

dr hab. TOMASZ PUZYN
profesor nadzwyczajny

Gdańsk, 19 lipca 2018 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Weroniki Ambrożkiewicz

pt. „Nowe niestopowe nanokoniugaty metaliczne jako katalizatory wybranych reakcji
redukcji lub acetalizacji dla zielonej chemii”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Weroniki Ambrożkiewicz poświęcona jest projektowaniu nowych katalizatorów heterogenicznych stanowiących kombinacje nanoklastrów Pd, Re, Ru, Rh i Ir osadzanych na trzech typach nośników: krzemionkowym, niklowym oraz molibdenowym. Praca doktorska ma charakter eksperymentalny. Wykonana została w Instytucie Chemii na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Jarosława Polańskiego.

Praca liczy 130 stron (bez załączników), zawiera 48 rysunków, 12 tabel oraz odwołuje się do 269 pozycji literaturowych. Wśród załączników umieszczone zostały trzy prace naukowe opublikowane przez mgr Ambrożkiewicz w *PLoS ONE* (IF₂₀₁₇ = 2,776) – jedna praca oraz *Applied Catalysis B* (IF₂₀₁₇ = 11,698) – dwie prace.

Tytuł odpowiada zawartości rozprawy. Po stronie tytułowej, zwyczajowych podziękowaniach, spisie treści oraz wykazie stosowanych akronimów następuje prezentacja celu pracy. Czytelnik dowiaduje się, że celem pracy było „badanie nowych, niestopowych nanokoniugatów metalicznych jako potencjalnych katalizatorów wybranych reakcji redukcji lub acetalizacji o dużym znaczeniu dla ochrony środowiska.” Autorka dodaje: „w szczególności projektowałam nowe katalizatory oraz badałam niestopowe synergie metali w takich materiałach”. Zdaniem recenzenta używanie sformułowania „badanie czegoś” w kontekście formułowania celu pracy nie jest poprawne. Przeprowadzenie badań służyć powinno osiągnięciu celu poznawczego lub aplikacyjnego (np. zdobyciu nowej wiedzy na temat danego zjawiska, zweryfikowania określonej hipotezy badawczej, zaprojektowania nowych związków chemicznych o pożądanych właściwościach), nie stanowi jednak celu samego w sobie. W trakcie publicznej obrony poproszę Doktorantkę o dyskusję na temat tego, jak w bardziej poprawny sposób można byłoby sformułować cel i hipotezy przeprowadzonych badań?

Uwagi te mają charakter redakcyjny, ponieważ lektura kolejnych rozdziałów upewniła mnie, że mgr Ambrożkiewicz konsekwentnie weryfikowała (pozostającą w domyśle) hipotezę, w myśl której wybrane nanokoniugaty miały wykazywać aktywność katalityczną. Biorąc pod uwagę dużą liczbę badanych struktur (35 struktur, z czego: 15 na nośniku krzemionkowym, 6 na nośniku niklowym oraz 14 na nośniku molibdenowym) chciałbym podkreślić ogrom pracy, jaką włożyć musiała Doktorantka w wykonanie swojego projektu. W tym miejscu chciałbym również spytać, czym podyktowany był wybór tych konkretnych struktur do badań?

Po prezentacji celów rozprawy następuje „Część literaturowa”, w której mgr Weronika Ambrożkiewicz omawia kolejno: najważniejsze założenia zielonej chemii, teorię i praktyczne aspekty katalizy heterogenicznej ze szczególnym uwzględnieniem heterogenicznych katalizatorów metali przejściowych i problematyki projektowania katalizatorów, technologie otrzymywania nanomateriałów, reakcje katalityczne zachodzące w fazie gazowej (rozkład amoniaku, hydrogenacja tlenków węgla) oraz w reakcje katalityczne w fazie ciekłej (synteza cyklicznych acetalu). Ta część napisana jest bardzo dobrze i wyczerpująco. Z obowiązku recenzenta zmuszony jestem zwrócić jednak uwagę na niewielkie nieścisłości, które znalazłem w tekście:

- W rozdziale 2.2. zatytułowanym „Kataliza heterogeniczna” zabrakło definicji tego pojęcia. Czym różni się kataliza heterogeniczna od homogenicznej?
- Na stronie 10. użyte zostały potoczne sformułowanie „tlenek tytanu”. Poprawnie należałoby użyć nazwy systematycznej „tlenek tytanu (IV)” lub „ditlenek tytanu”.
- Zamiast zaczerpniętej z języka angielskiego formy „silikażele” (str. 10) proponowałbym używanie polskiej wersji „żele krzemionkowe”.
- Na stronie 17. Doktorantka pisze „...bakterie mogą syntezować nanometale...”. Metale to pierwiastki, których – poza reakcjami jądrowymi – nie można syntezować. Co to jest „nanometal”? Czy chodziło o nanocząstki metali?
- W tekście nie znalazłem odniesień do wszystkich rysunków (np. od rysunku 2. do rysunku 5. włącznie).
- Nie jest jasne, co Doktorantka miała na myśli pisząc (na str. 27): „Niestety wyniki eksperymentów obliczeniowych są zależne od wstępnych założeń i uwzględniają tylko jeden parametr równocześnie”?
- Na stronie 30., w kontekście omawiania hydrogenacji tlenków węgla do metanu, Doktorantka pisze: „Rosnący poziom dwutlenku węgla w atmosferze uznaje się za przyczynę globalnego ocieplenia i wiążącymi się z tym zmianami klimatu”. Czy metan nie jest również tzw. „gazem cieplarnianym”?

Niezależnie od wymienionych powyżej nieścisłości, analiza „Części literaturowej” rozprawy potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie i dobre przygotowanie do prowadzenia pracy naukowej, w tym krytyczne podejście do cytowanych pozycji piśmiennictwa, wymagane od kandydatki do stopnia doktora.

Chciałbym również do tej części pracy zadać Doktorantce pytanie z prośbą o odpowiedź podczas publicznej obrony: Na czym polegał wkład polskich naukowców w opracowanie technologii przemysłowej syntezy amoniaku z użyciem żelaza jako katalizatora?

Kolejną część rozprawy zatytułowaną „Część badawcza” stanowi prezentacja wyników i wniosków płynących z badań własnych, które oceniam bardzo wysoko. Jako najważniejsze osiągnięcia Doktorantki przedstawione w rozprawie wymienilibym:

- Otrzymanie serii 35 układów katalitycznych, które mogą być otrzymywane w sposób powtarzalny.
- Wyznaczenie aktywności katalitycznej tych struktur i na tej podstawie wybór najbardziej efektywnych katalizatorów w reakcjach redukcji w fazie gazowej, odpowiednio: nano-Pd/Ni dla reakcji rozkładu amoniaku oraz nanoRu/Ni dla reakcji niskotemperaturowej metanizacji tlenków węgla.
- Wskazanie serii katalizatorów wykazujących wysoką aktywność w reakcjach acetalizacji.

Uzyskane przez Doktorantkę rezultaty i wnioski z nich wypływające omówione są w sposób nie budzący wątpliwości. Autorka odnosi swoje wyniki do istniejącego stanu wiedzy. Na szczególną pochwałę zasługuje szeroki zakres literatury, do której się odnosi w dyskusji.

Należy w tym miejscu również zauważyć, że uzyskane wyniki mogą mieć praktyczne zastosowanie i w istotny sposób wpłynąć na rozwiązanie ważnych problemów w zakresie tzw. „zielonej chemii”. Katalityczny rozkład amoniaku może być wykorzystywany jako źródło wodoru używanego jako alternatywne paliwo, katalityczna redukcja ditlenku węgla może przyczynić się do zmniejszenia problemu efektu cieplarnianego, a proces katalitycznej acetalizacji glicerolu do pięciocłonowych cyklicznych acetalu może znaleźć zastosowanie przy degradacji opadów glicerolu.

Wśród niewielkich uchybień, jakie znalazłem w tej części pracy wymienilibym:

- Brak wyjaśnienia, co oznaczają kreski w Tabeli 4. Czy są to braki danych spowodowane faktem, że pomiar nie został wykonany, czy też uzyskano wyniki poniżej granicy oznaczalności. Jeśli tak, ile wynosi ta granica?

- Mało czytelne rysunki (za niska rozdzielczość) przedstawiające wyniki analiz XPS (Rys. rys. 26. i 27.).
- Na podstawie wyników zestawionych w Tabeli 6 trudno jest zorientować się, które wiersze dotyczą badań własnych, a które – danych literaturowych. Dodanie kolumny wskazującej źródło danych (badania własne lub odpowiednia pozycja literaturowa) ułatwiłoby to czytelnikowi.
- Brak konsekwencji w zapisie: „nano-krzemionka” vs. „nanokrzemionka” (str. 75).
- Interpretacja Rysunku 44. mającego odzwierciedlać synergę zachodzącą pomiędzy badanymi metalami oraz jej wpływ na wydajność i selektywność jest mało intuicyjna. Czy Doktorantka mogłaby zaproponować inny (graficzny) sposób przedstawienia tych zależności?
- W tekście Doktorantka nie uniknęła wyrażen zaczerpniętych z języka potocznego, np. „dwa chiralne węgle” zamiast „dwa chiralne atomy węgla”, a także „Wartości te wypadają korzystnie...” (str. 82).
- W treści pracy nie znalazłem opisu technik COSY oraz HMQC wykorzystywanych przez Doktorantkę do uzyskania widm przedstawionych na rysunkach 42., 43., 47. i 48.

Wymienione powyżej uchybienia nie umniejszają jednak mojej wysokiej oceny merytorycznej przeprowadzonych badań. Podobnie jak na zakończenie oceny poprzednich części pracy, w tym przypadku również chciałbym zaproponować problem do poruszenia podczas publicznej obrony. W swojej pracy mgr Ambrożkiewicz wykorzystuje wyłącznie metody eksperymentalne. Czy – w oparciu o wiedzę chemiczną lub/i znane Doktorantce metody modelowania komputerowego możliwe byłoby przewidzenie aktywności katalitycznej badanych struktur przed wykonaniem syntezy? Jeśli tak, to w jaki sposób?

Czwarta część recenzowanej rozprawy doktorskiej zatytułowana jest „Część eksperymentalna” i zawiera szczegółowy opis odczynników, sprzętu, zastosowanych technik analitycznych, preparatyki badanych katalizatorów oraz metod badania ich aktywności katalitycznej. Tak szczegółowy opis znacznie podnosi wartość pracy i jest kluczowy dla uzyskania powtarzalności rezultatów. Mylący może być jedynie tytuł tej części (powinien brzmieć: „Opis zastosowanych odczynników i procedur eksperymentalnych”). I tu również problem do dyskusji podczas obrony: Doktorantka wspomina w tekście, że do pomiaru powierzchni właściwej wybranych nanokatalizatorów wykorzystuje się adsorpcję par azotu opisaną izotermą Brunauera, Emmetta i Tellera (BET). Czy jakaś inna znana Doktorantce izoterma mogłaby być wykorzystana do takiego pomiaru?

Z załączonego do rozprawy wykazu dorobku naukowego dowiedziałem się, że mgr Weronika Ambrożkiewicz – oprócz autorstwa trzech publikacji w wiodących czasopismach z listy JCR – jest współautorką jednego patentu oraz jednego zgłoszenia patentowego. Zaprezentowała także swoje wyniki

na konferencjach naukowych w formie dwóch prezentacji ustnych i aż 11 prezentacji posterowych. Potwierdzona w ten sposób biegłość w prezentowaniu wyników prac badawczych jest – oprócz prowadzenia samych badań – ważną umiejętnością pożądaną w świecie nauki i świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu mgr Ambrożkiewicz do pracy naukowej.

W mojej ocenie rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie kilku bardzo istotnych problemów naukowych, potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Drobne potknięcia, które wymienilem w niniejszej recenzji nie wpływają na wysoką ocenę merytoryczną przeprowadzonych badań. Dlatego z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa mgr Weroniki Ambrożkiewicz spełnia wymagania określone w Art. 13. *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2013 r. z późniejszymi zmianami. Wnioskuje zatem o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Tomasz Puzyn