

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr Łukasza Wolskiego**

p.t.: „**Katalizatory, zawierające Zn,Nb,Cu,Au dla procesów utleniania wybranych związków organicznych**”

wykonanej w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im.
Adama Mickiewicza w Poznaniu

promotor pracy: Prof. dr hab. Maria Ziółek

Recenzowana rozprawa dotyczy ważnej tematyki związanej z poszukiwaniem nowych katalizatorów procesów utleniania związków organicznych z wykorzystaniem różnych utleniaczy (O_2 , H_2O_2) i procesów fotokatalitycznych oraz wyjaśnieniem czynników określających ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne. Praca jest wielowątkowa, porusza szereg zagadnień niezwykle aktualnych i znajdujących się w centrum zainteresowania naukowców, zajmujących się katalizą heterogeniczną. Należą do nich: aktywna rola nośnika w układach złotowych, determinująca procesy aktywacji tlenu; określenie właściwości elektronowych złota w katalizatorach nośnikowych; opracowanie wieloskładnikowych katalizatorów zawierających złoto o korzystniejszych właściwościach katalitycznych niż katalizatory monometaliczne; badania nad alternatywnymi do TiO_2 układami fotokatalitycznymi i in.

Praca ma niekonwencjonalny układ. Oparta jest na pięciu artykułach:

1. L. Wolski, J.E. Whitten, I. Sobczak, M. Ziółek, *The effect of the preparation procedure on the morphology, texture and photocatalytic properties of ZnO*, *Materials Research Bulletin* **85** (2017) 35-46
2. L. Wolski, I. Sobczak, M. Ziółek, *Development of multifunctional gold, copper, zinc, niobium containing MCF catalysts – Surface properties and activity in metanol oxidation*,

Microporous and Mesoporous Materials **243** (2017) 339-350

3. L. Wolski, I. Sobczak, M. Ziółek, *Variability of surface components in gold catalysts – the role of hydroxyls and state of gold on activity and selectivity of Au-Nb₂O₅ and Au-ZnNb₂O₆ in methanol oxidation*, Journal of Catalysis **354** (2017) 100-112

4. L. Wolski, M. Ziółek, *Insight into pathways of methylene blue degradation with H₂O₂ over mono and bimetallic Nb, Zn oxides*, Applied Catalysis B: Environmental **224** (2018) 634-637

5. L. Wolski, A. Walkowiak, M. Ziółek, *Formation of reactive oxygen species upon interaction of Au/ZnO with H₂O₂ and their activity in methylene blue degradation*, Catalysis Today, DOI:10.1016/j.cattod.2018.04.004,

opublikowanych z udziałem doktoranta w bardzo dobrych czasopismach z bazy *Journal Citation Reports (JCR)*.

Przed bardziej szczegółowym omówieniem najważniejszych elementów pracy i osiągnięć doktoranta, wynikających z przedstawionych publikacji kilka uwag ogólnych, wspólnych dla wszystkich artykułów:

1. Zostały one, bez wyjątku, opublikowane w czołowych czasopismach z dziedziny katalizy oraz syntezy i właściwości materiałów, w których procedura recenzencka jest bardzo rygorystyczna. Są to czasopisma niekomercyjne, nie pobierające opłat za publikowanie. Jedynym kryterium akceptacji manuskryptu do druku jest jego poziom naukowy. O randze opublikowanych prac świadczy ich bardzo wysoki sumaryczny *IF* = 26,738,

2. Dominujący udział doktoranta w przeprowadzonych badaniach i opublikowanych pracach nie budzi wątpliwości. Jest on pierwszym autorem wszystkich artykułów, w trzech z nich pełnił rolę autora korespondencyjnego,

3. Wszystkie artykuły zawierają bardzo bogaty materiał doświadczalny. Ponadto, do wszystkich dołączone są informacje uzupełniające, tzw. „*supplementary data*”, które dodatkowo wzbogacają i tak bardzo wyczerpującą dokumentację przeprowadzonych badań.

Rozprawa składa się z dwóch części:

Część A, zatytułowana „Komentarz do publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej” zawiera: i/ streszczenia pracy, w języku polskim i angielskim, ii/wstęp, iii/szczegółowo przedstawiony cel badań wraz z uzasadnieniem podjęcia omawianej

tematyki badawczej, iv/ syntetyczne omówienie preparatyki katalizatorów, metod wykorzystanych w ich charakteryzacji oraz schematów układów stosowanych w badaniach aktywności katalitycznej, v/najważniejsze wyniki wraz z dyskusją, vi/podsumowanie i wnioski, vii/ literaturę oraz viii/ spis osiągnięć naukowych (publikacje, doniesienia konferencyjne, staże naukowe, wyróżnienia etc.).

W **części B** zamieszczone są kopie publikacji wraz z uzupełnieniami w formie „*supplementary data*”.

Należy z uznaniem stwierdzić, że część A pracy jest czymś więcej niż, co jest najczęściej spotykane w takich wypadkach, jedynie streszczeniem najważniejszych badań i wniosków przedstawionych w kolejnych publikacjach. Zawiera ona bowiem nowe elementy, nie omawiane w artykułach a także próbę syntezy wyników i najważniejszych osiągnięć, wynikających z cyklu publikacji. Bardzo interesujący jest wstęp. To krótkie, zaledwie 15 stronicowe opracowanie, w zwięzły ale jednocześnie niezwykle informatywny sposób omawia szereg istotnych, w kontekście wyników pracy, zagadnień, jak np. zróżnicowane czynniki, wpływające na aktywację tlenu na powierzchni nośnikowych katalizatorów złotych; znaczenie i rolę drugiego metalu w układach bimetalicznych, zawierających złoto; zdolność i uwarunkowania generowania reaktywnych form tlenu przez Nb_2O_5 oraz nośnikowe katalizatory złote w reakcjach utleniania z wykorzystaniem H_2O_2 jako utleniacza; nowe aspekty kształtowania aktywności fotokatalizatorów, przede wszystkim opartych na ZnO .

Ciekawym zabiegiem, oprócz klasycznego przedstawienia celu pracy, było sformułowanie kilku hipotez badawczych a następnie ich weryfikacja poprzez starannie zaplanowane i przeprowadzone badania, stanowiące przedmiot kolejnych publikacji.

Bardzo oryginalny jest również sposób podsumowania oraz najistotniejszych wniosków, wynikających z pracy. Po przekonującym potwierdzeniu słuszności postawionych hipotez badawczych, doktorant zestawiał najistotniejsze wnioski (może nieco przesadnie nazwane odkryciami) w formie trzech schematów, wydrukowanych czcionką w różnym kolorze. Dotyczą one kolejno procesów utleniania tlenem, nadtlenkiem wodoru oraz procesów fotokatalitycznych. Pokazują wzajemne relacje pomiędzy czynnikami kształtującymi właściwości powierzchni katalizatorów oraz powstającymi na niej aktywnymi formami tlenu a aktywnością i selektywnością katalizatorów. Dowodzą umiejętności nie tylko wyciągania właściwych i najbardziej istotnych wniosków z przeprowadzonych badań ale także ich syntezy. Potwierdzeniem

tej umiejętności są także niezwykle trafnie zaprojektowane abstrakty graficzne wszystkich pięciu publikacji, ukazujące w zwięzły i bardzo czytelny sposób istotę przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników.

Do najistotniejszych i w największym stopniu nowatorskich wyników i osiągnięć omówionych w publikacjach, stanowiących przedmiot rozprawy, należy zaliczyć:

- wykazanie, że oprócz wielkości powierzchni właściwej, stopień krystaliczności ZnO ma kluczowy wpływ na jego aktywność w fotokatalitycznej reakcji degradacji rodaminy B,
- opracowanie nowych wielofunkcyjnych katalizatorów, zawierających modyfikowane i niemodyfikowane mezoporowate pianki komórkowe (MCF) jako nośnik, Au jako fazę aktywną oraz Cu, Nb, Zn, wykazujących wysoką aktywność w reakcji utleniania metanolu w fazie gazowej,
- wyjaśnienie roli niobu oraz wpływu oddziaływań pomiędzy metalicznymi komponentami katalizatora na aktywność i selektywność utleniania metanolu do pożądaných produktów, głównie formaldehydu,
- dowiedzenie wysoce dynamicznej natury powierzchni katalizatorów Au-Nb₂O₅ i Au-ZnNb₂O₆, determinującej zróżnicowaną aktywność i selektywność w reakcji utleniania metanolu,
- określenie wpływu właściwości powierzchniowych Nb₂O₅ oraz dodatku cynku na typ generowanych w kontakcie z H₂O₂ reaktywnych form tlenu (ROS) i ich aktywności w reakcji degradacji błękitu metylenowego,
- zaproponowanie ścieżek reakcji degradacji błękitu metylenowego, przebiegających z udziałem katalizatorów Nb₂O₅ i ZnNb₂O₆ oraz Au/ZnO,
- stwierdzenie obiecujących właściwości katalizatorów Au/ZnO w reakcji degradacji błękitu metylenowego nadtlaniem wodoru, także wspomaganą promieniowaniem w zakresie światła widzialnego,

Należy podkreślić, że omawiane artykuły oparte są na ogromnym materiale doświadczalnym, którym można by obdzielić co najmniej dwie prace doktorskie. Doktorant wykorzystał w badaniach wiele zaawansowanych technik instrumentalnych, m.in. XRD, XPS, TEM, SEM, SEM-EDX, ICP-MS, FTIR. Wyniki są doskonale udokumentowane a poziom dyskusji jasno wskazuje na fakt, że mgr Łukasz Wolski

wywodzi się ze znakomitej szkoły naukowej promotora pracy - Pani prof. dr hab. Marii Ziółek.

Tytuł rozprawy jest dość ogólny i nie zawiera w sobie informacji, że głównym przedmiotem badań były nośnikowe katalizatory złotowe. Jednak wobec faktu, że pozostałe wymienione w tytule metale i/lub ich tlenki pełnią w katalizatorach rolę znacznie bardziej znaczącą, niż tylko nośniki fazy aktywnej, tytuł należy uznać za trafny i adekwatny do treści przedstawionych w rozprawie.

Wyniki prac, związanych z degradacją barwników nie pozwalają na odpowiedź na pytanie jaki był stopień mineralizacji barwników w warunkach przeprowadzonych reakcji utleniania. Należy pamiętać, że do odbarwienia wystarczy destrukcja chromoforów, która nie zawsze jest jednoznaczna z unieszkodliwieniem wszystkich substancji toksycznych, zawartych w roztworze. Pomocna byłaby analiza chromatograficzna badanych roztworów po odbarwieniu.

Reasumując stwierdzam, że mgr Łukasz Wolski przedstawił rozprawę doktorską na bardzo wysokim poziomie naukowym. Udowodnił, że w pełni opanował umiejętności wykorzystania w badaniach wielu trudnych metod instrumentalnych, trafnej interpretacji uzyskanych wyników, ich wnikliwej i głębokiej dyskusji oraz przejrzystego opisu wyników pracy. Wykazał dojrzałość rzadko spotykaną na tak wczesnym etapie pracy naukowej. Rozprawa zawiera wiele elementów nowości naukowej; a jej wyniki mogą stanowić inspirację dla innych naukowców. Spełnia bez zastrzeżeń wszelkie wymagania, stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

Wnoszę więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej autora do publicznej obrony. Jednocześnie, biorąc pod uwagę przedstawione w recenzji walory rozprawy, wyrażam głębokie przekonanie, że zasługuje ona na wyróżnienie.