



**Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ**

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej  
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 05 września 2019 r.

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr Ivety Kaśków pt.: „Katalizatory złotowo-srebrowe z udziałem ZnO w wybranych procesach utleniania”  
promotor: dr hab. Izabela Sobczak, promotor pomocniczy: dr Anna Wojtaszek-Gurdak**

Głównym celem pracy doktorskiej Pani mgr Ivety Kaśków było opracowanie nowych złotowo-srebrowych katalizatorów heterogenicznych osadzonych na nośnikach zawierających cynk, które byłyby zarówno aktywne jak i selektywne w procesach utleniania prowadzonych z użyciem tlenu cząsteczkowego. U podstaw badań leżało założenie, że wprowadzenie srebra do struktury katalizatorów złotych może przyczynić się do zmiany właściwości elektronowych analizowanych układów, a wprowadzenie cynku zmodyfikuje siłę oddziaływania fazy aktywnej z nośnikiem. Przedstawiony cel jest jasno sformułowany, a wybór tematyki uważam za trafny i aktualny biorąc pod uwagę dużą wagę procesów utleniania stosowanych w procesach przemysłowych oraz konieczność dostosowania się do założeń związanych z wprowadzaniem idei zrównoważonego rozwoju.

W poszczególnych etapach realizacji pracy Doktorantka skupiła się na:

- preparatyce bimetalicznych katalizatorów złotowo-srebrowych osadzonych na takich nośnikach jak: ZnO, Zn/SBA-15, Zn/MCM-36 (dodatkowo w celu porównania zsyntezowano

katalizatory na nośnikach nie zawierających cynku, takich jak: SBA-15, MCM-36, MgO oraz Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);

- zbadaniu wpływu dodatku srebra na właściwości katalizatorów złotych oraz ich aktywność i selektywność w wybranych procesach utleniania (reakcje utleniania przeprowadzono zarówno w fazie ciekłej (wykorzystując jako substrat glicerol i n-oktanol) jak i gazowej (stosując metanol i propen));
- określeniu wpływu obecności cynku na właściwości katalityczne układów bimetalicznych (Au-Ag) we wspomnianych wcześniej procesach.

Charakterystyka właściwości fizykochemicznych przygotowanych katalizatorów obejmowała wykorzystanie szerokiej grupy technik analitycznych. Strukturę i teksturę badanych materiałów określono przy użyciu takich technik jak: adsorpcja/desorpcja azotu, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), transmisyjna i skaningowa mikroskopia elektronowa (TEM i SEM). Rzeczywistą zawartość metali naniesionych na powierzchnię katalizatorów oznaczono z wykorzystaniem spektrometrii mas sprzężonej ze wzbudzoną indukcyjnie plazmą (ICP-MS). Identyfikację stopnia utlenienia wspomnianych metali przeprowadzono przy pomocy spektroskopii w świetle widzialnym i nadfiolecie (UV-vis) oraz spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS). Dodatkowo zastosowano spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) oraz rentgenowską spektroskopię absorpcyjną (XAS). Kwasowość wybranych próbek została wyznaczona przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (FTIR) w połączeniu z adsorpcją pirydyny.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Ivety Kaśków składa się z wprowadzenia, w którym znajdują się informacje pozyskane ze źródeł literaturowych, opisu przygotowania katalizatorów, omówienia wyników badań własnych, wniosków i spisu cytowanej literatury. W dalszej kolejności załączony jest spis osiągnięć naukowych Doktorantki oraz zbiór czterech artykułów naukowych stanowiących podstawę do ubiegania się o przyznanie stopnia doktora.

W pierwszej części pracy Pani mgr Iveta Kaśków przedstawiła podstawowe informacje związane z wykorzystaniem złota jako fazy aktywnej katalizatorów heterogenicznych i wpływem nośnika na jego właściwości katalityczne. Ponadto omówiła zastosowanie katalizatorów złotych i srebrowych w procesach utleniania w fazie ciekłej i gazowej prowadzonych z wykorzystaniem tlenu.

Jak wspomniałem wcześniej cykl załączonych przez Doktorantkę publikacji składa się z 4 artykułów naukowych, z których 3 zostały już opublikowane w czasopiśmie z listy JCR,

takich jak: Applied Surface Science (IF=5,155) (jedna praca) oraz Catalysis Today (IF=4,888) (dwie prace). Według informacji zamieszczonej przez Autorkę ostatni artykuł został przesłany do Molecular Catalysis Journal, jednak jego proces ewaluacji nie został jeszcze zakończony. Pani mgr Iveta Kašková jest pierwszym autorem wszystkich publikacji i zgodnie z zamieszczonym opisem odgrywała istotną rolę zarówno w wykonywaniu badań jak i w przygotowywaniu wymienionych artykułów.

Pierwsza z wymienionych prac (Applied Surface Science 444 (2018) 197-207) dotyczy badań monometalicznych katalizatorów złotych oraz bimetalicznych układów złotowo-srebrowych i złotowo-miedziowych naniesionych na tlenek cynku. Ich aktywność katalityczną testowano w reakcji utleniania glicerolu w fazie ciekłej. Uzyskane wyniki wykazały, że dodatek drugiego metalu do złota zmienia jego właściwości w wyniku transferu elektronów pomiędzy wspomnianymi metalami. Najwyższą aktywność spośród testowanych próbek wykazał katalizator AuCu/ZnO, posiadający na swojej powierzchni centra zawierające atomy złota z ładunkiem ujemnym. Zaobserwowano jednak, że wzrost ładunku ujemnego na złocie widoczny dla układu AuAg/ZnO prowadził do spadku jego aktywności.

Kolejny artykuł (Catalysis Today doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.036) został poświęcony badaniom katalizatorów złotowo-srebrowych osadzonych na nośnikach zawierających cynk (Zn/SBA-15, ZnO). Zaobserwowano, że obróbka termiczna próbek w atmosferze gazu obojętnego prowadzi do utworzenia stopu Au-Ag, a redukcja wodorem powoduje wzbogacenie tego stopu w srebro. Dowiedziono również, że obecność cynku sprzyja temu procesowi. Cynk pozwalał również na zmniejszenie rozmiaru krystalitów metali w katalizatorach bimetalicznych. Testy katalityczne przeprowadzone w reakcji utleniania propenu w fazie gazowej wykazały, że największą aktywnością w tym procesie cechowały się katalizatory srebrne, gdy złoto charakteryzowało się niższą aktywnością. Jednakże dodatek srebra do katalizatora złotowego powodował wzrost aktywności w reakcji utleniania propenu oraz zwiększał selektywność w kierunku otrzymywania akroleiny. Z drugiej strony wykazano, że aktywność katalizatorów w reakcji utleniania metanolu jest związana z obecnością złota ze zgromadzonym ładunkiem ujemnym. Jej zwiększenie obserwowane w zakresie niższych temperatur reakcji dla katalizatorów bimetalicznych w stosunku do katalizatora zawierającego wyłącznie złoto wynikało najprawdopodobniej ze wzrostu stężenia cząstek złota z ładunkiem ujemnym na powierzchni układu Au-Ag. Dodatkowo stwierdzono, że obecność cynku powoduje zwiększenie selektywności omawianej reakcji do mrówczanu metylu.

W trzeciej z załączonych publikacji (Catalysis Today doi: 10.1016/j.cattod.2019.04.010) jako nośniki katalizatorów bimetalicznych zastosowano MCM-36 oraz Zn/MCM-36. Podobnie jak we wcześniejszym przypadku aktywacja termiczna i redukcja wodorem zsyntezowanych katalizatorów złotowo-srebranych prowadziła do utworzenia stopu Au-Ag. Ponadto wykazano, że cynk obecny na powierzchni zeolitu powoduje wzrost aktywności katalizatora w reakcji utleniania metanolu. Było to spowodowane modyfikacją właściwości elektronowych (tworzenie cząstek złota naładowanych ujemnie) i struktury (zmniejszenie rozmiaru krystalitów metali) modyfikowanych układów. Dodatkowo, obecność cynku pozwalała na wzrost selektywności wspomnianej reakcji w kierunku otrzymywania formaldehydu.

Ostatnia praca (Molecular Catalysis – wysłana do druku) została poświęcona porównaniu właściwości katalizatorów złotych i złotowo-srebranych naniesionych na takie nośniki jak:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{MgO}$ . Ich aktywność katalityczna była testowana w reakcji utleniania n-oktanolu. Przeprowadzone badania wykazały, że aktywność analizowanych katalizatorów zależała od właściwości kwasowo-zasadowych zastosowanych nośników i wzrastała w następującym szeregu:  $\text{Nb}_2\text{O}_5 < \text{ZnO} < \text{MgO}$ . Ponadto zauważono, że zwiększonej aktywności sprzyjała mobilność elektronów pomiędzy złotem i nośnikiem, która wynikała z różnicy w elektroujemności złota i tlenku metalu zastosowanego jako nośnik. Uzyskane wyniki wykazały, że największą aktywnością we wspomnianej reakcji cechowały się katalizatory osadzone na tlenku magnezu, a dodatek srebra wpływał na selektywność procesu.

Przechodząc do oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Ivety Kaśków należy zauważyć, że przedstawiony przez nią materiał badawczy jest bardzo bogaty. Część eksperymentalna została wykonana w oparciu o szeroką gamę nowoczesnych technik analitycznych. Wyniki badań zostały zaprezentowane w uporządkowany sposób. Na wysokie uznanie zasługuje sposób dyskusji uzyskanych wyników, które zostały poddane szczegółowej analizie przez Doktorantkę, co według mnie stanowi bardzo mocny punkt pracy. Obserwacje poczynione przez nią podczas wykonywania badań zostały skomentowane w oparciu o liczne źródła literaturowe. Ponadto, można zauważyć, że Autorka oprócz omówienia uzyskanych wyników starała się również dogłębnie wytłumaczyć przyczynę zjawisk zarejestrowanych podczas prowadzenia badań. Na uwagę zasługuje między innymi analiza wpływu zmian mobilności elektronów pomiędzy poszczególnymi składnikami katalizatorów oraz roli gromadzenia ujemnego ładunku na powierzchni cząstek złota na aktywność i selektywność zsyntezowanych układów w procesach katalitycznego utleniania alkoholi.

Zrozumiałe jest, że skrócony opis przeprowadzonych badań nie wyjaśnia wszystkich problemów związanych z przedmiotem prowadzonych pomiarów dlatego proszę Panią mgr Ivetę Kašków o odniesienie się podczas publicznej dyskusji nad jej rozprawą doktorską do następujących kwestii.

Na str. 23 Doktorantka wspomina o zastosowaniu mezoporowatej krzemionki jako nośnika katalizatora złotowego, wymieniając jej wady. W związku z tym pojawia się pytanie dotyczące zalet wspomnianego materiału, które skłoniły Autorkę do jego wykorzystania podczas prowadzenia badań.

Na str. 45 Pani mgr Iveta Kašków podaje, że: „Z wykorzystaniem techniki UV-vis jako metody komplementarnej wykazano, że po kalcynacji AuAg-ZnO następuje tworzenie stopu Au-Ag, jednak w bardzo małym stopniu (przesunięcie wartości maksimum pasma SPR od 526 nm dla Au-ZnO do 521 nm dla AuAg-ZnO). Proszę o uściślenie użytego sformułowania dotyczącego „tworzenia stopu w bardzo małym stopniu”. Zastanawiam się również, nad przyczyną, dlaczego tworzenie stopu mogło być widoczne tylko w przypadku handlowego ZnO, w przeciwieństwie do materiału zsyntezowanego przez Doktorantkę?

Na str. 50/51 Autorka omawia wyniki badań przeprowadzonych przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wspominając między innymi, że: „Dodatek drugiego metalu (Ag, Cu) spowodował wzrost rozmiaru nanocząstek złota, szczególnie w przypadku AuAg-ZnO ...”, ponadto Doktorantka zaznacza, że: „... średnia wielkość nanocząstek złota dla katalizatora mono- i bimetalicznego (Au-ZnO, AuAg-ZnO) była bardzo zbliżona (odpowiednio 2,8 nm i 2,9 nm). Dodatek srebra nie wpłynął znacząco na rozmiar krystalitów złota.”. Czy zastosowana technika badawcza umożliwiała rozróżnienie nanocząstek tworzonych przez różne metale (w tym złota), czy raczej omawiane są w tym miejscu rozmiary krystalitów bimetalicznych?

Oceniając pracę doktorską Pani mgr Ivety Kašków należy podkreślić, że potrafi Ona zaplanować eksperymenty i w rzeczowy sposób omówić uzyskane wyniki. Praca doktorska dotyczy aktualnej tematyki badawczej i w istotny sposób wzbogaca wiedzę w zakresie rozwoju katalizatorów heterogenicznych o potencjalnym zastosowaniu w procesach utleniania. Elementem nowatorskim jest wykorzystanie materiałów typu SBA-15, czy MCM-36 modyfikowanych cynkiem jako nośników złotowo-srebranych katalizatorów procesu utleniania wybranych alkoholi i propenu.

Do tej pory Pani mgr Iveta Kašków była współautorką 6 publikacji naukowych (w tym 4 dotyczących bezpośrednio tematu pracy doktorskiej). Prezentowała również wyniki swoich badań na konferencjach naukowych, krajowych i zagranicznych. Doktorantka brała

udział w realizacji projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, którego kierownikiem była Pani dr hab. Izabela Sobczak – promotor pracy doktorskiej. Odbyła również długo i krótkoterminowe staże naukowe w University of Massachusetts (USA), National Tsing-Hua University (Taiwan) oraz Institute of Catalysis and Petroleum Chemistry (Hiszpania). W roku akademickim 2018/2019 uzyskała stypendium dla najlepszych doktorantów przyznane przez JM Rektora UAM, a w 2017 była członkiem zespołu, który uzyskał nagrodę III stopnia JM Rektora UAM za osiągnięcia naukowe.

Podsumowując chciałbym zauważyć, że zawarte w recenzji uwagi nie wpływają na końcową wysoką ocenę pracy. Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Iwety Kaśków spełnia całkowicie wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z tym, zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z wnioskiem o dopuszczenie Pani mgr Ivet Kaśków do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę staranność wykonania pracy, bogaty materiał badawczy, a przede wszystkim przeprowadzenie głębokiej i dojrzałej dyskusji uzyskanych wyników wnoszę o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej.

