

Kraków, 15.09.2019



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

## RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr Ivety Kaśków**

p.t.: „**Katalizatory złotowo-srebrze z udziałem ZnO  
w wybranych procesach utleniania**”

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

promotor pracy: **dr hab. Izabela Sobczak**

promotor pomocniczy: **dr Anna Wojtaszek-Gurdak**

Wydział Chemii

### Tematyka i cel pracy

Katalityczne utlenianie związków organicznych stanowi rozległy obszar badawczy, jest bowiem jedną z najbardziej efektywnych metod otrzymywania ważnych chemicznie substratów dla mało- i wielkoprzemysłowych procesów produkcyjnych. Implikuje to ogromne zapotrzebowanie na różnorodne układy katalityczne, pracujące w różnych atmosferach reagentów (w fazie ciekłej i gazowej) oraz w specyficznych oknach temperaturowych. Stanowi to silną motywację do prowadzenia badań nad opracowywaniem nowych układów katalitycznych, a co istotniejsze z poznawczego punktu widzenia, poszukiwaniu relacji pomiędzy składem-morfologią i reaktywnością. Opisanie i zrozumienie obserwowanych korelacji ma istotne praktyczne znaczenie, dostarcza bowiem przesłanek do projektowania katalizatorów o wysokich parametrach użytkowych (aktywność, stabilność i co szczególnie ważne w przypadku reakcji niecałkowitego utleniania selektywność do pożądaných technologicznie produktów).

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Ivety Kaśków wpisuje się właśnie w ten aktualny kontekst badawczy. Poświęcona jest głównie zagadnieniom poznawczym związanym z poszukiwaniem racjonalnych przesłanek do projektowania katalizatorów bimetalicznych, aktywnych i selektywnych w procesach utleniania. Opisane w niej badania dotyczą bowiem syntezy, charakterystyki i testów aktywności nowych katalizatorów, opartych o nanocząstki AuAg, osadzonych na różnych nośnikach. Wykorzystano przy tym nośniki tlenkowe, których wspólną cechą był składnik cynkowy (ZnO, Zn-SBA-15, Zn-MCM-36).

### Opis ogólny

Praca została oparta o cykl trzech opublikowanych i jednej wysłanej do druku publikacji i została sformatowana w dwóch częściach: *A. Komentarz do publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej* oraz *B. Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej*.

Komentarz zawiera 79 ponumerowanych stron tekstu i został zredagowany w układzie klasycznym. Po wstępie literaturowym (rozdz. 1), wprowadzającym w tematykę rozprawy, następuje sformułowanie celu ogólnego oraz szczegółowych celów operacyjnych pracy doktorskiej (rozdz. 2). W części eksperymentalnej (rozdz. 3) przedstawiono najważniejsze metody badawcze i opisano pokrótce metody syntezy i funkcjonalizacji powierzchni katalitycznych. Największy rozdział pracy (rozdz. 4) poświęcony jest prezentacji uzyskanych wyników wraz z ich interpretacją i dyskusją. Rozdział ten został podzielony na dwa podrozdziały (4.1 i 4.2) poświęcone odpowiednio charakterystyce i katalitycznym testom aktywności. W rozdziale 5 znajduje się zwięzłe pięciostronicowe podsumowanie i najważniejsze wnioski końcowe pracy. Spis odnośników literaturowych (rozdz. 6) zawiera 80 cytowanych pozycji. Część A kończą informacje dotyczące dorobku naukowego



Doktorantki, wystąpien konferencyjnych, odbytych staży, udziałów w projektach oraz otrzymanych wyróżnieniach (rozdz. 7).

W części B znajdują się kopie 3 opublikowanych artykułów oraz wysłanego manuskryptu. Artykuły ukazały się w specjalistycznych czasopismach poświęconych katalizie (*Catalysis Today*, 2 artykuły, *Molecular Catalysis* – praca wysłana), chemii powierzchni (*Applied Surface Science*, 1 artykuł). Czasopisma te uważane są za renomowane w obszarze katalizy ( $IF > 3,5$ ). Dlatego też rola recenzenta w przewodzie Pani mgr Ivety Kaśków, polega głównie na ocenie doboru zestawu artykułów oraz opisu, zawierającej syntetyczne omówienie i podsumowanie prac (części A). Większość bowiem otrzymanych w ramach pracy doktorskiej wyników, została już opublikowana po uzyskaniu pozytywnych ocen ich zawartości naukowej, stosowanego warsztatu badawczego oraz interpretacji i dyskusji otrzymanych wyników.

Wydział Chemii

### Uwagi szczegółowe

Literaturowa część pracy została opracowana solidnie. Autorka dokonała właściwej selekcji informacji, niezbędnych do zrozumienia kontekstu przeprowadzonych w pracy badań oraz danych literaturowych dotyczących współczesnych trendów w badaniach katalizatorów i mechanistycznych ścieżek reakcji utleniania. Analizując zawartość części eksperymentalnej, zauważyć należy, że Autorka wykorzystwała szeroki warsztat eksperymentalny, niezbędny w obliczu stawianych problemów naukowych, obejmujący m.in.: charakterystykę strukturalną (XRD, XAS), morfologiczną (SEM/TEM), adsorpcyjną (BET), powierzchni (XPS), właściwości kwasowo-zasadowych (FTIR, odwodornienie 2-propanolu), oraz aktywności katalitycznej (utlenianie glicerolu, propenu, metanolu i n-oktanolu). Komentarz czyta się dobrze aczkolwiek muszę przyznać, że brakło mi tutaj graficznych schematów

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



przedstawiających ogólną strategię badawczą, czy też syntetyczne ujęcie całości wyników. W mojej opinii bardzo pomogłoby to czytelnikowi w zrozumieniu i odbiorze całości dzieła (mam jednak świadomość, że percepcja jest cechą indywidualną).

Do najważniejszych wyników i osiągnięć pracy należy zaliczyć:

1. Opracowanie i wykonanie systematycznych badań dla kilku serii nośnikowych układów katalitycznych (Au-ZnO, AuCu-ZnO, AuAg-ZnO, Au-, Ag-, AuAg-(Zn)/SBA-15, Au-, Ag-, AuAg-(Zn)/MCM-36, Au-, Ag-, AuAg-MgO, ZnO i Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) i uzyskanie zbioru dobrze udokumentowanych wyników, dotyczących ich charakterystyki.
2. Uzyskanie wiedzy dotyczącej wpływu warunków syntezy i aktywacji katalizatorów na ich nanoarchitekturę powierzchni (wielkość nanokrystalitów metalicznych, czy bimetalicznych). Obserwacje te mają istotne znaczenie w kontekście projektowania nowych układów katalitycznych.
3. Wykazanie zależności pomiędzy stanem elektronowym centrów aktywnych i reaktywnością katalityczną oraz jej wyjaśnienie na podstawie zasady Sandersona (przepływu gęstości elektronowej wywołanej różnicą w elektroujemności komponentów katalizatora) lub na podstawie modyfikacji właściwości kwasowo-zasadowych.
4. Wykazanie roli cynku (elektronowej i strukturalnej) w nośnikach, który znacząco wpływa na stan elektronowy złota i srebra, a w konsekwencji na aktywność i selektywność badanych katalizatorów.

Praca została przygotowana z niezwykłą starannością i poza brakiem kilku przecinków natrafiłem zaledwie na kilka drobnych nieścisłości (np. str. 24 utlenianie glicerolu „tlenem w fazie ciekłej”).

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Taka dbałość edycyjna w przygotowaniu pracy doktorskiej należy obecnie do rzadkości.

Zauważone elementy problematyczne, które chciałbym przedyskutować z Autorką w trakcie obrony:

1. W syntezyzowanych katalizatorach nośnikowych założono wprowadzenie określonych zawartości fazy aktywnej (np. 2% Au i Ag na nośniku ZnO). Na jakiej podstawie wybrano tę zawartość, czy była ona optymalizowana?
2. W tekście komentarza Autorka używa sformułowań „migracja elektronów”, „właściwości elektronowe (mobilność elektronów)” „gromadzenie elektronów” np. str. 16. Czy nie należałoby mówić raczej o zmianie gęstości elektronowej?
3. Na str. 51 (część A) Autorka stwierdza : „dodatek cynku sprzyja zmniejszeniu średniej wielkości nanocząstek (z 5,4 nm do 5,0 nm – Tabela 2 w pracy II)”. Tymczasem analiza wartości podanych w Tabeli wskazuje, że błąd wyznaczania wielkości krystalitów wynosi  $\pm 1$  nm. Czy podawanie rozmiarów krystalitów (dotyczy to wszystkich opublikowanych prac) z dokładnością do 0,1 nm jest uzasadnione?
4. Autorka omawia zależność aktywności katalitycznej od wielkości nanokrystalitów fazy aktywnej (np. wnioski str. 63 i 64). Czy wraz z rozmiarem nie zmienia się pokrój nanoziaren i ekspozycja innych płaszczyzn krystalograficznych, których aktywność jest różna? Czy na podstawie zdjęć TEM, korzystając z prawa stałości kątów (*Steno law*) można wywieść, które płaszczyzny są eksponowane? To zagadnienie jest istotne zważywszy, że Autorka dyskutuje silne oddziaływanie nanokrystalitów fazy aktywnej z nośnikiem, co również może skutkować w zmianach ekspozycji preferowanych ścian krystalograficznych?

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

## Podsumowanie i wniosek końcowy

Pracę cechuje dobry poziom naukowy. Przedstawione uwagi dyskusyjne nie mają większego wpływu na całościową pozytywną ocenę pracy. Bez wątplenia zawiera ona nowe elementy wiedzy dotyczące syntezy katalizatorów, opartych o bimetaliczne nanocząstki AuAg, oraz ich aktywności w reakcjach utleniania. Autorka wykazała się umiejętnościami zarówno syntezy, jak i wykorzystania w badaniach metod służących do charakterystyki struktury i powierzchni materiałów katalitycznych, oraz zbadania ich aktywności.

Wydział Chemii

**Podsumowując, mgr Iveta Kašková przedstawiła rozprawę doktorską, zawierającą wyniki z wyraźnymi elementami nowości naukowej. W mojej opinii przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania formalne i zwyczajowe, stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.**

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl