

Prof. dr hab. Barbara Grzybowska-Świerkosz

Emerytowany profesor Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera,
PAN w Krakowie

Recenzja pracy doktorskiej pana mgr Piotra Kamińskiego p.t.

**„Katalizatory złotowo-miedziowe na nośnikach cerowych,
cyrkonowych i cerowo-cyrkonowych – preparatyka, charakterystyka i
zastosowanie w procesach utleniania”**

Katalizatory na osnowie nanocząstek złota zdyspergowanych na nośnikach stanowią od ok. 20 lat przedmiot intensywnych badań. Zainteresowanie tymi układami jest następstwem odkrycia na przełomie lat 80/90-tych przez M. Harutę bardzo wysokiej aktywności katalizatorów złotych na nośnikach TiO_2 , Fe_2O_3 i innych w reakcjach utleniania CO w niskich temperaturach, nawet poniżej temperatury pokojowej. Burzliwy rozwój tej tematyki szedł w kierunku poszerzenia typu nośników dla nanocząstek złota, prób zastosowania tych układów do różnych reakcji związanych nie tylko z działaniami na rzecz ochrony środowiska, ale także i syntezy ważnych związków organicznych.

Z drugiej strony prowadzi się szerokie badania o charakterze podstawowym, zmierzające do wyjaśnienia mechanizmu ich działania.

W ostatnich latach prace te zostały poszerzone o badania układów bimetalicznych, w których obok złota znajduje się także inny metal. W dalszym ciągu, w pracach nad zwiększeniem aktywności i stabilności katalizatorów złotych, zapewnienia i utrzymania wysokiej dyspersji złota rozszerza się i wzbogaca wachlarz stosowanych nośników.

W świetle powyższych stwierdzeń wybór tematu pracy doktorskiej p. mgr Kamińskiego uważam za trafny i uzasadniony.

Przedmiotem badań p. Kamińskiego były katalizatory na osnowie złota i układu bimetalicznego Au-Cu osadzonych na nośnikach: a) mezoporowatych krzemionkowych sit molekularnych typu SBA-15, modyfikowanych związkami ceru i cyrkonu, (symbole przyjęte w tej recenzji za Autorem to CeS, ZrS) bądź mieszaniną tych związków (CeZrS) i b)

mezoporowatych tlenków cerowo-cyrkonowych (CeZrO). Katalizatory te testowano w kilku reakcjach utleniania: CO, metanolu w fazie gazowej i glicerolu w fazie ciekłej. **Elementem nowości w pracy był wybór nośników, niestosowanych dotychczas w badaniach bimetalicznych katalizatorów złotych.**

Zakres badań był bardzo bogaty i obejmował : a) syntezę nośników i katalizatorów o różnej zawartości modyfikatorów i składników fazy aktywnej, b) wszechstronną charakterystykę otrzymanych układów, ich tekstury, struktury zarówno wnętrza jak i powierzchni, przy wykorzystaniu nowoczesnych, fizykochemicznych technik badań ciała stałego i jego powierzchni, zarówno konwencjonalnych jak i wyrafinowanych metod „*in situ*” c) testy katalityczne we wspomnianych powyżej reakcjach.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska składa się z opracowania w języku polskim (66 stron, gęsto pisanych), oraz 4 publikacji w języku angielskim w tym 3-ch opublikowanych i 1-nej w końcowej fazie przygotowania.

Opracowanie w języku polskim zawiera wszystkie elementy klasycznej rozprawy doktorskiej: wstęp literaturowy, część eksperymentalną, wyniki i ich dyskusję oraz podsumowanie i wnioski, uzupełnione bogatą bibliografią (220 pozycji)

Szczegółowe wyniki badań i ich dyskusja, a także w niektórych przypadkach dokładny opis stosowanych, niekonwencjonalnych technik znajdują się natomiast w 4-ch wspomnianych publikacjach, do których odwołuje się Autor w polskim opracowaniu.

W krótkim przeglądzie literaturowym (9 stron), we wstępie opracowania, Autor omawia w sposób zwięzły podstawowe dane dotyczące stosowanych nośników i katalizatorów ich struktury i właściwości oraz dane dotyczące reakcji użytych w badaniach: ich znaczenia we współczesnym świecie, zarówno w reakcjach całkowitego spalania istotnych w procesach ochrony środowiska, jak i syntezy organicznej cennych produktów organicznych. Paragraf ten pokazuje bardzo dobrą znajomość u Autora problemów związanych z tematyką badań i umiejętne wykorzystanie istniejących danych dla planowania dalszych kierunków prac w tym zakresie. Moim zdaniem, podaną bibliografię można by rozszerzyć nieco o artykuły przeglądowe dotyczące katalizatorów złotych, cytując, obok klasycznego już przeglądu Bond'a i Thompson'a w Catal Rev.-Sci. Eng z 1999 (poz.1 bibliografii), także późniejsze prace np. Haruty czy Hutchings'a czy książkę:

„Catalysis by gold” G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson (2006). Cytowane przez p. Kamińskiego prace oryginalne są natomiast bardzo liczne i wyczerpujące.

Cel pracy, oparty na hipotezach badawczych zaczerpniętych z danych literaturowych, **jest jasno sformułowany w ostatnim paragrafie „Wstępu”**. Wg Autora jest nim opracowanie nowych, stabilnych katalizatorów złotowo-miedziowych zdyspergowanych na nośnikach dwojakiego rodzaju (modyfikowany cerem i cyrkonem materiał SBA-15, i mezoporowate tlenki Zr i Ce), oraz identyfikacja centrów aktywnych na ich powierzchni w wybranych reakcjach utleniania.

Kolejny rozdział opracowania w języku polskim dotyczy preparatyki i charakterystyki układów będących przedmiotem badań. W pracy otrzymano **znaczłą liczbę (37) preparatów**: a) nośników opartych na SBA-15 modyfikowanych związkami Zr i Ce i mezoporowatych tlenków mieszanych Ce i Zr jak i katalizatorów z naniesioną fazą aktywną Au lub Cu i mieszanych układów AuCu/nośnik. **Listę preparatów i podstawowe warunki ich preparatyki zestawiono w sposób przejrzysty w Tabelach 1 i 2.**

Teksturę i strukturę otrzymanych układów charakteryzowano przy użyciu szeregu technik fizykochemicznych, klasycznych jak i bardzo zaawansowanych. Teksturę badano stosując niskotemperaturową adsorpcję/desorpcję azotu, techniki mikroskopii elektronowej :TEM i SEM, analizę fazową wykonano z pomocą techniki dyfrakcji promieni X (XRD). Spektroskopia elektronowa XPS posłużyła do określenia składu powierzchni i stanu elektronowego obecnych na powierzchni atomów. Z kolei spektroskopia w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (UV vis) uzupełniła identyfikację centrów obecnych w katalizatorach. Naturę centrów określono za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fourier’a zaadsorbowanych cząsteczek- sond (pirydyny, NO, CO). Dodatkowo właściwości kwasowo zasadowe określono przy pomocy reakcji-sondy cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu.

Aktywność katalityczna w reakcji utleniania CO i metanolu określono w mikro reaktorze przepływowym z analizą substratów i produktów „on-line” techniką chromatografii gazowej. **Selektywne utlenianie glicerolu** w fazie ciekłej, w środowisku zasadowym, przeprowadzono w reaktorze zbiornikowym pod ciśnieniem, analizując produkty przy pomocy chromatografii cieczowej. Wobec rozpuszczalności SBA-15 w środowisku zasadowym, reakcji tej poddano jedynie katalizatory zawierające nośniki na osnowie tlenków Ce i Zr.

Na szczególne podkreślenie zasługuje zastosowanie układu FTIR-MS *operando* do badań reakcji utleniania CO do CO₂. Ta unikalna metoda, dostępna w nielicznych laboratoriach w świecie, pozwala na równoczesne śledzenie powierzchni katalizatora w czasie reakcji katalitycznej i analizę składu fazy gazowej, przepływającej i reagującej na katalizatorze. Umożliwia to określenie centrów aktywnych reakcji, przybliżając opis mechanizmu reakcji. Pomiary z użyciem tej techniki wykonano w LCS ENSICAEN Uniwersytetu Dolnej Normandii w Caen we Francji: zespół prof. Ziółek współpracuje od lat z tym ośrodkiem.

Obszerne wyniki badań omówiono w następnym części polskiego opracowania: materiał ilustracyjny do tego omówienia znajduje się w publikacjach oryginalnych stanowiących część rozprawy. **O bogactwie wyników i ich wysokiej wartości świadczy fakt że zostały one opublikowane w 4 publikacjach, w najlepszych czasopismach międzynarodowych z zakresu katalizy, takich jak Journal of Catalysis, Applied Catalysis i Catalysis Today.** Prace publikowane w tych czasopismach poddawane są ostrym recenzjom i wydrukowanie w nich pracy świadczy o uznaniu ich wartości przez wybitnych specjalistów w dziedzinie katalizy. Każda publikacja dotyczy odmiennego problemu badawczego: różnego układu, bądź różnej reakcji i stanowi integralną całość. Publikacje dotyczą : a) układów Ce-Zr-Au-Cu-SBA-15 w reakcji utleniania metanolu (publikacja I), b) badań przy pomocy spektroskopii FTIR reakcji utleniania CO na w/w układach (II), układów Au,Cu/Ce, ZrO_x w utlenianiu metanolu (III) i d) tych ostatnich układów w reakcji selektywnego utleniania glicerolu do kwasu glicerynowego. Udział mgr Kamińskiego w publikacjach był wiodący i polegał na wykonaniu syntezy układów, pomiarów przy użyciu różnych technik, opracowaniu i interpretacji wyników oraz napisaniu pierwszej wersji publikacji. W dwóch z publikacji obok p. Kamińskiego współautorem jest promotor pracy, Prof. Ziółek, w pozostałych dwóch, których badania wykonane były w ośrodkach zagranicznych, współautorami są także badacze z tych ośrodków, specjaliści w dziedzinie technik tam dostępnych.

Spośród istotnych wyników o potencjalnym znaczeniu praktycznym jest znalezienie nowych, aktywnych katalizatorów dla reakcji całkowitego utleniania metanolu i selektywnego utleniania glicerolu w fazie ciekłej. Dla całkowitego utleniania metanolu są to układy : CuAu/CeS ora Au/CeZrO_x, dla utleniania glicerolu do kwasu glicerynowego CuAu/CeZrO_x (selektywność do kwasu ok.80%).

Równie ważnym wynikiem jest wykazanie pozytywnej roli obecności miedzi w postaci tlenkowej na aktywność katalityczną katalizatorów złotych: zwiększenie aktywności --zaobserwowano katalizatorach zawierających zmodyfikowany jonami Ce i Zr nośnik SBA-15 w reakcjach utleniania CO, glicerolu i metanolu. Zasugerowano że może to wynikać ze mniejszego rozmiaru cząstek Au w obecności Cu i stabilizacji dyspersji cząstek Au, a także z przejść elektronowych od jonów Cu^+ do cząstek Au, stwierdzonych w pomiarach tekstury i struktury układów.

Bogata charakterystyka fizykochemiczna wykazała występowanie w badanych układach szeregu procesów w fazie stałej i na powierzchni: należą do nich segregacja składników, powodująca różną formę i lokalizację składników wewnątrz i na powierzchni nośników, zmiana stopnia utleniania składników nośników i katalizatorów., oddziaływania synergetyczne pomiędzy składnikami fazy aktywnej a nośnikiem, a także składnikami samych nośników. Procesy te zachodzą w trakcie formowania katalizatora i/lub jego aktywacji w różnych atmosferach, np. argonu, zależą od rodzaju nośnika i jego składu (np. wzajemnego stosunku w modyfikatorów, czy ilości fazy aktywnej). Wyniki badań tekstury i struktury zestawiono w sposób przejrzysty w Tabelach 3 i 4.

Powyższe procesy mogą prowadzić do ekspozycji na aktywnej powierzchni różnego typu centrów aktywnych, a zatem powodować różną aktywność i selektywność katalizatorów. Stwierdzono, że centra związane z fazą aktywną złota i miedzi, mogą mieć różny stopień utlenienia: Au występuje głównie w formie metalicznej A^0 , ale także kationowej Au^{3+} i Au^+ , oraz o częściowym ładunku ujemnym $\text{Au}^{\delta-}$, miedź w formie jonów Cu^+ i Cu^{2+} . Szczególnie interesujące jest stwierdzenie powstawania cząstek złota o cząstkowym ładunku ujemnym w obecności miedzi: zachodzi ono dzięki przeniesieniu gęstości elektronowej z jonów Cu^+ na bardziej elektroujemne atomy Au. Równie interesujące jest stwierdzenie występowania w układzie różnych centrów pochodzących z nośników np. jonów Ce^{3+} , czy centrów kwasowych o charakterze kwasów Lewisa i Brönsteda (te ostatnie w przypadku obecności w katalizatorach Zr).

Wobec takiej różnorodności centrów, oraz złożoności badanych reakcji, zwłaszcza utleniania gliceryny i utleniania metanolu, powstaje pytanie które z tych centrów biorą rzeczywiście udział w różnych etapach reakcji, (i których to etapów), a które są jedynie 'wiedzami" (*spectators*), modyfikującymi ewentualnie stan elektronowy właściwych centrów aktywnych.

Wyniki otrzymane w pracy inspirują zatem dyskusję na temat mechanizmu działania różnych centrów w badanych reakcjach, a także do dalszych badań w tym kierunku. Pan Kamiński podejmuje w swoich pracach taką próbę dyskusji, niełatwej ale i pobudzającej do dalszych refleksji. Dyskusję utrudnia fakt, że w każdej z badanej reakcji, a nawet w tej samej reakcji na różnych układach, krok determinujący całkowitą szybkość reakcji i selektywność może być inny.

Interesującym problemem jest rola centrów złota o cząstkowym ładunku ujemnym, $\text{Au}^{\delta-}$. Autor postuluje że w przypadku utleniania glicerolu są one centrami aktywnymi w etapie odszczepienia wodoru przy aktywacji cząsteczki organicznej, nie jest jednak całkowicie jasne jaką rolę pełnią one w reakcji utleniania metanolu czy CO, tym bardziej że w tej ostatniej reakcji (jak wykazały badania FTIR), jony Cu^+ wykazują zdolność do chemisorpcji CO (czy aby aktywnej chemisorpcji prowadzącej do reakcji?). Jaką rolę pełnią zatem centra zawierające Au w przypadku obecności Cu w układach? Autor wspomina również w kilku miejscach, że formy $\text{Au}^{\delta-}$ mogłyby służyć jako przekaźnik gęstości elektronowej od jonów Cu^+ do cząsteczki tlenu przy etapie jej aktywacji.

Problem aktywacji tlenu jest kolejnym wyzwaniem przy dyskusji mechanizmu działania badanych katalizatorów. W danych literaturowych, dotyczących katalizatorów złotych na nośnikach tlenkowych przeważa hipoteza, że centrum aktywacji cząsteczki tlenu stanowi wakancja tlenowa z sąsiadującym zredukowanym kationem tlenku, zlokalizowana na granicy fazowej nanocząstka Au/tlenek: cząsteczka utleniana aktywowana na pobliskich atomach złota reaguje z aktywnymi atomami czy cząsteczkami tlenu w bliskim sąsiedztwie. Pośrednim dowodem na to jest stwierdzenie korelacji między aktywnością katalizatora a redukowalnością nośnika. W tej linii rozumowania mieści się stwierdzenie przez Autora i położenie przez Niego akcentu na roli obecności pary redoksowej $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ w etapie wbudowania tlenu do utlenianej cząsteczki. Moim zdaniem, rozumowanie takie można by rozszerzyć na parę $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ w sąsiedztwie cząstek złota: centrum chemisorpcji tlenu w tym przypadku stanowiłaby wakancja tlenowa i towarzyszący jej jon Cu^+ na granicy fazowej Au/ CuO_x . Dla utleniania gliceryny p. Kamiński postuluje centra Au^0 jako źródła centrów aktywacji tlenu gazowego: na jakich przesłankach opiera Autor tę hipotezę?

Chciałabym poznać zdanie Autora w tych sprawach: może odpowiedź na moją recenzję i dyskusja w czasie obrony pracy wniesie w tej sprawie coś nowego. W mojej opinii jedynie dodatkowe badania n/t oddziaływania tlenu z badanymi w obecnej pracy dałyby

odpowieź na postawione pytania, no ale to jest temat na osobną prac doktorską: przedstawiona do recenzji praca jest a¿ nadto bogata.

Przypisanie roli centr kwasowych w regulowaniu selektywnoœci w reakcji utleniania metanolu na układach bez Au i przy niskich konwersjach, zastosowane przez p. Kamiñskiego, jest moim zdaniem przekonywujące i dobrze uzasadnione.

Tekst polski napisany jest przejrzysto i adn polszczyzn, bez anglicyzm, tak częstych ostatnio w pracach naukowych. Jedyne słowem ktore zwrocio moją uwagę była „depozycja”, ktor mo¿na by zastapi polskim „osadzaniem” lub „nanoszeniem”

Reasumując, przedstawiona do recenzji praca pana mgr Piotra Kamiñskiego jest bardzo bogata i wartoœciowa, pomiary waœciwie dobrane i wnikliwie interpretowane, wnioski bardzo cenne dla naszej wiedzy o katalizatorach złotowych i reakcjach utleniania.

Otrzymane wyniki pozwoliły na: a) wytypowanie nowych aktywnych układów katalitycznych do reakcji niskotemperaturowego całkowitego spalania metanolu i selektywnego utleniania glicerolu do kwasu glicerynowego, b) wszechstronną charakterystyk badanych układów, ktora pozwala na racjonalny dobór katalizatorów nie tylko dla badanych reakcji, ale i innych procesów utlenienia c) zainspirowały i wytyczyły kierunek przyszłych badañ w tym zakresie.

Wnosząc zatem o dopuszczenie p. mgr Piotra Kamiñskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Równoczeœnie, w œwietle powy¿szych stwierdzeñ wnoszkujc o wyroznienie pracy.

Barbara Grzybowska-Świerkosz

Prof. dr hab. Barbara Grzybowska-Świerkosz

Kraków, kwiecieñ 2016

