



Poznań, 25.08.2020

RECENZJA
PRACY DOKTORSKIEJ

mgr Justyny Małgorzaty Grzybek

pt.

„Synteza modyfikacja i charakterystyka zeolitowych materiałów
dwuwymiarowych do zastosowań katalitycznych ”

1. Ocena formalna

Wyżej wymieniona praca doktorska mgr Justyny Małgorzaty Grzybek została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod opieką promotorską prof. dr hab. Barbary Gil. Jest napisana w języku polskim (**bardzo ładną polszczyzną z dbałością o urozmaicone słownictwo**) i poprzedzona streszczeniem napisanym zarówno w języku polskim jak i angielskim. Cała dysertacja jest zawarta na 166 stronach i podzielona na dziewięć głównych części występujących w następującej kolejności: Streszczenie, Abstract, Cel pracy, Wprowadzenie teoretyczne, Badania własne, Podsumowanie, Bibliografia, Dorobek naukowy i Wystąpienia konferencyjne. Proporcje między wprowadzeniem teoretycznym i opisem badań własnych są właściwe, zwyczajowo stosowane w pracach doświadczalnych, tj. przegląd literatury tematu stanowi ok. 1/3 a część doświadczalna 2/3 pracy. Obie w/w części poprzedzone są ładnie napisanym wstępem wprowadzającym czytelnika w tematykę pracy doktorskiej. W części opisującej badania własne (podzielonej na trzy części) najpierw przedstawiono wyniki badań i ich krytyczną dyskusję oraz podsumowanie po każdej grupie tematycznej, a następnie metodykę badań oraz opis stosowanych technik badawczych. Na zakończenie opisu badań własnych Autorka umieściła podsumowanie wyników wszystkich części badań. **Na podkreślenie zasługuje właściwy dobór technik badawczych** (zarówno standardowych jak i zaawansowanych), które pozwoliły na uzyskanie pożądaných informacji dotyczących charakterystyki katalizatorów i ich zastosowań katalitycznych. Po części opisującej badania własne zamieszczono **bardzo bogatą bibliografię – 195 pozycji literaturowych**, z czego większość stanowią najnowsze doniesienia z XXI wieku. Jednak Autorka pracy nie zapomniała o klasycznych pracach zeolitowych związanych z tematyką badawczą i ok. ¼ pozycji literaturowych to są publikacje i patenty z poprzedniego wieku.

Na koniec Doktorantka przedstawiła swój dorobek naukowy. **Jest on imponujący i obejmuje współautorstwo 10 artykułów opublikowanych w prestiżowych czasopismach** (sumaryczny IF = 64,591) na przestrzeni lat 2016 – 2020, czyli w okresie wykonywania przez nią pracy doktorskiej. W trzech publikacjach Doktorantka jest pierwszą autorką. Trzy spośród



10 publikacji to prace związane z pracą doktorską pani Grzybek (sumaryczny IF tych prac wynosi 19,482). Pozostałe nie dotyczą bezpośrednio tematyki doktoratu. Do tych licznych publikacji dodać należy 16 prezentacji na konferencjach międzynarodowych i 8 na krajowych współautorstwa Doktorantki.

Pani Grzybek napisała pracę doktorską z wielką dbałością o czytelnika. Układ pracy jest przejrzysty, ilustracje oraz tabele są czytelne i wykonane perfekcyjnie. Dobór wielkości czcionki, odstępy między wierszami, rozmiary rysunków i ich jakość – wszystko idealnie dobrane. **Bardzo wysoko oceniam dysertację od strony formalnej.**

Na koniec oceny formalnej muszę odnotować drobne nieścisłości. W streszczeniu w języku polskim podano sumaryczny IF 10 publikacji współautorstwa pani Grzybek = 64,591, a w wersji angielskiej 63,526. Ponadto cytowanie literatury zaczyna się od pozycji #5 (ze spisu w Bibliografii) we „Wprowadzeniu teoretycznym”. Prawdopodobnie prace [1-4] miały być cytowane w streszczeniu i je pominięto.

2. Ocena merytoryczna

Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej lokalizuje się w aktualnych światowych trendach badań nad uzyskiwaniem zeolitów o strukturze mikro-mezoporowatej, dzięki której łatwiejszy jest dostęp dużych cząsteczek reagentów do centrów aktywnych zlokalizowanych na powierzchni zeolitów stosowanych w roli katalizatorów. Praca zawiera **wiele elementów nowości naukowej i stanowi znaczący wkład do wiedzy na temat warunków syntez i modyfikacji zeolitów warstwowych w celu uzyskania pożądaných właściwości strukturalnych i powierzchniowych.** Poniżej przedstawiam ocenę merytoryczną z rozbiciem na poszczególne części pracy.

Streszczenie

Streszczenie pracy jest napisane profesjonalnie. Po krótkim wstępie wprowadzającym do tematyki pracy, Autorka przedstawiła hipotezę badawczą w postaci fundamentalnego założenia, że odpowiedni dobór warunków syntezy i modyfikacji zeolitów warstwowych doprowadzi do uzyskania katalizatorów atrakcyjnych w reakcjach przemian związków organicznych o dużych rozmiarach cząsteczek, a konkretnie w reakcjach tatrahydrohidropiranylowania alkoholi oraz alkilacji mezytylenu alkoholem benzyłowym w fazie ciekłej. Następnie Doktorantka omówiła najważniejsze osiągnięcia w ramach każdej z trzech części tematycznych jej dysertacji, tj. w zakresach i) badań nad charakterystyką i aktywnością katalityczną zeolitów MCM-22, MCM-56 i MCM-49; ii) optymalizacji warunków bezpośredniej syntezy zeolitów warstwowych MWW; iii) po-syntezowych (*wolę to określić niż stosowane przez Autorkę „post-syntetycznych”*) metod modyfikacji (upęczniecie i podpórkowanie oraz stabilizacja). Dalej podsumowała te osiągnięcia, a na koniec przedstawiła informację o swoim dorobku naukowym.



Cel pracy

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie metod syntez i modyfikacji zeolitów warstwowych prowadzących do wytworzenia materiałów mikro-mezoporowatych o ułatwionej dostępności centrów aktywnych dla dużych cząsteczek związków organicznych biorących udział w reakcjach katalitycznych. Jest to bardzo ważny cel z punktu widzenia zarówno badań podstawowych jak i aplikacyjnych.

Szkoda, że cel pracy napisany jest w postaci krótkiego opisu zawierającego informacje czemu poświęcona jest praca i jakie materiały zamierzano otrzymać. Robi on wrażenie krótkiego streszczenia. Mam pewien niedosyt. Brakuje w nim jasnej prezentacji założeń i uzasadnienia wyboru dróg dochodzenia do poparcia prezentowanych hipotez badawczych.

Wprowadzenie teoretyczne

Ta część pracy jest napisana wzorcowo. Z wielkim uznaniem odnoszę się nie tylko do wiedzy pani Grzybek w zakresie uprawianej przez nią tematyki badawczej, ale też do sposobu jej prezentacji. Przede wszystkim całość ułożona jest w sposób logiczny. Zaczyna się od krótkiego rysunku historycznego odkryć i rozwoju nauki o zeolitach. Po nim następuje charakterystyka najważniejszych cech zeolitów, którą poprzedza opis zastosowania zeolitów w dwóch reakcjach przemysłowych (alkilacji Friedela-Craftsa i tetrahydropiranylowania alkoholi), które były przedmiotem badań Doktorantki. Następnie Autorka skupiła się na szczegółowym opisie zeolitów warstwowych (czyli tych, które badała w swojej pracy naukowej), ich cech charakterystycznych, sposobów syntez i modyfikacji. Na koniec zaprezentowała jeden z rodzajów tzw. zeotypów (materiałów zeolitopodobnych) tj. borality.

Doktorantka umiejętnie zawarła bardzo wiele ważnych informacji w stosunkowo krótkiej i przejrzystej formie. Przyczyniły się do tego m.in. zbiorcze tabele i ilustracje, ale też sposób opisu i grafika. **Wprowadzenie teoretyczne jest cennym kompendium wiedzy dotyczącym zeolitów**, ze szczególnym uwzględnieniem warstwowych, którego lekturę poleciłabym młodemu (i nie tylko) adeptom nauki wkraczającym w „świat zeolitów”.

Mam **dwie pytania** związane z tą częścią pracy. Pierwsze dotyczy rysunku 1.1. Jakie wiązanie symbolizują kropki pomiędzy HO...Al? Zwyczajowo kropkami/linią przerywaną oznacza się wiązanie wodorowe, a w tym przypadku takowe nie występuje. Drugie pytanie związane jest z treścią zawartą na str. 49 i dotyczącą skutecznej delaminacji zeolitu MWW przeprowadzonej w Zespole Chemii Zeolitów UJ w 2018 r. Autorka nie podała odniesienia do publikacji, w której ta metoda została opisana. Czy takowej publikacji jeszcze nie ma?

Badania własne

Wyniki i dyskusję badań własnych podzielono na trzy części różniące się typami zeolitów i częściowo metodami ich modyfikacji. Pierwsza dotyczy syntezy i charakterystyki zarówno strukturalno/teksturalnej jak i właściwości powierzchniowych i katalitycznych zeolitów



MCM-22, MCM-56 i MCM-49. W drugiej części Autorka przedstawiła syntezę i charakterystykę zeolitów MIT i UJM-1, a w trzeciej zajęła się zeolitami SSZ-70. Przeprowadzone badania we wszystkich grupach zeolitów zostały dobrze zaplanowane i z powodzeniem przeprowadzone, co zaowocowało publikacjami w prestiżowych czasopismach naukowych (po jednej dla każdej grupy badań). Z niezwykłą precyzją i wnikliwością Autorka pracy analizowała wyniki badań struktury i tekstury oraz kwasowości powierzchni otrzymanych i modyfikowanych zeolitów. Obszerne fragmenty jej dysertacji dotyczące tych zagadnień są wzorcowe i mogą stanowić materiały szkoleniowe dla adeptów nauki wdrażających się w badania zeolitów warstwowych. Wyniki badań w części katalitycznej były nieco mniej wnikliwie analizowane, ale jest to zrozumiałe, bo miały na celu jedynie zilustrowanie przydatności otrzymanych materiałów zeolitowych do badanych reakcji katalitycznych.

Właściwości strukturalne (technika XRD), teksturalne (adsorpcja/desorpcja azotu), koordynację glinu (^{27}Al MAS NMR), stężenie i moc centrów kwasowych (FTIR w połączeniu z adsorpcją sond) oraz właściwości katalityczne zeolitów MCM-22, MCM-49, MCM-56 (znajdujących się w pierwszej grupie zeolitów) badano przed kalcynacją, po kalcynacji i po obróbce hydrotermalnej. Takie podejście pozwoliło Autorce pracy na śledzenie zmian w zeolitach wywołanych procesem wygrzewania oraz działania pary wodnej, które są bardzo istotne dla ich zastosowań katalitycznych. Pani Grzybek przeprowadziła bardzo precyzyjną analizę wszystkich wyników badań. Na szczególne wyróżnienie zasługuje umiejętność pozyskania bardzo wielu cennych informacji dotyczących kwasowości zeolitów na podstawie badań spektroskopowych w podczerwieni po adsorpcji cząsteczek sondujących centra kwasowe. Zapewne olbrzymia wiedza i doświadczenie Promotorki pracy w tym zakresie były tutaj bardzo pomocne. Wnioski z tych badań są bardzo cenne w kontekście dyskusji wyników testów katalitycznych. Stosując różne sorбаты, o różnych rozmiarach (pirydynę i trimetyloacetonitryl), Doktorantka wyznaczyła liczbę i moc centrów kwasowych Brønsteda (BAS) i Lewisa (LAS), w przypadku BAS z rozdzieleniem na całkowitą liczbę centrów i liczbę BAS na powierzchni zewnętrznej zeolitów. Interesująca jest dyskusja zmian w zakresie kwasowości zeolitów wywołanych kalcynacją i obróbką hydrotermalną. Dla mnie **jednym z najciekawszych wniosków jest ten dotyczący dehydroksylacji zeolitu (w wyniku hydrotermalnej obróbki), której nie towarzyszył wzrost liczby LAS, pomimo wyjścia glinu z sieci zeolitu, potwierdzonego badaniami ^{27}Al MAS NMR.** Jest to wniosek zaskakujący i dlatego bardzo interesujący. Akceptuję w pełni trafne wyjaśnienie tego faktu oddziaływaniem pozasieciowych form glinu (dodatnio naładowanych) – potencjalnych LAS – z ujemnie naładowanymi tetraedrami glinowo-tlenowymi w sieci zeolitu. Ta informacja jest bardzo ważna dla wszystkich badaczy zajmujących się kwasowymi katalizatorami zeolitowymi.

Dane uzyskane z badań kwasowości zeolitów zostały wykorzystane do interpretacji wyników badań alkilacji Friedela-Craftsa zachodzącej pomiędzy alkoholem benzylovym i mezytylenem oraz reakcji hydropiranylowania alkoholi. W tej pierwszej reakcji udowodniono, że zarówno stężenie BAS jak i architektura sieci zeolitów z rodziny MWW,



decydująca o dostępności do BAS, mają wpływ na aktywność katalityczną. W przypadku drugiej reakcji, hydropiranylowania alkoholu tert-butyłowego, Doktorantka postulowała, że wszystkie materiały wykazują porównywalną aktywność, która nie ulega zmianie po obróbce hydrotermalnej katalizatorów przed reakcją. Autorka uznała przy tym, że różnice ok 10% konwersji alkoholu mogą wynikać m.in. z błędów pomiarowych. Z tym postulatem trudno mi się zgodzić, bowiem błąd pomiarowy $\pm 10\%$ oznaczałby nieprawidłowe prowadzenie eksperymentów. **Chciałabym przedyskutować z Autorką pracy podczas obrony doktorskiej skojarzenie zmian w aktywności pomiędzy próbkami po obróbce hydrotermalnej i bez tej obróbki (rys. 2.10.B) ze względną mocą kwasową (rys. 2.8).** Dla MCM-49 następuje wzrost względnej mocy kwasowej po obróbce hydrotermalnej zeolitu, któremu towarzyszy wzrost aktywności. W przypadku MCM-22 spadek względnej mocy kwasowej po obróbce hydrotermalnej skutkuje spadkiem aktywności, a dla MCM-56 występują niewielkie różnice zarówno we względnej mocy kwasowej jak i aktywności. Czy reakcja hydropiranylowania zachodzi preferencyjnie na mocnych centrach kwasowych?

Lektura tej części pracy nasunęła mi **parę pytań**.

- 1) Dlaczego zastosowano różne temperatury aktywacji zeolitów w badaniach FTIR kwasowości (460 °C) i reakcji Friedela-Craftsa (500 °C)? Na ile te różnice temperatur mogą wpłynąć na prawidłowość korelacji aktywności z liczbą BAS?
- 2) W reakcji hydropiranylowania pobierano próbki 250 μl w odstępach czasu (w sumie 11 próbek) do analiz konwersji alkoholu. Ta procedura skutkowała zmianą stosunku ilości reagentów do ilości BAS w katalizatorze w miarę upływu czasu reakcji. Czy ten aspekt rozważano i jaki mógł mieć wpływ na wyniki pomiaru aktywności katalitycznej?
- 3) Ciekawi mnie co leżało u podstaw wyboru temperatury 160 °C do hydrotermalnej obróbki zeolitów?
- 4) Na str. 64/65 zamieszczono dyskusję, w której mowa o niewielkim wzroście intensywności pasma IR przy 3670 cm^{-1} pochodzącego od hydroksyli w AlOH pozasiściowym. Niestety ten wzrost nie jest dostrzegalny na rys. 2.6. Może po powiększeniu rysunku byłby widoczny?

Bardzo interesująca jest druga część badań opisanych w recenzowanej pracy doktorskiej, w której prezentowana jest synteza zeolitów MIT i UJM-1. Bezpośrednie syntezy obu zeolitów warstwowych z rodziny MWW wymagały żmudnej pracy, najpierw **trzyetapowej syntezy dwufunkcyjnego szablonu Ada-4-16 (trafnie wybranego do uzyskania zamierzonego celu)**, a następnie użycia tego szablonu w bezpośredniej hydrotermalnej syntezie zeolitów. Różne czasy syntezy doprowadziły do otrzymania dwóch odrębnych zeolitów, MIT (czas syntezy hydrotermalnej – 10 dni) i **UJM-1** (czas syntezy – 14 dni). **Ten drugi stanowi nowe odkrycie, posiada strukturę dotąd nie opisaną w literaturze.** Na pamiątkę miejsca pierwszej syntezy tego zeolitu nadano mu akronim UJM-1 (*Uniwersytet Jagielloński Material no 1*). Ten symbol nawiązuje do symboliki zeolitów odkrywanych w najlepszych ośrodkach



badawczych na świecie (np. materiały SBA o różnej numeracji – *Santa Barbara Amorphous Silica* syntezowane w University of California, Santa Barbara), a „no 1” wróży perspektywę dalszych odkryć, czego Autorce pracy i zespołowi badawczemu, w którym pracuje, szczerze życzę. **Synteze nowego zeolitu warstwowego UJM-1, jego wszechstronną charakterystykę i wykazanie spektakularnej aktywności katalitycznej w reakcji alkilacji mezytylenu alkoholem benzylovym zaliczam do najważniejszych odkryć i elementów nowości naukowej recenzowanej dysertacji.** Zostały one opisane w artykule opublikowanym w 2019 roku w **Journal of Materials Chemistry A (IF=10,172)**, w którym Doktorantka jest pierwszą autorką (nie wiem dlaczego tytuł pracy cytowany w tekście dysertacji i w spisie dokonań naukowych nie jest zgodny z tytułem widocznym na załączonym skanie pierwszej strony publikacji).

W tej części pracy **zaimponowała mi precyzja i dokładność analizy profili XRD** otrzymanych zeolitów połączona ze szczegółową analizą porównawczą z profilami XRD zeolitów MCM-22P i EMM-10P, co pozwoliło na rozróżnienie wspomnianych czterech struktur zeolitowych. Dzięki badaniom upęcnienia zeolitu surfaktantem Autorka potwierdziła monowarstwową strukturę zeolitu MIT-1 i wielowarstwową zeolitu UJM-1. Stopień upęcnienia skutkujący rozsunieniem warstw okazał się znacznie wyższy w zeolicie UJM-1 niż w pozostałych znanych wielowarstwowym zeolitach z rodziny MWW. To przyczynia się do skuteczniejszych modyfikacji po-syntezy (np. podpórkowania, eksfoliacji) tego zeolitu. Z punktu widzenia zastosowań katalitycznych do reakcji dużych cząsteczek związków organicznych istotne jest stężenie BAS na powierzchni zewnętrznej materiału. Zeolit UJM-1 posiada trzykrotnie wyższe sumaryczne stężenie BAS niż MIT-1 i chociaż ten ostatni wszystkie centra BAS ma zlokalizowane na zewnętrznej powierzchni a UJM-1 tylko połowę, to i tak liczba BAS na zewnętrznej powierzchni UJM-1 przewyższa tę na MIT-1. To oczywiście poskutkowało atrakcyjnie wysoką aktywnością UJM-1 w reakcji alkilacji mezytylenu.

W tej części dysertacji Doktorantka udowodniła, że przy zastosowaniu odpowiedniego dwufunkcyjnego szablonu organicznego Ada-4-16 i właściwej optymalizacji warunków bezpośredniej hydrotermalnej syntezy można uzyskać atrakcyjne zeolity, zarówno jednowarstwowy MIT-1, jak i wielowarstwowy nieuporządkowany UJM-1, które mają bardzo duże powierzchnie zewnętrzne dostępne do kontaktu z dużymi cząsteczkami związków organicznych. Uważam, że osiągnięte przez panią Grzybek rezultaty w tym zakresie stanowią odkrycia ważne dla rozwoju dalszych bezpośrednich syntez w kierunku uzyskiwania dużych powierzchni zewnętrznych zeolitów warstwowch.

Trzecia część badań Doktorantki skupiła się wokół innych zeolitów warstwowch – SSZ-70, które dzięki przesunięciu warstw w płaszczyźnie (110) wykazują słabsze oddziaływania chemiczne między warstwami, a co za tym idzie są podatniejsze na upęcnienie i dalsze modyfikacje (np. podpórkowanie) niż wyżej wymienione materiały. **Doktorantka z sukcesem podjęła się przeprowadzenia bezpośredniej syntezy borokrzemianów o strukturze SSZ-70 i wykazała różnice ich właściwości w stosunku do analogów glinokrzemianowych.** Otrzymała warstwowe borality o dwóch różnych stosunkach Si/B,



które wykazywały słabą kwasowość. Aby zwiększyć liczbę centrów kwasowych Autorka pracy przeprowadziła po-syntezaowo substytucję części boru glinem. Widma ^{11}B MAS NMR poświadczyły skuteczność tej substytucji. W tym kontekście nasunęło mi się **pytanie** – czy podczas procedury wprowadzania Al część glinu zlokalizowała się w pozycjach pozaszkieletowych? Taką lokalizację sugeruje bardzo duża liczba LAS w Al,B-SSZ-70(4). Warto byłoby potwierdzić lub obalić to przypuszczenie badaniami ^{27}Al MAS NMR, co miałyby znaczenie dla wyboru zastosowań katalitycznych tych materiałów.

W tej części pracy Autorka przeprowadziła także krzemionkowe podpórkowanie otrzymanych boralitów i glinokrzemianów o strukturze SSZ-70 oraz ich siliowanie (stabilizację). Ta ostatnia modyfikacja okazała się nieskuteczna dla Al-SSZ-70 ze względu na zbyt dużą zawartość glinu. Ciekawą obserwacją było to, że reakcja siliowania dietoksydimetoksyilanem (DEDMS) chociaż nie doprowadziła do wytworzenia oczekiwanych mostków O-Si-O pomiędzy warstwami zeolitu, to zapobiegła tworzeniu tzw. sub-zeolitu, który powstaje podczas bezpośredniej kalcynacji macierzystych zeolitów SSZ-70. **Szereg rezultatów po-syntezaowej modyfikacji zeolitów, omówionych w tej części pracy, stanowi ciekawe, nowe obserwacje, które będą bardzo przydatne przy projektowaniu nowych/modyfikowanych struktur zeolitów warstwowych o stabilnych, znacząco rozsuniętych warstwach.**

Otrzymane w tej części pracy zeolity zostały zastosowane w reakcji alkilacji mezytylenu alkoholem benzylovym, a wyniki badań porównane z wynikami uzyskanymi dla zeolitu MCM-22 w formie macierzystej i podpórkowanej. W badaniach zastosowano tylko zeolity zawierające glin, ponieważ borality bez glinu wykazywały zbyt małą kwasowość do zastosowania w reakcji alkilowania. Najważniejszy wniosek z badań katalitycznych wskazuje na wyższą konwersję (100 %) alkoholu benzylovego (najwyższą spośród wszystkich siedmiu badanych zeolitów) uzyskaną przy zastosowaniu Al-SSZ-70-PIL w porównaniu z MCM-22-PIL (94 %) i na 100 % selektywność do BTB (2-benzyl-1,3,5-trimetyl-benzenu) w odniesieniu do 89 % selektywności z udziałem MCM-22-PIL. Wprowadzenie krzemionkowych podpórek do Al-SSZ-70 i MCM-22 poskutkowało ok. dwukrotnym wzrostem konwersji alkoholu. Nie jest jasne dlaczego podpórkowanie zeolitu Al-SSZ-70 doprowadziło do większego wzrostu selektywności do BTB niż podpórkowanie MCM-22. Autorka konkluduje, że nie tylko liczba kwasowych centrów aktywnych, ale też efekty dyfuzyjne uwarunkowane właściwościami strukturalnymi i teksturalnymi obu typów zeolitów wpływają na aktywność w reakcji alkilowania mezytylenu. Wydaje mi się, że podobnie jak dla poprzednich grup katalizatorów prezentowanych w dysertacji, rolę kluczową odgrywa liczba BAS na zewnętrznej, dostępnej powierzchni, która dla trzeciej serii katalizatorów nie została zbadana (ze zrozumiałych i uzasadnionych względów).

Wyniki badań prezentowanych w tej części pracy doktorskiej zostały opublikowane w Catalysis Today w 2019 roku w artykule, którego pierwszą autorką jest pani Justyna Grzybek.



Podsumowanie

Końcowe podsumowanie wyników badań jest napisane jasno, z uwzględnieniem najważniejszych założeń i osiągnięć pracy doktorskiej. Założenia (hipotezy badawcze), leżące u podstaw podjęcia tematyki badawczej, zostały klarownie przedstawione, a następnie, w opisie najważniejszych rezultatów badań, została udowodniona słuszność tych założeń. **Zaproponowane w pracy doktorskiej metody projektowania zeolitów warstwowych o otwartej dostępności do kwasowych centrów aktywnych stanowią znaczący przyczynek do rozwoju badań nad otrzymywaniem katalizatorów efektywnych w wielu procesach, w których udział biorą duże cząsteczki.**

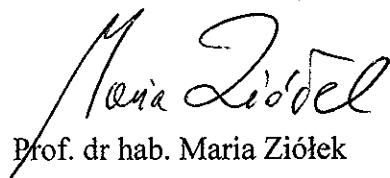
3. Wnioski końcowe

Recenzowana praca doktorska pani mgr Justyny Małgorzaty Grzybek posiada wiele walorów, do których zaliczam jasne postawienie problemu badawczego, dobre zaplanowanie badań, prawidłową analizę i interpretację wyników badań (także w oparciu o dane literaturowe) oraz prawidłowe wyciąganie wniosków. Praca jest napisana bardzo starannie. Niedociągnięcia od strony formalnej są znikome.

Jest oczywiste, że praca doktorska często nie wyjaśnia wszystkich aspektów i nie odpowiada na wszystkie pytania. Wyżej przytoczone moje pytania mają wskazać na dodatkowe elementy, które warto rozważyć.

Podsumowując ocenę pracy doktorskiej mgr Justyny Grzybek stwierdzam, że spełnia ona bez zastrzeżeń warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2016 r. poz. 882 i 1311) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. **W szczególności chciałabym podkreślić aktualność tematu badawczego i wysoką wartość naukową wyników badań.** Wobec powyższego wnioskuję o dopuszczenie mgr Justynę Małgorzatę Grzybek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, z uwagi na bardzo wysoki poziom naukowy dysertacji, podkreślany w wielu miejscach powyższej recenzji oraz zobrazowany trzema publikacjami związanymi z rozprawą doktorską, które ukazały się w czasopismach o bardzo znaczących współczynnikach wpływu (sumaryczny IF tych trzech publikacji wynosi 19,482), a także wyróżniającą się jakością pracy doktorskiej (również podkreślaną w recenzji) wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Justyny Małgorzaty Grzybek.


Prof. dr hab. Maria Ziólek