

Kraków, 11.01.2020



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr inż. Piotra Kraszkiewicza**

p.t.: „**Synteza, charakterystyka fizykochemiczna i własności**

katalityczne nanostrukturalnych katalizatorów typu Au/SBA-15”

wykonanej w Oddziale Chemii Nanomateriałów i Katalizy w Instytucie

Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza

Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

promotor pracy: **dr hab. Włodzimierz Miśta**

Wydział Chemii

Tematyka i cel pracy

Pod koniec ubiegłego stulecia w badaniach katalitycznych zdarzył się intrygujący przełom. Szlachetny, uważany za chemicznie mało reaktywny, metal jakim jest złoto, w postaci nanocząstek, okazał się być atrakcyjną katalitycznie fazą aktywną. Odkrycie to miało miejsce na tle rozwijającego się wówczas nowego obszaru badawczego - nanotechnologii. Równolegle powstawał zatem warsztat badawczy dedukowany do badań w nanoskali. Spowodowało to dynamiczny rozwój wielowątkowych badań mających na celu ustalenie relacji pomiędzy warunkami syntezy, dyspersją nanocząstek złota, ich wielkością i morfologią a aktywnością katalityczną. Zrozumienie obserwowanych korelacji ma istotne znaczenie poznawcze i praktyczne, dostarcza bowiem teoretycznych i doświadczalnych podstaw do opracowywania nośnikowych katalizatorów zawierających nanoczątki złota.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Kraszkiewicza wpisuje się w ten kierunek badawczy. Poświęcona jest bowiem zagadnieniom związanym z poszukiwaniem racjonalnych

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

przesłanek do projektowania i optymalizacji katalizatorów złotych. Opisane w niej badania dotyczą syntezy, charakterystyki i testów aktywności nowych układów katalitycznych, opartych o nanocząstki Au osadzone na mezoporowatym nośniku krzemionkowym typu SBA-15.

Opis ogólny

Praca zawiera 131 ponumerowanych stron i jest zredagowana z podziałem na sześć głównych części. W części literaturowej (rozdz. 1.1-1.4), znajduje się krótkie wprowadzenie w tematykę rozprawy poświęcone katalizatorom metalicznym (głównie złotowym), nośnikom (ze szczególnym uwzględnieniem SBA-15) oraz reakcji utleniania CO. W następnym rozdziale Autor podaje zwięźle motywacje i cel pracy. W części eksperymentalnej opisana jest preparatyka katalizatorów (3.1) oraz metody badawcze wykorzystywane w pracy do ich charakterystyki (rozdz. 3.2). Największa część pracy poświęcona została prezentacji wyników, ich interpretacji połączonej z dyskusją (część 4). Po czym następuje krótkie podsumowanie pracy i zebrane są główne wnioski końcowe. W części 6 zamieszczono spis odnośników literaturowych zawierający 208 pozycji. Pracę kończą załączniki (część 7): spis wszystkich rysunków i tabel zamieszczonych w pracy (rozdz. 7.1), informacja dotycząca dorobku Autora (rozdz. 7.2) oraz materiały dodatkowe (rozdz. 7.3).

Wydział Chemii

Uwagi szczegółowe

Literaturową część pracy należy ocenić wysoko. Autor dokonał stosownego wyboru informacji niezbędnych do zrozumienia kontekstu przeprowadzonych w pracy badań oraz danych literaturowych dotyczących współczesnych kierunków badawczych nad katalizatorami, opartymi na nanocząstkach metalicznych, oddziaływaniami na granicy faz nanocząstka-nośnik, natury chemicznej centrów aktywnych,

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



mechanistycznych ścieżek reakcji utleniania CO. W części tej podano również wybrane metody preparatyki katalizatorów nośnikowych zawierających nanosrebro oraz nośnika SBA-15, a na zakończenie kilka uwag dotyczących reakcji PROX (selektywnego utleniania CO w gazach zawierających wodór).

Z przeglądu literaturowego wynika bezpośrednio motywacja i cel pracy. W tym miejscu jednak muszę napisać, że cel pracy został sformułowany niefortunnie (*vide infra*). Analizując natomiast zawartość części eksperymentalnej, zauważyć należy, że Autor zastosował w badaniach szeroki warsztat doświadczalny, który coraz częściej jest niezbędny w obliczu stawianych problemów badawczych. W pracy stosowano m.in.: XRD do charakterystyki strukturalnej, metody mikroskopowe (SEM-EDX, TEM) do charakterystyki morfologicznej, metody adsorpcyjne (BET, BJT), metody temperaturowo-programowane (TPD, TPO), metody spektroskopowe (UV-Vis), oraz testy aktywności katalitycznej (z detekcją QMS). Opis metod jest krótki, ale w mojej opinii, wystarczający aby stwierdzić, że Autor stosuje wybrane metody celowo. Prezentacja wyników jest klarowna: rysunki, ich opis i komentarz są spójne i czyta się je dobrze.

Wydział Chemii

Do najważniejszych wyników i osiągnięć pracy należy zaliczyć:

1. Opracowanie katalizatora typu Au/SBA-15, wykazującego wysokie parametry użytkowe (wskazanie na możliwość zastosowania mezoporowatej krzemionki jako nośnika nanocząstek złota).
2. Określenie znaczenia wpływu metody preparatyki katalizatora na wielkość nanocząstek złota. (Zastosowanie NH_3 i NaOH do modyfikacji pH pozwoliło na uzyskanie klasterów złota mniejszych od 2 nm, co ma istotne znaczenie dla osadzania nanocząstek w porach SBA-15).

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

3. Ustalenie wpływu sposobu aktywacji prekursora na rozmiar i stabilność termiczną nanocząstek złota na SBA-15 oraz zaproponowanie mechanizmu ich stabilizacji.
4. Zbadanie zakresu stabilności nośnika SBA-15 w warunkach adsorpcji kompleksu złota (częściowe roztwarzanie nośnika krzemionkowego i zmiana struktury porów).
5. Zwrócenie uwagi na wpływ zanieczyszczenia sodem na aktywność katalizatorów Au/SBA-15 (związki sodu często używane są do regulacji pH w trakcie syntezy, ze względu na silne oddziaływanie jonów Na^+ z powierzchnią katalizatora nie można ich całkowicie usunąć, a silnie modyfikują właściwości katalityczne).

Wydział Chemii

Praca została przygotowana starannie a zauważone przez recenzenta drobne błędy i nieścisłości są nieliczne i nie wpływają na zrozumienie tekstu rozprawy (np. str. 9 „...zawartości katalizatorze”, „matali”, str. 13, 23 „luk tlenowych”, str. 21 tytuł „Wpływ nośnika na strukturę i morfologię cząstek złota” jest nieadekwatny do treści podrozdziału, str. 25 „ograniczenie co wyboru nośnika”, str. 43 „zgodnie schematem”, str. 47 we wzorze „ $1\text{e}^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ ” str. 52 „pików” str. 58 „...jego ścian roztworze wodnym”, itp.)

Zauważone elementy problematyczne, które chciałbym przedyskutować z Autorem w trakcie obrony:

1. Na str. 39 stwierdzono „*Celem pracy była synteza katalizatorów typu Au/SBA-15 ...*”). Ponieważ cel pracy uważam za jeden z istotniejszych elementów pracy doktorskiej proszę Autora o bardziej adekwatne sformułowanie celu ogólnego pracy i poszczególnych celów operacyjnych (zadań badawczych).
2. Str. 44 i 45. Do oszacowania średniego rozmiaru nanocząstek stosowano wzór Scherrera. Wielkość nanocząstek odgrywa kluczową rolę (str. 83). Obserwacje TEM preparowanych

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



katalizatorów dostarczają jedynie lokalnej informacji i są eksperymentalnie trudne, jak wspomina Autor. Czy zatem zastosowanie analizy Williamsona-Halla nie byłoby tutaj bardziej właściwe?

3. W przypadku wyników testów aktywności katalitycznej porównywane są zakresy temperaturowe reakcji i konwersje CO w danej temperaturze. Czy na podstawie zgromadzonych danych można wyznaczyć podstawowe parametry kinetyczne (np. szybkość reakcji, stałą szybkości, czy energię aktywacji) utleniania CO w różnych warunkach? Bardzo ciekawe byłoby porównanie np. liczby cząsteczek CO ulegających konwersji na atom (czy masę) złota w różnych katalizatorach.
4. Autor zwraca uwagę na silny wpływ oddziaływań metal-nośnik na właściwości katalityczne nanocząstek rozproszonych na podłożach tlenkowych. Jeżeli wielkość krystalitów Au odgrywa tak istotną rolę, może zatem dla reaktywności istotne są eksponowane ściany krystalograficzne – proszę o komentarz.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Zrealizowane w ramach pracy badania są na dobrym poziomie naukowym. Przedstawione powyżej uwagi dyskusyjne należy traktować jako elementy dysputy naukowej i nie mają one istotnego wpływu na całościową pozytywną jej ocenę. Bez wątpienia w pracy zaprezentowano oryginalne wyniki badań, dostarczając nowych informacji i wiedzy dotyczącej syntezy katalizatorów, opartych o nanocząstki Au, oraz ich aktywności w reakcjach utleniania. Autor wykazał się umiejętnościami w zakresie chemii doświadczalnej. Wykonał syntezę katalizatorów, kompleksowo je scharakteryzował z zastosowaniem kilku technik badawczych oraz wykonał testy aktywności katalitycznej. Otrzymane wyniki są spójne, a ich prezentacja poprawna. Podkreślić należy, że Doktorant jest współautorem 9-ciu

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

artykułów opublikowanych w czasopismach dedykowanych badaniom z zakresu katalizy, chemii powierzchni oraz chemii materiałów (lista na str. 125). W mojej opinii rzuca to pewne światło na jakość otrzymywanych przez Doktoranta wyników oraz pokazuje zakres aktywności i zdobywanych w trakcie doktoratu kompetencji badawczych.

Podsumowując, mgr inż. Piotr Kraszkiewicz przedstawił rozprawę doktorską, opisującą wyniki badań wykazujące wyraźne elementy nowości naukowej. W mojej opinii przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania formalne i zwyczajowe, stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnoszę zatem do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

A. Kobuszka



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl