



UNIwersYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgra Łukasza Wolskiego zatytułowanej
„Katalizatory zawierające Zn, Nb, Cu, Au dla procesów
utleniania wybranych związków organicznych”

Praca doktorska Pana mgra Łukasza Wolskiego została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej. Promotorem w przewodzie i opiekunem naukowych jest Pani profesor dr hab. Maria Ziółek. Część badań Doktorant wykonał na Uniwersytecie Massachusetts Lowell w USA w ramach stażu badawczego.

Wydział Chemii

Rozprawa doktorska Pana mgra Łukasza Wolskiego składa się z dwóch części: części A, czyli „Komentarza do publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej”, oraz części B, właściwego zbioru pięciu publikacji, na których oparta jest rozprawa i skrócona dyskusja wyników zawarta w „Komentarzu”. Taka forma rozprawy jest zgodna z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r., jako spójny tematycznie zbiór artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopiśmie naukowych. Na zbiór ten składają się następujące publikacje:

Dr hab. Piotr Pietrzyk

[I] L. Wolski, J.E. Whitten, I. Sobczak, M. Ziolek, *The effect of the preparation procedure on the morphology, texture and photocatalytic properties of ZnO*, **Materials Research Bulletin** 85 (2017) 35–46.

tel. +48(12) 686 2508

[II] L. Wolski, I. Sobczak, M. Ziolek, *Development of multifunctional gold, copper, zinc, niobium containing MCF catalysts - surface properties and activity in methanol oxidation*, **Microporous and Mesoporous Materials** 243 (2017) 339–350.

pietrzyk@chemia.uj.edu.pl

[III] L. Wolski, I. Sobczak, M. Ziolek, *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.

[IV] L. Wolski, M. Ziolek, *Insight into pathways of methylene blue degradation with H₂O₂ over mono and bimetallic Nb, Zn oxides*, **Applied Catalysis B: Environmental** 224 (2018) 634–647.

[V] L. Wolski, A. Walkowiak, M. Ziolek, *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.

Wszystkie prace opublikowano w przeciągu zaledwie ostatnich dwóch lat w dobrych bądź wiodących czasopiśmie z dziedziny nauki o materiałach i katalizy (jak choćby *Journal of Catalysis*, *Applied Catalysis B: Environmental*). Dane bibliometryczne charakteryzujące ten cykl prac są bardzo zadowalające. Sumaryczna wartość współczynnika oddziaływania, tzw. *Impact Factor*, wynosi

ul. Gronostajowa 2

PL 30-387 Kraków

tel. +48(12) 686 2770

fax +48(12) 686 2750

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

26,738, co daje średnią wartość przypadającą na jedną publikację równą 5,348. Liczby te dają pogląd co do rangi czasopism. Chciałbym ponadto zauważyć, że prace włączone do rozprawy to nie wszystkie publikacje naukowe Doktoranta. Ma on w swoim dorobku jeszcze dwie dodatkowe prace z 2013 i 2015 roku.

Zgodnie z informacją zamieszczoną w „Komentarzu do publikacji” Doktorant samodzielnie otrzymał wszystkie badane katalizatory oraz samodzielnie wykonał znakomitą większość pomiarów fizykochemicznych i katalitycznych (SEM, UV-Vis, pomiary IR sorpcji pirydyny, fizysorpcja N₂, pomiary aktywności fotokatalitycznej w reakcji utleniania rodaminy B, utleniania błękitu metylenowego przy udziale nadtlenu wodoru, aktywności w reakcji utleniania metanolu, odwodnienia i odwodornienia 2-propan-olu). Wyniki uzyskane w ramach współpracy lub pomiarów zleconych za pomocą pozostałych technik, w tym XRD, XPS, TEM, ESI-MS, fotoluminescencja, były analizowane i interpretowane przez Doktoranta. Publikacje są dwu-, trój- lub co najwyżej czteroautorskie i dominujący wkład pracy Doktoranta w ich powstanie nie pozostawia wątpliwości. Z całą pewnością zatem prace [I] – [V] mogą być przyjęte jako podstawa rozprawy doktorskiej mgra Wolskiego. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż w aż trzech z tych prac Doktorant pełnił rolę autora korespondującego z edytorami czasopism. Świadczy to o dużym zaangażowaniu w powstanie tych prac, dużym zaufaniu w swoje umiejętności i niemniejszym zaufaniu promotorki do swojego podopiecznego.

Celem pracy doktorskiej był opis na poziomie mechanizmów reakcji oraz określenie czynników determinujących aktywność i selektywność katalizatorów nośnikowych zawierających złoto, miedź, niob lub cynk w procesach utleniania wybranych związków organicznych. Wybór związków został dokonany w taki sposób, aby możliwe było badanie procesów utleniania w reakcjach prowadzących do usuwania rozpuszczalnych w wodzie zanieczyszczeń organicznych (rodamina B i błękit metylenowy), a także waloryzacji prostych pochodnych węglowodorów poprzez ich selektywne utlenianie (w tym przypadku alkoholu metylowego). Badane były katalizatory wieloskładnikowe, a jednym z priorytetów pracy było ustalenie roli oddziaływania pomiędzy poszczególnymi składnikami katalizatorów na ich efektywność w procesach utleniania. W reakcjach tych rolę utleniacza pełnił ditlen (prace [III] i [III] dotyczące utlenianie metanolu w fazie gazowej), nadtlenek wodoru (prace [IV] i [V] dotyczące degradacji błękitu metylenowego), lub był to proces fotokatalityczny w roztworze wodnym (prace [I] i [V] dotyczące degradacji barwników). Pod względem operacyjnym rozprawa została skonstruowana na zasadzie testowania pięciu hipotez roboczych, które można streścić w następujący sposób: połączenie właściwości poszczególnych składników aktywnych katalizatora pozwoli na zwiększenie aktywności tak powstałego układu złożonego (hipoteza pierwsza), wieloskładnikowy katalizator złotowy na nośniku biernym będzie bardziej selektywny niż na nośniku aktywnym, będącym częścią katalizatora wieloskładnikowego (hipoteza druga), tlenek niobowo-cynkowy będzie miał inne właściwości w reakcji generowania reaktywnych form tlenu niż wyjściowe tlenki niobu i cynku, co pozwoli na zbadanie roli wzajemnego oddziaływania tych tlenków w procesach utleniania (hipoteza trzecia), nanocząstki złota naniesione na ZnO będą aktywne w procesie degradacji barwników organicznych przy użyciu H₂O₂ oraz złoto będzie fotosensybilizatorem ZnO (hipoteza czwarta), morfologia kryształów ZnO ma istotne znaczenie dla jego aktywności w procesie fotokatalitycznego utleniania związków organicznych (hipoteza piąta).

W dalszej części recenzji omówiłem publikacje składające się na rozprawę, skupiając się na najważniejszych wnioskach płynących z przeprowadzonych badań, a także na wątpliwościach czy też polemicznych komentarzach, które nasuwały się w trakcie tej wymagającej lektury.

Praca [II] poświęcona jest zbadaniu wpływu czynników strukturalnych tlenku cynku (morfologia krystalitów, stopień krystaliczności, rozwinięcie powierzchni właściwej, obecność defektów) na jego aktywność w procesie fotokatalitycznego utleniania rodaminy B. Doktorant otrzymał serię fotokatalizatorów wykorzystując różne metody syntezy (zol-żel, strąceniowa, poprzez odparowanie rozpuszczalnika, redispersja i ponowne strącanie, zastosowanie szablonu molekularnego). W efekcie otrzymane materiały pozwoliły na ustalenie gradacji czynników mających istotny wpływ na aktywność katalityczną. Zgodnie z dotychczasową wiedzą Doktorant potwierdził, że stopień krystaliczności ZnO jest kluczowym czynnikiem determinującym jego aktywność fotokatalityczną, ale w uzyskaniu wysokiej efektywności procesu utleniania (wysoka konwersja w krótkim czasie) istotną rolę odgrywa również wielkość powierzchni właściwej. Ponadto, co jest nowością, ustalono że dla materiałów o cząstkach typu sferycznego, rola powierzchni jest mniejsza niż w przypadku bardziej zróżnicowanej morfologii ziaren. W efekcie pożądanym materiałem powinien być materiał charakteryzujący się dużym stopniem krystaliczności, średniej wielkości powierzchnią właściwą (rzędu 20 m²/g) i występowaniem powierzchniowych defektów typu wakancji kationowych.

Badania katalizatorów aktywnych w procesie utleniania metanolu za pomocą ditlenu w fazie gazowej przedstawione zostały w pracach [III] i [IV]. Pierwsza z nich dotyczy zastosowania wieloskładnikowych katalizatorów na bazie złota, miedzi, cynku i niobu na nieaktywnym nośniku krzemionkowym. Na potrzeby tej pracy Doktorant przeprowadził syntezy aż 12 różnych katalizatorów. Chciałbym podkreślić, iż nakład pracy poświęconej na charakterystykę tych próbek wieloma technikami fizykochemicznymi i wykonanie testów katalitycznych był zapewne olbrzymi. Otrzymane katalizatory istotnie różniły się aktywnością w reakcji utleniania metanolu i selektywnością do różnych produktów. Zrozumienie przyczyn tej różnorodności wymagało określenia stanu walencyjnego poszczególnych składników metalicznych i ich wzajemnych oddziaływań. W szczególności Doktorant wykazał, że na powierzchni nośnika krzemionkowego cynk występował w postaci krystalicznego tlenku, niob został wbudowany do struktury mezoporowatej krzemionki, miedź występowała w formie kationów Cu(II) oraz w postaci oligomerycznych klastrów miedź(II)-tlen-miedź(II) zaszczipionych na powierzchni, natomiast złoto występowało jako metaliczne nanocząstki oraz nanocząstki obdarzone cząstkowym ładunkiem ujemnym. Ponadto aktywność katalityczna okazała się pochodną właściwości kwasowo-zasadowych badanych powierzchni (w szczególności występowania centrów kwasowych typu Lewisa) oraz rozmiarów nanocząstek złota. Najmniejsze nanocząstki zaobserwowano na powierzchni najbardziej złożonych układów. Katalizatory zawierające wszystkie metale (Au, Nb, Zn, Cu) wykazywały się zatem największą aktywnością w procesie utleniania i zarazem wysoką selektywnością do pożądanego produktu jakim jest formaldehyd. Co interesujące, selektywność rosła wraz ze wzrostem czasu reakcji. Analiza XPS powiązała tę obserwację ze znaczącym zmniejszeniem liczby nanocząstek złota obdarzonych cząstkowym ładunkiem ujemnym w miarę postępu utleniania. Doktorant wykazał ponadto, że zjawisko transferu gęstości elektronowej z i do nanocząstek złota było wynikiem oddziaływania powierzchni katalizatora z reagentami gazowymi oraz że zmiany te mają charakter cykliczny.

Szczególnie interesująca i ważna wydaje mi się praca [IV]. Jest ona poświęcona badaniu oddziaływania reagentów reakcji utleniania metanolu przez ditlen z nanocząstkami złota na nośniku Nb₂O₅ i ZnNb₂O₆. Praca została opublikowana w prestiżowym *Journal of Catalysis* i liczy sobie 13 stron uzupełnionych obszernym suplementem. Katalizatory zostały dogłębnie scharakteryzowane pod względem składu chemicznego, struktury i tekstury (pomiary XRD, TEM, SEM-EDX, sorpcja azotu). Badania pozwoliły na ustalenie, że metaliczne nanocząstki złota są obdarzone cząstkowym ładunkiem

ujemnym, co świadczy o ich silnym oddziaływaniu z nośnikiem, oraz że dodatek cynku do fazy nośnikowej zwiększył właściwości zasadowe powierzchni. W rezultacie to właśnie katalizator Au-ZnNb₂O₆ wykazywał większą aktywnością w reakcji utleniania metanolu, niestety z przeważającą selektywnością do CO₂. Przeprowadzone testy katalityczne pokazały całą gamę możliwych produktów w zależności od stosowanego katalizatora i temperatury reakcji. Kluczowe wyniki tej pracy Doktorant uzyskał wykorzystując spektroskopię XPS. Pozwoliła ona na wykazanie, że powierzchnia badanych katalizatorów jest niezwykle dynamiczna (w sensie składu chemicznego oraz występowania różnych form aktywnych tlenu), a jej stan znacząco moduluje aktywność i selektywność złota. W szczególności udało się pokazać, że początkowo zredukowana pod wpływem wysokotemperaturowej aktywacji powierzchnia katalizatora, bogata w silnie nukleofilowe formy tlenu i równocześnie zdehydroksylowana, charakteryzuje się niską aktywnością, a wśród produktów obserwowano głównie produkty selektywnego utleniania. Podniesienie temperatury procesu prowadziło do gwałtownego skoku aktywności czemu towarzyszyło ponowne pokrycie powierzchni grupami hydroksylowymi, utlenianie niobu do natywnego stanu +V i wreszcie nagromadzenie ładunku ujemnego na cząstkach złota. Otworzyło to ścieżkę reduktywnej aktywacji ditlenu i tworzenia rodnika ponadtlenkowego, co zmieniło profil produktów w kierunku form całkowitego utleniania. Tak szczegółowy opis tego zjawiska został przedstawiony w literaturze po raz pierwszy i możliwy był dzięki dogłębnej analizie wyników katalitycznych oraz porównawczych pomiarów metodą XPS próbek natywnych i *post mortem*. Uważam to za jedno z najważniejszych osiągnięć Doktoranta.

Zaintrygował mnie jeden ze szczegółów analizy XPS, mianowicie zawartość zredukowanego niobu Nb(IV). Dla aktywowanej w 623 K w przepływie argonu próbki Au-Nb₂O₅ oszacowana zawartość Nb(IV) wynosi aż 25% atomowych (Tabela 2). Taka duża wartość powinna się przełożyć na zmiany strukturalne badanego nośnika, które powinny być widoczne na dyfraktogramie. W pracy nie pokazano jednak dyfraktogramów dla takiej próbki. Ponadto Nb(IV), jako forma paramagnetyczna, powinien wykazywać szereg ciekawych zjawisk magnetycznych (być może występowanie uporządkowania magnetycznego lub przy niższych stopniach redukcji stan paramagnetyczny i związane z nim charakterystyczne widmo EPR). Ani moja wiedza, ani pobieżne przeglądnięcie literatury nie wskazują na występowanie analogicznych obserwacji dla tlenku niobu. Liczę na ustosunkowanie się Doktoranta do tego zagadnienia w trakcie obrony rozprawy doktorskiej.

Osobne zagadnienie stanowi wykorzystanie H₂O₂ do zaawansowanych procesów utleniania poprzez zastosowanie katalizatorów zdolnych do generowania reaktywnych form tlenu. Tym badaniom poświęcone są prace [IV] i [V]. W szczególności w pracy [IV] Doktorant zbadał aktywność krystalicznych tlenków Nb₂O₅, ZnO i ZnNb₂O₆ w reakcji rozkładu H₂O₂ i wykorzystania tego procesu do utleniania błękitu metylenowego. Praca jest obszerna, liczy 14 stron i charakteryzuje się nagromadzeniem wyników uzyskanych licznymi technikami badawczymi. Uważam ją za niezwykle ciekawą, a jedna z jej konkluzji jest moim zdaniem jednym z głównych osiągnięć całej rozprawy doktorskiej. Niezwykle dokładnie i szczegółowo zostały opisane wyniki badań struktury i morfologii otrzymanych katalizatorów (w tym ciekawa analiza map pierwiastkowych uzyskanych metodą SEM-EDX, dzięki której w poprawny sposób wykazano częściowe rozdzielanie faz Nb₂O₅ i ZnO, niewidoczne za pomocą technik dyfrakcyjnych, wykluczając jednocześnie powstawanie faz niestechiometrycznych). Z podobną pieczołowitością opracowane zostały wyniki uzyskane technikami UV-Vis, XPS i IR dla próbek natywnych i po reakcji z H₂O₂. W rezultacie w pracy tej Doktorant wykazał tworzenie reaktywnych form tlenu, w szczególności anionorodnika ponadtlenkowego O₂⁻, rodnika hydroksylowego i anionu nadtlenkowego O₂²⁻. Co najważniejsze, na podstawie wyników uzyskanych

metodą spektrometrii masowej, Doktorant zidentyfikował dwa mechanizmy prowadzące do utleniania błękitu metylenowego: bezpośredni atak rodnika hydroksylogowego w fazie ciekłej oraz pośrednie tworzenie formy sulfotlenkowej na powierzchni katalizatora i jej następcze hydroksylogowanie za pomocą rodnika $\cdot\text{OH}$. Mój niedosyt wiąże się z tym, iż formy rodnikowe nie zostały zidentyfikowane w sposób bezpośredni, np. za pomocą spektroskopii EPR. Byłoby to szczególnie wskazane w przypadku rodnika ponadtlenkowego stabilizowanego na powierzchniach badanych katalizatorów. Zastosowane w pracy techniki IR i UV-Vis okazały się stosunkowo mało czułe, a sygnatury poszukiwanych form rodnikowych możliwe były do ustalenia tylko metodą dekonwolucji złożonych widm, co zawsze obarczone jest pewną arbitralnością na etapie ustalania liczby dopasowywanych parametrów. Podobnie w przypadku grup perokso (O_2^{2-}) najlepszym narzędziem ich detekcji wydaje się spektroskopia ramanowska, która dodatkowo pozwoliłaby na rozróżnienie zdeprotonowanych grup od zaadsorbowanych cząsteczek H_2O_2 . Do pełnego obrazu chemizmu powierzchni badanych katalizatorów brakuje mi także dyskusji roli ich właściwości kwasowo-zasadowych. Zwłaszcza, że wybrane zostały tak różne układy jak Nb_2O_5 (wartość punktu izoelektrycznego równa jest 4,1) i ZnO (punkt izoelektryczny przy $\text{pH} = 8,0$), a cząsteczka H_2O_2 jest słabym kwasem Broensteda.

W pracy [V] Doktorant pokazał wysoką aktywność układu Au/ZnO w procesie mineralizacji błękitu metylenowego. W sposób pośredni wykazano, iż na takim katalizatorze reakcja rozkładu H_2O_2 prowadzi do tworzenia zarówno rodników ponadtlenkowych jak i hydroksylogowych, ale to te ostatnie są odpowiedzialne za poszczególne etapy utleniania barwnika (jak zostało to wykazane za pomocą techniki ESI-MS). Praca ta mogłaby iść dalej w kierunku zbadania, czy rodniki ponadtlenkowe i hydroksylogowe tworzone są równocześnie, czy w reakcjach następczych (jak to postulowano np. dla ZrO_2). W tym zakresie pomocne byłyby techniki pułapkowania spinowego. Moja jedyna uwaga metodologiczna wiąże się z zastosowaniem spektroskopii UV-Vis do pomiarów zawartości barwnych produktów reakcji z OPD i NBT oraz błękitu metylenowego. Przyjmuje się proporcjonalność pomiędzy absorbancją a stężeniem składnika, o ile ta absorbancja nie jest większa niż około 1,5 jednostki (powyżej znaczenie mogą mieć procesy związane z asocjacją barwnych składników). W kilku przypadkach mierzone absorbancje osiągały większe wartości (Rysunek S6 w pracy [IV], Rysunki 4, 6, 7 w pracy [V]). Oczywiście nie wpływa to na poprawność wyciągniętych wniosków dotyczących zarówno aktywności badanych katalizatorów, jak i zidentyfikowanych reaktywnych form tlenu, ale w przypadku np. ilościowych badań kinetycznych należy dobrać odpowiednie zakresy stężeń barwnika i reagentów do reakcji charakterystycznych.

Oprócz moich polemicznych uwag w stosunku do poszczególnych publikacji wchodzących w skład rozprawy wyrażonych powyżej chciałbym jeszcze bezpośrednio zaadresować do Doktoranta kilka słów krytyki. Zastrzegam jednak, że mają one charakter związany bardziej ze stylem pisania „Komentarza do publikacji” i prezentacją faktów, a nie z merytoryczną zawartością, i nie wpływają na mają i tak bardzo wysoką całościową ocenę przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej.

W moim odczuciu nadmiernie jest wykorzystywane słowo „kontakt” w odniesieniu do katalizatorów heterogenicznych (kontaktowych), czy zbitka słowna „kontakt heterogeniczny”, która ma charakter pleonazmu. Rozumiem, że słowo kontakt (w samym tylko streszczeniu pojawia się aż 6 razy) jest żargonem w języku stosunkowo wąskiej grupy chemików-katalityków, dlatego tego typu określeń powinno się unikać w rozprawie doktorskiej.

Na stronie 22 „Komentarza” znalazło się sformułowanie, iż w badaniach stosowano jako „dodatki do złota metale nieszlachetne, takie jak Cu, Ag, Ni, a w szczególności miedź”. Jest to zapewne skrót myślowy biorący się z podziału złotych układów bimetalicznych na takie o dodatkach metali nieszlachetnych (oznaczenie Au-BM) i dodatkach w postaci metali szlachetnych z grupy platyny (oznaczenie Au-PGM). Pragnę tylko przypomnieć, iż miedź i srebro są metalami szlachetnymi (biorąc pod uwagę kryterium elektrochemiczne, ale spoza grupy platyny).

Pewnym skrótem jest także sformułowanie ze strony 24 „Komentarza”. Autor pisze na niej o występowaniu zjawiska przeniesienia elektronu z miedzi do złota w sytuacji tworzenia stopu miedź-złoto w postaci nanocząstek na powierzchni krzemionki. Trudno jest mi sobie wyobrazić taki proces w sytuacji faktycznego tworzenia stopu i w efekcie uwspólniania gęstości elektronowej obu wyjściowych faz.

Chciałbym też dopytać, jak Doktorant skomentuje sformułowanie, iż zmniejszenie rozmiaru nanocząstek złota pociąga za sobą zwiększenie liczby atomów Au zlokalizowanych na granicy faz pomiędzy fazą aktywną (Au) a nośnikiem (strona 18 w części A, „Komentarz do publikacji”)?

Na tym etapie recenzji chciałbym podkreślić, że w mojej ocenie wszystkie publikacje włączone do rozprawy doktorskiej prezentują wysoki poziom merytoryczny interpretacji uzyskanych wyników. Publikacje te cechuje dogłębna charakterystyka badanych katalizatorów (struktura, morfologia, energetyka), w ślad za którą idą badania dotyczące aktywacji cząsteczek utleniaczy (tworzenie reaktywnych form tlenu). Oba te etapy mają na celu pokazanie aktywności katalitycznej w modelowych procesach istotnych z punktu widzenia syntezy chemicznej i chemii środowiska. Całość utrzymana jest we wzorcowym schemacie badań: od syntezy, przez charakteryzację, do reaktywności chemicznej. Pozwoliło to Doktorantowi na pozytywne zweryfikowanie wszystkich postawionych hipotez badawczych oraz na uzyskanie szeregu wartościowych wyników, spośród których za najważniejsze uważam:

1. przypisanie kluczowej roli w procesie utleniania metanolu w fazie gazowej nanocząstkom złota i ich właściwościom elektronowym modyfikowanym poprzez wzajemne oddziaływania z Nb, Zn i Cu (w szczególności ustalenie silnego oddziaływania złota z formą tetraedryczną niobu związaną z powierzchnią krzemionki); w efekcie umożliwiło to uzyskanie mniejszego rozmiaru nanocząstek złota na powierzchni katalizatorów i skierowanie selektywności katalizatora w kierunku tworzenia formaldehydu;
2. wykazanie, że aktywność i selektywność katalizatorów złotych w procesie utleniania metanolu znacząco zależy od składu chemicznego nośnika, a wielkość cząstek złota w takiej sytuacji nie jest jedynym czynnikiem wpływającym na aktywność;
3. zbadanie dynamicznego charakteru składu powierzchni katalizatorów złotych w procesach utleniania polegającego na cyklicznych zmianach obejmujących procesy dehydroksylacji i rehydroksylacji powierzchni, procesy tworzenia defektów oraz ich wypełniania poprzez oddziaływanie katalizatora z reagentami, a także procesy utleniania i redukcji kationów niobowych i nanocząstek złota;
4. wykazanie, że degradacja błękitu metylenowego w reakcjach z użyciem H_2O_2 na powierzchni Nb_2O_5 przebiega dwiema równoległymi ścieżkami poprzez bezpośrednią hydroksylację cząsteczek

barwnika w roztworze lub poprzez przekształcenie cząsteczki barwnika do sulfotlenku na powierzchni katalizatora i jego następczą hydroksylację (w obu ścieżkach degradacji błękitu metylenowego kluczową rolę pełnią rodniki hydroksylowe);

5. wykazanie, że nanocząstki złota osadzone na tlenku cynku podczas oddziaływania z nadtlenkiem wodoru są zdolne do wytwarzania rodników hydroksylowych i anionorodników ponadtlenkowych, a efektywność ich tworzenia jest związana z pH środowiska reakcji.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Na podstawie szczegółowej analizy rozprawy zatytułowanej „**Katalizatory zawierające Zn, Nb, Cu, Au dla procesów utleniania wybranych związków organicznych**” na którą składa się cykl pięciu opublikowanych prac w czasopismach o obiegu międzynarodowym stwierdzam, iż rozprawa ta spełnia bez zastrzeżeń wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (tekst jednolity Dz. U. z 2017 r. poz. 1789). W szczególności chciałbym podkreślić aktualność tematu badawczego, wysoką wartość merytoryczną głównych tez zawartych w rozprawie oraz istotne elementy nowości dotyczące ustalenia mechanizmów aktywacji utleniaczy oraz wpływu oddziaływań wzajemnych poszczególnych składników katalizatorów na ich aktywność w badanych procesach utleniania. Wnoszę tym samym o dopuszczenie Pana mgra Łukasza Wolskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie mając na uwadze wysoki poziom naukowy artykułów i rangę czasopism, na łamach których prace te zostały opublikowane, a także ponadprzeciętne zaangażowanie w prowadzenie badań, skuteczność w publikowaniu i umiejętność wykorzystywania różnych technik eksperymentalnych stawiam **wniosek o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej**.

Kraków, dnia 23 maja 2018 r.



Dr hab. Piotr Pietrzyk