



dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postolek, prof. PK

19.03.2024 r., Kraków

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

k.matras@pk.edu.pl, tel. +48 126283059

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Tomasza Wasiaka

pt. „*New generation of catalysts based on nanomaterials for advanced organic chemistry*”

I. Podstawa opracowania

Podstawę formalną sporządzenia niniejszej recenzji stanowi pismo Pani prof. dr hab. Doroty Neugebauer, Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej z dnia 14 lutego 2024 r. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod opieką promotora dr hab. Dawida Janasa, prof. PS.

I. Wybór tematyki badawczej, ocena pracy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Tomasza Wasiaka dotyczy badań nad nanomateriałami katalitycznymi do procesów przemian chemii organicznej. Głównym celem badań było opracowanie metod syntezy wysokowydajnych katalizatorów heterogenicznych, w postaci jednowymiarowym (1D) nanodrutów, na bazie miedzi, niklu i kobaltu, wzbogacanych niewielką ilością nanocząstek metali szlachetnych. Praca doktorska wpisuje się zatem w aktualny trend nad poszukiwaniem nowych i wysoko wydajnych katalizatorów w postaci nanokryształów, przy jak najmniejszym zużyciu drogich metali szlachetnych, co z kolei ma istotne znaczenia na obniżenie kosztów ich produkcji. Z tego punktu widzenia, podjęta w pracy doktorskiej tematyka badawcza jest aktualna i istotna dla rozwoju kilku obszarów nauki związanych z katalizą heterogeniczną, chemią organiczną i nanotechnologią.

Rozprawa doktorska składa się z dwóch części tj. z przewodnika liczącego 76 stron oraz z ze zbioru pięciu publikacji naukowych będących podstawą osiągnięcia naukowego rozprawy doktorskiej wraz z wymaganymi prawem oświadczeniami współautorów.

Rozdzielnie przewodnika po publikacjach od oryginalnych artykułów jest dość niestandardowym rozwiązaniem i czasami utrudnia czytanie pracy.

Recenzowana praca doktorska ma postać zbioru pięciu monotematycznych publikacji naukowych, opublikowanych w latach 2020-2024 w recenzowanych, prestiżowych czasopismach ujętych w Journal Citation Reports, jak *Scientific Reports* (IF 4,6), *Journal of Alloys and Compounds* (IF 6,371), *Nano-Structures & Nano-Objects*, *International Journal of Hydrogen Energy* (IF 7,2). Publikacje te, pomimo krótkiego czasu od ich daty wydania, były łącznie cytowane 15 razy (stan z dnia 03. 05.2024 r. według bazy Scopus), a ich sumaryczny współczynnik oddziaływania wynosi 22,771. W załączniku uzupełniającym Doktorant przedstawił wymagane prawem oświadczenia współautorów potwierdzające jego dominujący wkład w przygotowanie wyżej wymienionych publikacji. Ponieważ publikacje są wieloautorskie, Doktorant przedstawił szczegółowy zakres prac badawczych za przeprowadzenie których był bezpośrednio odpowiedzialny. Do głównych zadań Doktoranta należało przeprowadzenie większości eksperymentów, opracowanie wyników oraz przygotowanie części manuskryptu. Dzięki temu, w czterech publikacjach Kandydat jest pierwszym, a w jednej z nich również korespondencyjnym autorem. Świadczy to z pewnością o dużej samodzielności Doktoranta, który nie tylko musiał wykonać większość prac związanych z przygotowaniem manuskryptu ale również uczestniczył w całym procesie publikacyjnym.

Przewodnik po publikacjach, składa się ze strony tytułowej, z krótkiego abstraktu w języku polskim i angielskim, wykazu skrótów stosowanych w pracy, listy publikacji będących podstawą osiągnięcia naukowego rozprawy doktorskiej, krótkiej części literaturowej (20 stron), celu i zakresu pracy doktorskiej oraz szerszego omówienia otrzymanych wyników pracy doktorskiej (27 stron), podsumowania i wniosków (2 strony), bibliografii (14 stron), wykazu dorobku Kandydata (2 strony).

Część literaturowa przewodnika stanowi treściwe podsumowanie najważniejszych tez przedstawionych w pierwszej publikacji przeglądowej pod tytułem „*Nanowires as a versatile catalytic platform for facilitating chemical transformations*” opublikowanej w czasopiśmie *Journal of Alloys and Compounds*, (praca nr P1). W artykule tym zostały przedstawione

najważniejsze zagadnienia dotyczące syntezy i zastosowania jednowymiarowych nanokryształów metalicznych i półprzewodnikowych w procesach katalitycznych. Doktorant w krótki sposób omówił najważniejsze technik otrzymywania jednowymiarowych nanokryształów, uwzględniając zarówno technik top-down jak i techniki bottom-up. W kolejnej części omówił zastosowanie jednowymiarowych nanokryształów w katalitycznych procesach redukcji i sprzęgania związków organicznych, a także w procesach elektrochemicznych oraz w procesach degradacji modelowych mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym. W podsumowaniu publikacji, w bardzo dojrzały sposób Doktorant przedstawił największe zalety jak i największe wyzwanie stawiane na drodze dalszego rozwoju jednowymiarowych nanokatalizatorów. Jak słusznie Autor zauważył, 1D nanokryształy w postaci nanodrutów mogą stanowić bardzo ciekawą alternatywę dla innych tradycyjnych katalizatorów, gdzie możliwość modyfikacji ich składu oraz morfologii sprawia, że materiały te charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią, anizotropową morfologią i unikalnymi właściwościami elektronicznymi. Dzięki temu, jednowymiarowe nanokryształy mogą być wykorzystywane jako główny katalizator, materiał nośnikowy lub „wzmocniacz” właściwości katalitycznych, co czyni je wielofunkcyjnymi, wszechstronnymi i łatwymi do dostosowania platformami katalitycznymi.

Biorąc pod uwagę złożoność tematyki pracy z pogranicza kilku obszarów badawczych, zarówno artykuł przeglądowy pt. *Nanowires as a versatile catalytic platform for facilitating chemical transformations* (praca nr P1), jak i część literaturową przewodnika, oceniam pozytywnie, gdyż jest to dobrze napisany, wartościowy tekst wprowadzający czytelnika w tematykę syntezy, zastosowania i charakterystyki katalizatorów na bazie jednowymiarowych nanokryształów. Dużą zaletą tej części pracy jest jej estetyka, w tym opracowane rysunki uzupełniające. Całość napisana jest jasnym i porwanym językiem. Doktorant w części literaturowej cytuje 154 pozycje literaturowe, przytaczając publikacje z czasopism o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania na środowisko naukowe. Zarówno publikacja przeglądowa, jak i część literaturowa przewodnika, przedstawia najważniejsze doniesienia literaturowe w zakresie jednowymiarowych nanokryształowych katalizatorów. Niestety, niektóre kwestie związane np. z mechanizmem wzrostu 1D nanokryształów, ich stabilnością oraz mechanizmem procesów katalitycznych, zostały przedstawione dość zdawkowo, bez głębszej analizy.

Przechodząc do oceny części doświadczalnej przewodnika oraz poszczególnych artykułów, pragnę zwrócić uwagę, że praca w większości charakteryzuje się systematycznością podjętych badań. Doktorant przeprowadził szereg syntez chemicznych w celu opracowania jednowymiarowych nanokryształów na bazie Cu, Ni i Co, otrzymane nanomateriały lub ich kompozyty przebadal za pomocą szeregu technik badawczych (m.in. dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS), spektroskopii dyspersji energii (EDS)) a następnie opracowane nanomateriały wykorzystał jako potencjalne katalizatory w procesach przemian chemii organicznej. W ten sposób, poprzez zastosowanie szeregu technik badawczych oraz metod syntezy nanomateriałów Kandydat zrealizował główny cel rozprawy tj. powiązał sposób otrzymywania nanomateriałów z ich własności fizykochemicznych oraz aktywnością katalityczną w standardowych procesach syntezy chemii organicznej. Doktorant wykazał, że za pomocą modyfikacji składu i metody otrzymywania nanomateriałów, w tym sposobu ogrzewania, jest w stanie w pewnym zakresie kontrolować aktywność katalityczną otrzymanych nanomateriałów.

Przedmiotem publikacji pt. „*Transformation of industrial wastewater into copper-nickel nanowire composites: straightforward recycling of heavy metals to obtain products of high added value*,” (praca nr P2) jest otrzymanie nowych bimetalicznych nanodrutów miedzi i niklu z wysoce toksycznych ścieków przemysłowych. Sam pomysł wykorzystania odpadów przemysłowych jako źródła prekursorów miedzi i niklu do syntezy nanomateriałów oceniam bardzo pozytywnie, a samo rozwiązanie wpisuje się w myśl podstawowych zasad zielonej i zrównoważonej chemii. W mojej opinii, badania te mogą mieć duży potencjał aplikacyjny, ze względu na problem oczyszczania i zagospodarowania tego typu opadów w przemyśle hutniczym. Z kolei dużym wyzwaniem, jak też Doktorant pokazał w pracy, jest opracowanie kontrolowanej metody wzrostu nanokryształów Cu/Ni o ściśle określonej morfologii i składzie na bazie w/w roztworów, ze względu na zawartość w odpadach innych zanieczyszczeń mogących mieć istotny wpływ na mechanizm reakcji. W pracy została przeprowadzona optymalizacja wpływu wybranych parametrów reakcji tj. pH, czas, temperatura, ilość użytego stabilizatora etylenodiaminy i reduktora hydrazyny na właściwości docelowe opracowanych nanomateriałów. Został zaproponowany mechanizm wzrostu nanokryształów Cu/Ni,

zakładający w pierwszej kolejności powstanie sferycznych nanocząstek Cu_2O , na których to anizotropowo wzrastają 1D nanokryształy zawierające Cu i Ni. W mojej opinii, teza być może słuszna, wymagałaby potwierdzenia dodatkowymi badaniami. Przykładowo, w publikacji zabrakło dodatkowych zdjęć EDX dla wszystkich opracowanych struktur, wyraźnie pokazujących skład pierwiastkowy opracowanych nanokryształów. Rysunek nr 6 w artykule (SEM i EDX próbki nr 15) jest dla mnie dość mylący. Dlaczego zarówno elementy miedzi jak i niklu zostały oznaczone na nim tym samym, zielonym kolorem. Również w pracy nie zostały pokazane żadne dyfraktogramy XRD otrzymanych nanostruktur, ułatwiające ich identyfikację i charakterystykę. Wyniki wspomnianych badań dodatkowo potwierdziłby przedstawioną tezę dotyczącą mechanizmu wzrostu nanokryształów Cu/Ni.

W kolejnej publikacji pt. „*Ni nanowires decorated with Pd nanoparticles as an efficient nanocatalytic system for Suzuki Coupling of anisole derivatives*” (praca nr P3) Doktorant podjął się skutecznej próby opracowania wydajnych katalizatorów na bazie jednowymiarowych nanodrutów niklu pokrytych nanocząstkami palladu (PdNPs/NiNWs). Otrzymane na drodze redukcji chemicznej 1D nanokryształy zostały osadzone palladem w reakcji sonochemicznej. Opracowane katalizatory zostały oczyszczone i scharakteryzowane a pomocą technik TEM, XPS i EDS, a następnie przetestowane w standardowych reakcjach Suzuki-Miyaura w celu syntezy pochodnych bifenyli z kwasu fenyloboronowego i bromobenzenu, prowadzonych w polu promieniowania konwencjonalnego i promieniowania mikrofalowego. Przedstawione wyniki jednoznacznie pokazują pozytywny wpływ zastosowania 1D katalizatora Ni/Pd NWs w polu promieniowania mikrofalowego na przebieg reakcji Suzuki-Miyaura, poprzez skrócenie czasu reakcji (do 15 minut) oraz wzrost jej wydajności (w niektórych przypadkach nawet do 100%). Jest to na pewno, jedno z większych osiągnięć Doktoranta. Natomiast chciałam w tym miejscu zapytać co oznaczają wyznaczone parametry TON i TOF oraz w jaki sposób zostały one wyliczone. Informacji tych nie znalazłam ani w publikacji ani w przewodniku.

W następnych etapach badań Autor podjął się dalszych prób wykorzystania jednowymiarowych katalizatorów Ni/Pd NWs w procesach syntezy organicznej polimerów, czego efektem było opublikowanie pracy pt. „*PdNPs/NiNWs as a welding tool for the synthesis of polyfluorene derivatives by Suzuki polycondensation under microwave radiation*” (praca nr P4). Celem niniejszej pracy było wykorzystanie opracowanych w pracy P4 nanokrystalicznych

katalizatorów niklu udekorowanych nanocząstkami palladu PdNPs/NiNWs w procesach reakcji polikondensacji Suzuki, polimerów o ugrupowaniach sprzężonych w polu promieniowania mikrofalowego i konwencjonalnego. I tym razem, Doktorant otrzymał szereg bardzo ciekawych wyników, pokazujących ewidentny pozytywny efekt zastosowania w/w katalizatorów w procesach polimeryzacji, szczególnie w polu promieniowania mikrofalowego. Niezwykle interesujące okazały się badania wpływu zastosowania różnych modułów dostarczania energii w polu promieniowania mikrofalowego na przebieg procesu reakcji. W badaniach wykorzystano dwa typy modułów: SM – w tym module osiągnięto wyznaczoną temperaturę poprzez zmianę mocy reaktora; SPS – moduł gdzie zastosowano stałą moc reaktora. W obu trybach mikrofalowych czas reakcji polimeryzacji 9,9-diktylofluorenylo-2,7-dilu (PFO) został skrócony z 3 dni, w przypadku reakcji konwencjonalnego ogrzewania, do 1 godziny. W większości przeprowadzonych eksperymentach wydajność procesu polikondensacji przekraczała 60%. Dostosowując wybrane warunki syntezy jak temperaturę, tryb ogrzewania i rodzaj substratów, zaobserwowano silny związek z masą cząsteczkową otrzymanego polimeru oraz wydajnością procesu polikondensacji. Doktorant w artykule zaproponował mechanizm wyjaśnienia tego zjawiska. Jak słusznie zauważył, jednym z czynników odpowiedzialnym za taki efekt jest rodzaj użytej w procesie zasady. Bardzo ciekawą częścią pracy są również badania poświęcone zastosowaniu opracowanego polimeru PFO i PFO-3DDT w procesach separacji rurek węglowych (SWCNT). Mam tu pytanie, gdzie powyższe badania mogą znaleźć praktyczne zastosowanie? Bardzo proszę tu o komentarz.

Przedmiotem ostatniej publikacji naukowej pt. „*Pd decorated Co–Ni nanowires as a highly efficient catalyst for direct ethanol fuel cells*” (praca nr 5) włączonej do cyklu – moim zdaniem jednej z najważniejszych - było opracowanie jednowymiarowych nanodrutów z niklu i kobaltu, z dodatkiem nanocząstek palladu. Nanostruktury zostały przygotowane za pomocą dwuetapowego protokołu. W pierwszej części uzyskano nanodruty kobaltowo-niklowe o różnych stosunkach molowych poprzez redukcję jonów metali hydrazyną w polu magnetycznym, co zwiększyło anizotropowy wzrost kryształów. Następnie, w sposób podobny do wcześniej omówionych pracach, nanocząstki Pd osadzono w procesie sonochemicznym. Opracowane nanokompozyty wykazywały różną morfologię, w zależności od składu. Obrazy STEM wykazały, że wyższe stężenie nanodrutów Co preferowało anizotropowy wzrost nanokryształów o morfologii przypominającej strukturę koralików. Z kolei, wyższe stężenie

prekursora niklu powodowało wzrost jednowymiarowych struktur z bocznymi wypustkami. Jak następnie wykazał Autor, morfologia otrzymanych nanokryształów miała istotny wpływ na proces osadzania się na ich powierzchni nanocząstek palladu oraz ich finalną aktywność. Wytworzone nanokryształy zostały wykorzystane jako katalizatory w procesach elektrochemicznej konwersji etanolu w ogniwach paliwowych. Nowy układ katalityczny opracowany i przetestowany przez Doktoranta, może stanowić alternatywę dla obecnie wykorzystywanych katalizatorów w elektrochemicznych procesach utleniania alkoholu. Jak wiadomo, procesy te, będące alternatywnym źródłem energii, wymagają efektywnego i stabilnego systemu katalitycznego. Obecnie powszechnie stosowane katalizatory oparte na platynie są bardzo wydajne i mogą działać w łagodnych warunkach, mają jednak pewne ograniczenia, takie jak podatność na zatrucie CO, ograniczoną dostępność i wysoką cenę. W przypadku zaproponowanych katalizatorów przez Doktorantka nie spotykamy się z tego typu problemami.

Podsumowując, jestem przekonana, że przedstawiona do oceny rozprawa Pana mgr Tomasza Wasiaka, stanowi bardzo wartościowy przyczynek do wiedzy o wytwarzaniu i zastosowaniu nowego typu układów katalitycznych na bazie jednowymiarowych nanokryształów. Autor umiejętnie zaplanował badania i poprawnie zinterpretował wyniki, które zostały opublikowane w 4 zrecenzowanych artykułach. Omawiane wyniki zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, co podkreśla znaczenie osiągniętych celów pracy doktorskiej. Badania eksperymentalne zostały uzupełnione przeglądem literaturowym w postaci przeglądownki. Różnorodność zastosowanych metod badawczych w pracy oraz sprawne poruszanie się w obszarze chemii nieorganicznej i organicznej, stanowi potwierdzenie dużego doświadczenia i zaangażowania Doktoranta w pracę badawczą, jak również jest dowodem jego ogromnego potencjału w roli naukowca i eksperymentatora.

Na uwagę zasługuje również będący na wysokim poziomie dorobek naukowy Kandydata. Jest on autorem i współautorem 10 publikacji naukowych o wysokim, sumarycznym współczynniku oddziaływania i jednego zgłoszenia patentowego. Prace Doktoranta były cytowane 80 razy, według bazy Scopus na dzień 19.03.2024 r., Indeks Hirsha wynosił 5. Jest to znakomity wynik jak na tak wczesny etap kariery naukowej. Listę dorobku

zamyka spis 3 wystąpień konferencyjnych. Doktorant odbył też dwa staże zagraniczne w Aalto University in Espoo w Finlandii i w Indian Institute of Technology in Roorkee w Indiach. W latach 2018–2021 uczestniczył również w badaniach naukowych w ramach projektu Lider finansowanego przez NCBiR.

III. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktora Pana mgr Tomasza Wasiak pt. „*New generation of catalysts based on nanomaterials for advanced organic chemistry*” stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana mgr Tomasza Wasiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z uwagi na wysoką wartość merytoryczną rozprawy, rzetelność prowadzonych badań, a także znakomity jak na tak wczesny etap kariery dorobek naukowy, wnioskuję o wyróżnienie ocenianej pracy.

Podpisano odręcznie przez autora