprawiło, iż bardzo dobrze uporządkowana struktura została zachowana niezależnie od ilości wprowadzonych grup funkcyjnych. Na podstawie badań spektroskopii FTIR potwierdziła skuteczność zastosowanych metod usuwania związku ukierunkowującego strukturę z porów materiałów, jak również obecność wprowadzonych grup aminowych. Kolejno, w ramach przeprowadzonych badań niskotemperaturowej sorpcji azotu potwierdziła dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz znaczną objętość porów, których rozmiary mieściły się w żądanym zakresie mezoporów.

Zdecydowana większość spośród zsyntetyzowanych przez Autorkę materiałów typu MCM-41, KIT-5, jak i KIT-6 charakteryzowała się bardzo dobrymi parametrami teksturalnymi, a ich jakość pogarszała się nieco wraz ze wzrostem ilości wprowadzonych grup funkcyjnych. Dzięki analizie elementarnej Pani mgr Sylwia Jarmolińska oznaczyła zawartość procentową wprowadzonych atomów azotu lub siarki, natomiast analiza kwasowości pozwoliła określić ilość centrów kwasowych zlokalizowanych na powierzchni krzemionek modyfikowanych grupami sulfonowymi. Ponadto, Doktorantka, na podstawie wykonanych obrazów TEM potwierdziła bardzo dobrze uporządkowaną strukturę otrzymanych materiałów, jak również obecność Pt<sup>0</sup>. Z kolei, mapy SEM-EDX pozwoliły zobrazować sposób rozmieszczenia wprowadzonych grup funkcyjnych oraz atomów platyny zlokalizowanych na powierzchni materiałów, jak również oszacować zawartość procentową analizowanych pierwiastków. Na podstawie przeprowadzonych badań XPS udało się Autorce zdefiniować stopnie utlenienia heteroatomów, tj. platyny, siarki i azotu, wprowadzonych na powierzchnię lub do struktury badanych krzemionek. Z kolei, zastosowanie metody ICP-MS pozwoliło wyznaczyć rzeczywistą zawartość platyny w zsyntetyzowanych materiałach nanostrukturalnych.

W mojej ocenie, najistotniejszym elementem przeprowadzonych w ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej badań było przeprowadzenie testów katalitycznych, na podstawie których Autorka wykazała, iż nanostrukturalne materiały krzemionkowe typu MCM-41, KIT-5 oraz KIT-6, zawierające kwasowe centra aktywne w postaci grup sulfonowych, wykazują wysoką aktywność katalityczną w reakcji alkilowania Friedela-Craftsa, prowadzonej z udziałem anizolu i alkoholu benzylowego. Doktorantka stwierdziła ponadto, że wprowadzenie atomów platyny w niewielkim stopniu poprawiło aktywność katalityczną tych materiałów. Obserwacja ta dotyczyła zarówno reakcji prowadzonych w warunkach ogrzewania konwencjonalnego, jak i mikrofalowego. Z kolei, idąc dalej, Pani mgr Sylwia Jarmolińska wnioskuje, że zastosowanie katalizatorów na bazie krzemionek mezoporowatych, zawierających zasadowe centa aktywne, w reakcji kondensacji

Knoevenagla zachodzącej pomiędzy benzaldehydem a acetylooctanem etylu, skutkowało niewielkimi wartościami konwersji benzaldehydu, a wprowadzenie atomów platyny nie poprawiło w istotny sposób aktywności katalitycznej otrzymanych próbek. Przeprowadzona w obecności materiałów modyfikowanych grupami aminowymi oraz jonami platyny reakcja rozkładu alkoholu diacetonowego posłużyła do określenia rodzaju poszczególnych centrów aktywnych obecnych na powierzchni zsyntetyzowanych materiałów nanostrukturalnych.

Stwierdzam, że cele postawione przez Doktorantkę zostały w pełni osiągnięte, a sukces ten jest oparty o ogromną pracę włożoną przez Panią mgr Sylwię Jarmolińską w proces badawczy. Chciałbym podkreślić precyzję w rozwiązywaniu postawionych problemów naukowych. Ważnym elementem rozprawy jest wysoki poziom interpretacji uzyskanych wyników, pozwalający na przedstawienie dobrze ugruntowanych i istotnych wniosków.

Chciałbym w tym miejscu jeszcze raz podkreślić, że praca została zredagowana bardzo poprawnie, a jej szata graficzna jest godna pochwały. Dysertacja doktorska zawiera nieliczne błędy edytorskie czy stylistyczne, których znaczenie można pominąć. Jedynie wskażę zawarte w rozdziale *Podsumowanie i wnioski* frazy *analiza potwierdziła...*, *technika wykazała...*, *badania dowiodły...*, których użycie jest błędne. Powinno się raczej powiedzieć *na podstawie przeprowadzonej analizy potwierdzono...* lub *w wyniku wykonanych badań dowiedziono...*. Ponadto, pozwolę sobie w tym miejscu wskazać kilka kwestii dyskusyjnych czy problematycznych, a wynikają one z obowiązków recenzenta i dają pośrednio dowód na zapoznanie się z pracą:

1. Mimo bardzo pozytywnej oceny doboru technik badawczych, uważam za celowe zastosowanie w przyszłości spektroskopii Ramana, która to technika do sposobu oceny stopnia modyfikacji jest bardzo efektywna. Oczywiście efektywność modyfikacji materiałów nanostrukturalnych z użyciem związków wykorzystanych przez Doktorantkę trudno oceniać ignorując spektroskopię w podczerwieni.
2. Co skłoniło Doktorantkę do wyboru takich właśnie materiałów nanostrukturalnych? I idąc dalej, odpowiednio wyselekcjonowanych modyfikatorów?
3. Jak Doktorantka ocenia możliwość rzeczywistego użycia zaprojektowanych katalizatorów w praktyce przemysłowej? Czy jest szansa znalezienia na większą skalę procesów, które pozwolą na wykorzystanie opracowanych układów?
4. Jakie inne związki, według Autorki, mogłyby stanowić efektywne modyfikatory materiałów nanostrukturalnych pod kątem zastosowań katalitycznych? Może odpowiednio zaprojektowane ciecze jonowe? Jakie jest zdanie Autorki w tej kwestii?

Wymienione powyżej uwagi są symboliczne, gdyż oceniana praca jest wykonana na możliwie najwyższym poziomie.

Na koniec, chciałbym pokrótce podsumować dotychczasową aktywność naukową Pani mgr Sylwii Jarmolińskiej. Dorobek naukowy wyrażony jest w postaci dwóch opublikowanych prac, w tym jednej indeksowanej na liście *Thomson Reuters JCR*. Wartym uznania jest zakres działalności związany z czynnym udziałem Doktorantki w prezentacjach osiągnięć w formie licznych komunikatów ustnych czy posterów, zarówno na konferencjach krajowych, jak i międzynarodowych. Wyróżniająca jest aktywność Doktorantki we współrealizacji projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki (projekt HARMONIA), jak i ze środków europejskich w ramach projektu COST (European Cooperation in Science and Technology). Kwalifikacje naukowe Pani mgr Sylwia Jarmolińska udoskonalała odbywając krótkoterminowy staż naukowy w Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft w Berlinie. Dodatkowo, co warto podkreślić, Doktorantka rokrocznie była beneficjentką Stypendium dla najlepszych doktorantów, przyznawanego przez Rektora UAM.

Podsumowując, chciałbym wyraźnie zaznaczyć istotny wkład Pani mgr Sylwii Jarmolińskiej w rozwój dyscypliny – nauki chemiczne, w szczególności w projektowaniu nanostrukturalnych materiałów do celów katalitycznych. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o niekwestionowanych, wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Doktorantki i są dowodem Jej wysokiego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych czy pracy w przemyśle.

**Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr Sylwii Jarmolińskiej zatytułowanej „Nanostrukturalne materiały do celów katalitycznych – synteza i właściwości fizykochemiczne” stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r., wraz z późniejszymi zmianami).**

**Wnioskuje ponadto do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

**Biorąc pod uwagę istotny wkład w rozwój uprawianej przez Doktorantkę dyscypliny, a nade wszystko ogrom prac badawczych będących podstawą recenzowanej pracy, a także niepodważalne kompetencje Jej Autorki stawiam wniosek o wyróżnienie dysertacji.**

