



Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Prof. dr hab. inż. Wanda Ziemkowska
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
00-664 Warszawa, ul. Noakowskiego 3
wanda.ziemkowska@pw.edu.pl

Warszawa, dn 01.03.2024

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Wasiaka
pt. „*New generation of catalysts based on nanomaterials for advanced organic
chemistry*”.**

Promotor: dr hab. inż. Dawid Janas, prof. uczelni

Recenzję sporządzono w odpowiedzi na pismo Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej, prof. dr hab. inż. Doroty Neugebauer z dnia 14 lutego 2024 w oparciu o wynik posiedzenia Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej z dnia 14 lutego 2024.

Trzy technologie: biotechnologia, technologie informatyczne i najmłodsza z nich nanotechnologia mają obecnie największy wpływ na rozwój współczesnego świata. Wraz z powstaniem i rozwojem nanotechnologii i pojawieniem się nanomateriałów otworzyły się nowe możliwości badawcze i aplikacyjne. Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Tomasza Wasiaka doskonale wpisuje się w światowy trend badawczy nad pozyskaniem nanomateriałów z recyklingu z jednej strony a z drugiej strony nad zastąpieniem dotychczas używanych katalizatorów przez wydajniejsze oparte na nanomateriałach. Przedmiotem badania mgr inż. Tomasza Wasiaka są metaliczne nanodrut, które były dotychczas wykorzystywane w elektronice, natomiast są bardzo mało zbadane pod kątem ich zastosowania w katalizie organicznej. Do szczegółowych zadań badawczych postawionych przez Doktoranta należało:

- synteza bimetalicznych nanodrutów Cu-Ni (Cu-NiNWs) z kwaśnych przemysłowych ścieków powstających w procesie elektrorefinacji miedzi,
- synteza metalicznych nanodrutów niklu dekorowanych nanocząstkami tlenku palladu (PdNPs/NiNWs) i ich zastosowanie jako platformy katalitycznej w reakcji sprzęgania Suzuki pochodnych anizolu,
- zastosowanie nanomateriału (PdNPs/NiNWs) z jednoczesnym promieniowaniem mikrofalowym w procesie polikondensacji do syntezy pochodnych polifluorenu,
- synteza kobaltowo-niklowych nanodrutów z nanocząstkami palladu na powierzchni (Pd/Co-NiNWs) i ich zastosowanie jako katalitycznego systemu w bezpośrednich ogniwach paliwowych na etanol.

Przedstawiony do recenzji materiał rozprawy doktorskiej jest monotematycznym cyklem pięciu publikacji (P1-P5) uzupełnionym o 51 stron dość obszernego opisu w języku angielskim (przewodnika), w którym wyodrębniono cztery kluczowe elementy:

- wprowadzenie wraz z przeglądem literatury (rozdział 1, 20 stron),
- krótki opis celu i zakresu pracy (rozdział 2, 2 strony),
- przedstawienie wyników i ich dyskusja (rozdział 3, 27 stron)
- wnioski i dalsze perspektywy (rozdział 4, 2 strony).

Przewodnik kończy się spisem literatury liczącym 203 pozycji. Ponadto przewodnik zawiera spis pięciu artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej o łącznym współczynniku oddziaływania 22.771, spis wszystkich siedmiu publikacji, w których Doktorant jest współautorem i spis innych osiągnięć Doktoranta takich jak udział w 2 projektach badawczych i w jednym wniosku patentowym, a także udział w dwóch stażach zagranicznych (w Finlandii i w Indiach) i udział w trzech międzynarodowych konferencjach.

Drugą część pracy stanowi załącznik (Appendix), na który składa się 5 artykułów (P1-P5) razem z suplementami i oświadczenia współautorów publikacji o udziale. Artykuły te zostały opublikowane w czasopismach o światowej renomie i wysokich współczynnikach oddziaływania: *Journal of Alloys and Compounds* (1 praca, IF = 6.371), *Scientific Reports* (2 prace, IF = 4.6), *Nano-Structures & Nano-Objects* (1 praca IF = 5.695), *International Journal of Hydrogen Energy* (1 praca, IF = 7.67). Wymagania stawiane przez zespoły edytorskie tych czasopism potwierdzają wysoką jakość uzyskanych wyników. Stwierdzam, że cykl ten jest zbiorem ściśle tematycznie powiązanych prac, co stanowi wymóg Ustawy. Artykuły przedstawione przez mgr Tomasza Wasiaka jako część rozprawy doktorskiej są wieloautorskie dlatego do dysertacji dołączono oświadczenia o merytorycznym udziale wnoszonym przez poszczególnych współtwórców. Złożone oświadczenia nie pozostawiają wątpliwości co do wiodącej roli Doktoranta w ich przygotowaniu, tym bardziej, że w trzech artykułach jest On pierwszym autorem, w jednym jest pierwszym i korespondencyjnym autorem i w jednym jest na drugim miejscu.

W dalszej części mojej opinii dokonałam oceny merytorycznej na podstawie przewodnika i załączonych artykułów. Rozdział 1 został napisany na podstawie przeglądowego artykułu P1 i w rzeczywistości jest przeglądem literaturowym. Po krótkim przedstawieniu samej idei nanotechnologii, jej początków i ogólnych właściwości nanomateriałów Doktorant skupił się na opisie metod syntezy, właściwości i katalitycznego zastosowania nanodrutów. Ze względu na ogromną liczbę otrzymanych dotychczas nanomateriałów trójwymiarowych, dwu-, jedno- i zerowymiarowych, ograniczenie przeglądu do jednowymiarowych nanodrutów było dobrym posunięciem, ponieważ przegląd ten jest ściśle związany z badaniami własnymi Doktoranta. Wśród metod syntezy nanodrutów wyróżniają się drogie i wymagające skomplikowanego sprzętu metody „top-down” oparte na litografii i na selektywnym wytrawianiu materiałów objętościowych. Tańszymi metodami syntezy są metody „bottom-up” z różnych prekursorów przy zastosowaniu obróbki termicznej

w piecach lub porowatych membran. Zastosowanie różnych związków pomocniczych takich jak surfaktanty i aminy promuje wzrost nanodrutów i pozwala na tanie syntezy w ilościach komercyjnych.

Bardzo ważną cechą nanodrutów determinującą ich właściwości jest ich anizotropowa morfologia. Dane literaturowe pokazują, że nanodrutu mogą z powodzeniem zastąpić dotychczas stosowane homogeniczne katalizatory w takich reakcjach jak sprzęganie Suzuki, Heck'a czy Sonogashiry. Można je zastosować do redukcji toksycznych związków do mniej toksycznych w ściekach przemysłowych i rolniczych a także w elektrokatalizie i fotokatalizie. Nanodrutu często pełnią rolę podłoża do osadzania innych katalitycznie aktywnych nanocząstek, pierwiastków i związków, w więc można je uważać za wielofunkcyjną platformę katalityczną do przemian chemicznych. Użycie nanodrutów w układach katalitycznych niesie ze sobą szereg korzyści. Katalizatory homogeniczne są zastępowane przez heterogeniczne, które można stosować wielokrotnie. Często aktywność takich heterogenicznych układów jest wielokrotnie większa ze względu na specyficzną anizotropową morfologię, unikalne elektronowe właściwości i synergiczny efekt składników kompozytu. Przedstawiony przez Doktoranta przegląd literatury w postaci Rozdziału 1 i artykułu P1 stanowi dobra bazę teoretyczną do badań własnych.

W trakcie badań własnych Doktorant wykorzystał zsyntezowane przez siebie nanodrutu o różnym składzie, które następnie modyfikował za pomocą nanocząstek. Na początku Doktorant podjął się niezwykle trudnego zadania odzyskania metali w postaci nanodrutów z poprzemysłowych ścieków powstających w procesie elektrorafinacji miedzi. Wiadomo, że kwaśne przemysłowe ścieki czy kopalniane wody są zmorą technologów i ekologów. Każda technologia pozwalająca na ich zagospodarowanie, przetworzenie i recykling przynajmniej części rozpuszczonych pierwiastków i związków jest cenna. Ta część badań dotycząca transformacji przemysłowych ścieków w kompozyt składający się z miedziowo-niklowych nanodrutów została wykonana we współpracy z Uniwersytetem Aalto w Finlandii. W procesie tworzenia nanodrutów Cu-NiNWs kwaśne próbki ścieków musiały być rozcieńczone i zneutralizowane za pomocą zasady. Do reakcyjnej mieszaniny dodawano hydrazynę jako czynnik redukujący i etylenodiaminę jako czynnik promujący powstawanie nanodrutów. Celem było otrzymanie dobrej jakości nanodrutów o anizotropowej morfologii i dlatego Doktorant przeprowadził drobiazgową optymalizację tego procesu z uwzględnieniem szeregu parametrów tej reakcji, co zasługuje na szczególną uwagę.

W kolejnych badaniach Doktorant podjął próby zastosowania niklowych nanodrutów z powierzchnią zmodyfikowaną palladem PdNPs/NiNWs jako katalizatorów w testowych organicznych reakcjach zamiast powszechnie używanych katalizatorów homogenicznych z palladem. Jako modelową reakcję wybrał reakcję sprzęgania Suzuki pomiędzy fenyloboronowym kwasem i bromobenzenem prowadzącą do bifenyłu. Podobnie jak w poprzednich badaniach Doktorant zoptymalizował proces ale wyniki nie były zadowalające, ponieważ do uzyskania 100% wydajności należało reakcję prowadzić przez 24 godziny w temperaturze 70 °C. Wydajność drastycznie spadała, gdy zamiast bromobenzenu użyto bromoanizoli. Rozwiązaniem okazało się użycie reaktora mikrofalowego, w którym magnetyczny katalizator nie ulegał aglomeracji a temperatura i mieszanie były równomierne

w całej objętości mieszaniny reakcyjnej, co pozwoliło skrócić czas reakcji do 5-15 minut. Kompozytowy katalizator PdNPs/NiNWs okazał się wysoce selektywny w reakcjach Suzuki z użyciem bromoanizoli i bromotoluenów. Jeśli chodzi o jego stabilność i zachowanie zdolności katalitycznych, w kolejnych cyklach reakcji wydajność zmniejszała się (do 95% po 5 cyklach). W dyskusji na temat mechanizmu reakcji Doktorant podkreślił decydującą rolę promieniowania mikrofalowego. Postulował nawet, że to promieniowanie jest odpowiedzialne nie tylko za zniesienie gradientu temperatury, polepszenie dyfuzji i przepływu masy ale także za powstawanie aktywnych punktów na nanocząstkach palladu w pierwszym etapie reakcji, z których pallad uwalniał się do środowiska reakcji a więc zachowywał się podobnie do typowego homogenicznego katalizatora. Nawet jeśli ta koncepcja mechanizmu nie została poparta twardymi dowodami to trzeba docenić, że Doktorant potrafi zanalizować etapy reakcji i taki mechanizm zaproponować.

Realizując kolejne zadania mgr inż. Tomasz Wasiak udowodnił, że nanokatalizatory można z powodzeniem zastosować w reakcjach polimeryzacji. Po opracowaniu warunków reakcji sprzęgania kwasu fenyloboronowego z bromoanizolami wykorzystał on zdobyte doświadczenie do otrzymania polifluorenu stosując ten sam nanokatalizator niklowo-palladowy PdNPs/NiNWs i promieniowanie mikrofalowe. Typowa syntetyczna ścieżka tego polimeru obejmuje reakcję sprzęgania Suzuki w obecności drogiego kompleksu palladu(0) z trifenylofosfiną. Dodatkowo w tym procesie powstają toksyczne produkty uboczne, a jako że katalizator jest homogeniczny użycie go powtórnie jest niemożliwe. Podjęcie przez Doktoranta zadania udoskonalenia tego procesu było więc w pełni uzasadnione. W tym procesie, podobnie jak w poprzednim, podkreśla on decydującą rolę promieniowania mikrofalowego, które powoduje powstawanie aktywnych punktów na powierzchni nanocząstek palladu, co wspomaga łączenie się monomerów. Po zoptymalizowaniu warunków reakcji czas reakcji skrócił się z 3 dni dla polimeryzacji z homogenicznym katalizatorem do 1 godziny. Zastosowany przez Doktoranta nanokatalizator był tak aktywny, że polimeryzacja przebiegała ilościowo. Polimer charakteryzował się niskim współczynnikiem polidispersji i dużym ciężarem cząsteczkowym co świadczy o jego wysokiej jakości.

W następnej części pracy inż. Tomasz Wasiak podjął próby zastąpienia opartych na platynie katalizatorów stosowanych w ogniach paliwowych nanokompozytami zawierającymi znacznie tańszy materiał czyli pallad w postaci nanocząstek. W tym celu otrzymał on nanokatalizatory składające się z drutów kobaltowo-niklowych i nanocząstek palladu. Okazało się, że morfologia nanokompozytów jest mocno zależna od stosunku ilościowego składników wchodzących w skład kompozytu czyli kobaltu, niklu i palladu. W tym miejscu chciałabym podkreślić zaangażowanie Doktoranta w żmudne badania nad morfologią, strukturą, stopniem utlenienia metali i składem fazowym nanokompozytów. W badaniach tych wykorzystał on wiele technik takich jak XRD, różne techniki TEM, widma EDX i XPS. Po scharakteryzowaniu nanomateriałów określono ich elektrokatalityczną aktywność za pomocą cyklicznej voltamperometrii. W celu zbadania potencjalnych możliwości zastosowania tych nanomateriałów w ogniach paliwowych skupiono się na elektrotlenianiu etanolu będącego tanim i mało szkodliwym paliwem. Badania pokazały

silną zależność pomiędzy morfologią nośnika i krystalizacją metali szlachetnych na nim, co oznacza możliwość kontroli właściwości nanokatalizatora podczas jego syntezy.

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr inż. Tomasza Wasiaka rozpoczyna się od opisu aktualnego stanu wiedzy na temat nanodrutów i ich zastosowanie w katalizie. W czasie badań własnych opracował on ekologiczny proces otrzymywania nanodrutów ze ścieków przemysłowych bogatych w metale ciężkie a następnie wykorzystał różne nanomateriały do konstrukcji wysokowydajnych katalizatorów do chemii organicznej. Pokazał, że nanodrutu mają wielki potencjał do zastosowania w katalizie ale wciąż są zbyt rzadko badane pod tym kątem. Z całą stanowczością stwierdzam, że Doktorant posiada wiedzę i umiejętności niezbędne dla uzyskania stopnia doktora.

Recenzowanie pracy będącej zestawieniem publikacji przesłanych przez gęste sito ocen w wydawnictwach, nie ułatwia Recenzentowi zadania spełnienia tzw. „obowiązku recenzenckiego” czyli wyszukania jej słabszych punktów. Po lekturze pracy doktorskiej nasunęły mi się jedynie następujące pytania:

1. Jaka była wydajność pozyskiwania miedzi i niklu w postaci nanodrutów z przemysłowych ścieków w optymalnych warunkach określonych przez Doktoranta? Czy w roztworze po wyizolowaniu nanodrutów Cu-NiNWs pozostają jeszcze jony miedzi i niklu?
2. Czy podjęto próby zastosowania nanodrutów Cu-NiNWs otrzymanych z przemysłowych ścieków? Czy można wykorzystać ich magnetyczne właściwości?
3. Skład nanokatalizatora jest zapisywany jako PdNPs/NiNWs, co sugeruje, że ten kompozyt składa się z metalicznych nanocząstek palladu na niklowych nanodrutach. Jednak analizy pokazują, że zarówno część palladu jaki i niklu występuje w tym kompozycie w formie utlenionej. Jak jest opinia Doktoranta na temat rzeczywistego składu kompozytu?
4. Uważam, że najważniejszym osiągnięciem Doktoranta jest opracowanie warunków syntezy nanodrutów ze ścieków przemysłowych, ponieważ jest to ekologiczny sposób na zagospodarowanie ścieków. Jestem ciekawa, jak mgr inż. Tomasz Wasiak ocenia swoją pracę pod kątem najważniejszego osiągnięcia.

Jestem w pełni przekonana, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 20 lipca 2018 roku – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. z 2018 poz. 1668) wraz z późniejszymi zmianami. Pozwala mi to wystąpić, z pełnym przekonaniem, z wnioskiem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Tomasza Wasiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnioskuję o **wyróżnienie rozprawy doktorskiej** Pana mgr inż. Tomasza Wasiaka, co uzasadniam w oddzielnym piśmie.

Wanda Ziemkowska