

prof. dr hab. inż. Janusz Trawczyński
Politechnika Wrocławska
Katedra Chemii i Technologii Paliw
ul. Gdańska 7/9
50-344 Wrocław

Wrocław 10.01.2020.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Kraszkiewicza zatytułowanej: „Synteza, charakterystyka fizykochemiczna i właściwości katalityczne nanostrukturalnych katalizatorów typu Au/SBA-15” wykonanej w Oddziale Chemii Nanomateriałów i Katalizy pod opieką dr hab. Włodzimierza Miśty.

Efektywne usuwanie tlenku węgla(II) z gazu wodorowego pozostaje jednym z ciągle jeszcze nierozwiązanych problemów utrudniających masowe wykorzystanie ogniw paliwowych typu PEM w urządzeniach mobilnych. Atrakcyjną metodą oczyszczanie wodoru do tych zastosowań wydaje się być selektywne utlenianie CO opisywane akronimem PROX. Zaproponowano dotychczas do tego celu kilka grup katalizatorów jednak wszystkie one wykazują niezadawalającą aktywność w temperaturach pracy ogniwa PEM. Duże nadzieje na zmianę tego stanu rzeczy wiąże się z katalizatorami na bazie złota, które wykazują niezwykle wysoką aktywność utleniania CO już w egzotycznie niskich temperaturach poniżej 0°C. Niestety w temperaturach pracy ogniwa, materiały te wykazują relatywnie dużą aktywność w utlenianiu wodoru. Potrzeba zmniejszenia aktywności katalizatorów złotych w spalaniu wodoru w temperaturach powyżej 100°C przy jednoczesnym zachowaniu ich wysokiej aktywności w utlenianiu CO stanowi siłą napędową badań mających na celu poznanie prawideł sterujących właściwościami tych materiałów, w tym opracowanie bardziej efektywnych katalizatorów reakcji PROX.

Biorąc pod uwagę powyższe przesłanki, wybór tematu pracy uważam za trafny, aktualny i uzasadniony.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska pana mgr inż. Piotra Kraszkiewicza liczy łącznie 131 stron i można w niej wyróżnić następujące zasadnicze części: literaturową zawierającą wprowadzenie oraz rezultaty przeglądu literatury prowadzące do sformułowania

celu pracy, część eksperymentalną oraz część zawierającą wyniki badań wraz z ich dyskusją. Ponadto Autor zawarł w pracy podsumowanie wraz z wnioskami, spis literatury oraz załączniki.

Składająca się z około 30 stron część teoretyczna zawiera najważniejsze informacje dotyczące katalizatorów metalicznych, mezoporowatej krzemionki SBA-15 oraz reakcji PROX. Spis cytowanej literatury zawiera 208 odnośników, w większości w sposób adekwatny oddających stan aktualnej wiedzy w tematyce, której dotyczy rozprawa. W tej części pracy, Doktorant szczególnie dużo miejsca poświęcił katalizatorom złotowym, szczegółowo omawiając czynniki determinujące ich właściwości katalityczne. Na podstawie analizy informacji literaturowych wskazał, że wielkość cząstek złota, stopień jego utlenienia, rodzaj nośnika, na którym są osadzone klastery Au oraz skład środowiska reakcji należą do podstawowych parametrów określających efektywność omawianej grupy katalizatorów w reakcji PROX. Uważam, że ta część rozprawy chociaż nieco zbyt lapidarna, oparta jest na analizie aktualnej literatury źródłowej i stanowi dobre wprowadzenie do badań Autora. Dobór treści jest prawidłowy. Doktorant w syntetycznej formie zebrał i usystematyzował informacje niezbędne dla rozumienia dalszej części pracy. Lektura tego fragmentu rozprawy wskazuje na umiejętność pisania tekstów naukowych oraz analizy i porównywania wyników badań zaczerpniętych z różnych źródeł. W oparciu o wnioski wynikające z przeglądu literatury Doktorant przedstawił przesłanki, które doprowadziły Go do sformułowania celu pracy a także doboru adekwatnej metodyki działań zmierzających do jego osiągnięcia.

Cel pracy został zdefiniowany jako „*Synteza katalizatorów typu Au/SBA-15, zawierających cząstki złota o średnim rozmiarze nie przekraczającym 2 nm (klastery), cechujących się wysoką stabilnością termiczną, a także wysoką aktywnością w reakcji niskotemperaturowego utleniania CO*”. Uważam, że sformułowanie to niezbyt dobrze oddaje istotę pracy, ograniczając zakres i sprowadzając jej sens do wytworzenia materiału o określonych właściwościach. Moim zdaniem, na tym etapie zbyt mało uwagi poświęcono sformułowaniu celów poznawczych i metodologicznych, a przecież praca doktorska powinna ukazać warsztat naukowy Doktoranta.

Niezależnie od powyższych uwag stwierdzam, że cel i zakres pracy przedstawione na str. 39 sformułowane są na tyle wyczerpująco, że umożliwiają śledzenie wysiłków Autora na drodze prowadzącej do jego zrealizowania.

Dla osiągnięcia celu pracy Doktorant zrealizował badania, których zakres obejmował szczegółowe zagadnienia związane z preparatyką osadzonych na SBA-15 katalizatorów złotowych oraz określeniem ich aktywności w reakcjach utleniania CO i PROX.

Część eksperymentalna pracy zawiera opis syntezy katalizatorów Au/SBA-15 oraz niektórych materiałów niezbędnych do tego celu: mezoporowatej krzemionki SBA-15 i kompleksu złota z etylenodiaminą. Ponadto w rozdziale tym, Doktorant opisał używane techniki badawcze zwracając szczególną uwagę na te aspekty, które mają najistotniejsze znaczenie w opracowaniu i interpretacji wyników. Wybrane nośniki i katalizatory zostały scharakteryzowane przy użyciu wielu technik badawczych: niskotemperaturowej sorpcji azotu, XRD, TEM, SEM+EDS, UV-Vis, TPO. Brakuje natomiast w tej części zwięzłego opisu metodyki badań co nieco utrudnia śledzenie toku wywodów Autora.

Wyniki badań, ilustrowane starannie wykonanymi licznymi rysunkami i tabelami wraz z ich dyskusją zostały przedstawione na 56 stronach tekstu. Zakres badań obejmował wytworzenie i scharakteryzowanie nośnika SBA-15, określenie wpływu tekstury tego nośnika

na właściwości osadzonego na nim katalizatora złotowego, optymalizację warunków syntezy i aktywacji katalizatorów a także zbadanie ich aktywności w reakcjach utleniania CO i PROX oraz określenie stabilności termicznej tych materiałów.

Niektóre z wniosków wyciągniętych przez Doktoranta z przeprowadzonych badań mają istotne znaczenie i poszerzają istniejącą wiedzę o właściwościach katalitycznych złota osadzonego na mezoporowatej krzemionce. Do najistotniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej pana mgr inż. Piotra Kraszkiewicza należą:

- Stwierdzenie, że w warunkach nanoszenia kompleksu $[Au(en)_2]^{3+}$ na mezoporowatą krzemionkę SBA-15, struktura tego nośnika zostaje zachowana a jego tekstura nie oddziałuje w istotny sposób na rozmiar osadzonych na nim cząstek złota.

- Określenie wpływu rodzaju czynnika użytego do regulowania odczynu pH roztworu kompleksu złota i etanolodiaminy na rozmiar cząstek złota osadzonych na nośniku SBA-15 a także na aktywność otrzymanego katalizatora Au/SBA-15 w utlenianiu CO. Doktorant stwierdził, że etanolodiamina blokuje centra adsorpcji na powierzchni SBA-15 co sprzyja tworzeniu dużych i mniej aktywnych katalitycznie cząstek złota. Z kolei użycie ługu sodowego bądź wody amoniakalnej prowadzi do nanocząstek złota o rozmiarach < 2 nm; sól częściowo pozostając w katalizatorze dodatkowo promuje jego aktywność katalityczną.

- Opracowanie procedury aktywacji prekursora umożliwiającej otrzymanie katalizatora o najkorzystniejszych właściwościach oraz wyjaśnienie mechanizmu zachodzących wówczas zjawisk. Doktorant wykazał, że niskotemperaturowa dekompozycja prekursora katalizatora w atmosferze wodoru sprzyja tworzeniu klasterów złota o małych rozmiarach, podczas gdy obecność tlenu w trakcie tej operacji prowadzi do tworzenia cząstek Au o rozmiarach > 5 nm. Następująca po tym etapie obróbka wysokotemperaturowa również powinna być realizowana w atmosferze beztlenowej gdyż zwiększa to stabilność termiczną cząstek złota. Kończącym etapem aktywacji powinno być wygrzewanie w tlenie, umożliwiające usunięcie materiału węglowego z powierzchni cząstek złota i odblokowanie zlokalizowanych na nich centrów aktywnych.

- Określenie wpływu rozmiaru nanocząstek złota na aktywność i selektywność katalizatora Au/SBA-15 w procesie PROX. Doktorant wykazał, że te cechy katalizatora w różny sposób zależą od rozmiaru cząstek złota – większe nanocząstki Au zapewniają wyższą selektywność utleniania CO do CO_2 jednak charakteryzują się one mniejszą aktywnością katalityczną w wyniku czego pełne utlenienie CO zawartego w gazie wodorowym wiąże się ze spalaniem również znacznej ilości wodoru. Z kolei mniejsze nanocząstki Au są wprawdzie bardziej aktywne katalitycznie jednak wzrost aktywności dotyczy utleniania zarówno CO jak i wodoru.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa prezentuje wysoki poziom naukowy i merytoryczny. Dobór metodyki badawczej uważam za poprawny tak samo, jako i wywody Doktoranta zmierzające do wyjaśnienia obserwacji poczynionych w ciekawie zaprojektowanych eksperymentach. Rezultaty badań zrealizowanych przez Doktoranta oceniam jako wartościowe i wnoszące nowe informacje do istniejącej wiedzy dotyczącej katalizatorów na bazie złota. Autor zbudował racjonalny i dobrze udokumentowany opis zjawisk zachodzących w warunkach osadzania nanocząstek złota na mezoporowatej krzemionce SBA-15 oraz termicznej tego materiału. Wykazał istnienie zależności pomiędzy warunkami syntezy katalizatora a jego strukturą i właściwościami katalitycznymi w reakcjach

utleniania CO i PROX. Zaproponował własne bądź potwierdził znane mechanizmy obserwowanych zjawisk, w tym wpływu regulatora pH na rozmiar cząstek Au i ich aktywność w utlenianiu CO, stabilizacji cząstek złota na SBA-15 czy różnej aktywności tego katalizatora w reakcji utleniania CO oraz reakcji PROX.

Te pozytywne odczucia nie powinny przesłaniać faktu, że w pracy występują fragmenty budzące pytania i komentarze. Oprócz powyżej wymienionych, proszę Doktoranta o komentarz/wyjaśnienia dotyczące następujących kwestii:

- Analiza ilościowa metodą EDS umożliwia określenie zawartości poszczególnych pierwiastków jedynie w badanym mikroobszarze powierzchni i dlatego nie należy wyników oznaczeń składu powierzchni badanych katalizatorów odnosić do ich całej objętości (masy), jak to czyni Doktorant, np. w Tab. 4.

- Selektowności katalizatorów należy porównywać przy takich samych (i niewielkich) konwersjach, w przeciwnym przypadku może to prowadzić do niewłaściwych wniosków. Tymczasem Autor w rozdziale 4.3, dokonuje porównań katalizatorów m.in. na bazie wartości ich selektowności do CO₂ uzyskanych w szerokim zakresie zmian konwersji CO.

- Omawiając stabilność termiczną opracowanych katalizatorów, Doktorant sugeruje potencjalne użycie ich do oczyszczania spalin silnikowych (str. 79). W tym przypadku, nie mniej istotnym niż stabilność termiczna jest żywotność katalizatora. Proszę o informację, czy wykonywano badania odporności tych katalizatorów na zatrucie składnikami spalin oraz czy wykonano testy stabilności ich aktywności w reakcji utleniania CO w funkcji czasu. Ponadto, bardzo duża zawartość złota w katalizatorze opracowanym w recenzowanej pracy znacznie zmniejsza szanse jego wykorzystania w praktyce.

- Nie mogłem doszukać się w tekście informacji o wielkości powierzchni właściwej katalizatorów badanych w rozdziale 4.3 – czy były to wartości porównywalne?

- Proszę o informację na temat powtarzalności opracowanej metody syntezy oraz powtarzalności wyników testów katalitycznych.

- Legendy niektórych tabel i rysunków są mało dokładne, nie wiadomo, której próbki dotyczą prezentowane w nich wyniki – np. Rys. 32 i Tab. 9 na str. 71.

Poza wymienionym wcześniej uwagami nie wnoszę zastrzeżeń merytorycznych. Zastrzeżenia te a raczej pytania do dyskusji, w żaden sposób nie rzutują na wartość pracy, którą w całości oceniam wysoko. Praca jest napisana rzeczowo, Autor precyzyjnie i klarownie prezentuje tok swoich wywodów, w jasny i logiczny sposób formułuje wnioski.

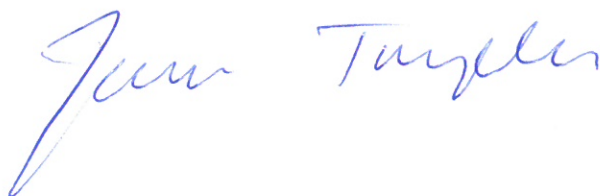
Manuskrypt jest napisany w zwięzłym, wręcz lakonicznym stylu, dyskusja wyników jest precyzyjna i logiczna. Pod względem edytorskim rozprawa została przygotowana poprawnie, z nielicznymi błędami typograficznymi i wyróżnia się czytelnym formatem. Moje zastrzeżenia wzbudziło umieszczenie niektórych rezultatów na końcu manuskryptu, w podrozdziale „Materiały dodatkowe”, co utrudnia czytanie rozprawy.

Na podkreślenie zasługuje edytorska szata pracy: jest ona ciekawie zredagowana, pomysłowo ilustrowana, układ i kompozycja są przemyślane. Z drugiej jednak strony, nie ustrzegł się Autor od drobnych usterek redakcyjnych i językowych, niektóre z nich zaznaczyłem na dostarczonym mi egzemplarzu pracy.

Podsumowując stwierdzam, że przyjęty cel pracy został zrealizowany i przedstawione w rozprawie wyniki wskazują, że pan mgr inż. Piotr Kraszkiewicz opracował metodę syntezy katalizatorów zawierających nanocząstki złota osadzone na mezoporowatej

krzemionce, charakteryzujące się dużą aktywnością w niskotemperaturowym utlenianiu CO i wysoką stabilnością termiczną.

Reasumując chciałbym stwierdzić, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 poz. 822 ze zm.) oraz Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich i habilitacyjnych oraz w postępowaniu o nadanie tytułu naukowego profesora (Dz. U. z 2018 r. poz. 261). Na podstawie powyższego, składam wniosek do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN o dopuszczenie pana mgr inż. Piotra Kraszkiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, reading "Jan Tuzylew". The signature is written in a cursive, flowing style.