

Szczecin 25.02.2023

prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

OCENA

Rozprawy doktorskiej **mgr Piotra WOŹNIAKA**

„The role of architecture of $Ce_{1-x}REE_xO_{2-x/2}$ and $Au/Ce_{1-x}REE_xO_{2-x/2}$ (REE – rare-earth element) hierarchical materials in catalytic oxidation of C, CO and C_3H_8 ”

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. **Małgorzaty Małeckiej**

Recenzję wykonano dla Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

(pismo 3686/SDN/2022 z dn. 29.12.2022)

Wybór tematyki pracy

Pomimo, że stosowanie katalizatorów służących do neutralizacji spalin pochodzących z różnych środków transportu przyniosło przez lata ogromne korzyści na rzecz bardziej czystego powietrza, to wymagają one jeszcze ciągle ulepszeń. Celowe jest np. obniżenie temperatury roboczej dopalaczy spalin samochodowych, tak, żeby były one już aktywne, kiedy silnik jest jeszcze zimny, a nie dopiero po przejechaniu kilkuset metrów od uruchomienia. Duże nadzieje są tu wiązane ze specyficznymi właściwościami nanomateriałów, w tym szczególnie nanozłota.

Katalizatory na bazie metali szlachetnych i tlenku ceru stosowane jako dopalacze spalin to temat intensywnie eksplorowany od kilkadziesiąt lat, tak pod względem badawczym, jak i aplikacyjnym. Dlatego tym bardziej cenne jest, że Doktorant potrafił jeszcze znaleźć w tej tematyce interesującą niszę badawczą dla siebie, a podjęcie przeprowadzonych w ramach rozprawy badań mających na celu zbadanie wpływu architektury hierarchicznej katalizatorów cerowo-złotowych na ich aktywność w reakcji utleniania sadzy, tlenku węgla oraz propanu jest celowe i uzasadnione.

Cel i zakres rozprawy

Głównym celem pracy było zbadanie wpływu organizacji nanocząstek katalizatorów cerowo-złotowych domieszkowanych tlenkami pierwiastków ziem rzadkich w makrostruktury hierarchiczne na ich aktywność w reakcji utleniania tlenku węgla, sadzy i propanu.

Zakres pracy obejmował zbadanie aktywności katalitycznej, selektywności i stabilności otrzymanych przez Doktoranta materiałów, jak również bardzo wszechstronne zbadanie ich właściwości fizykochemicznych przy zastosowaniu wielu metod instrumentalnych.

Dorobek naukowy Autora i strona merytoryczna rozprawy

Recenzowana rozprawa Pana Piotra Woźniaka składa się z sześciu powiązanych ze sobą tematycznie artykułów, do których Autor napisał 47-stronicowy przewodnik w języku angielskim.

Przewodnik rozpoczyna się od streszczenia w języku angielskim i polskim, przy czym o ile cała rozprawa napisana jest przejrzystym, prostym i konkretnym językiem, to w streszczeniu w języku polskim Autor nie ustrzegł się przed stosowaniem czasem nadmiarowych (zbyt pompatycznych) lub błędnych stwierdzeń, na przykład:

„...dostarczenia ugruntowanego w danych empirycznych rezerwuaru wiedzy ...”

„...hierarchia strukturalna jest wyodrębnioną i intencjonalnie wprowadzoną do materiałów cerowych właściwością, której funkcjonalna rola jest badaną cechą o szczególnej istotności.”

„Zatem znajomość architektury materiałów oraz jej stabilności jest niezbędna do intencjonalnego projektowania aktywnych, wielofunkcyjnych katalizatorów hierarchicznych.” Nie ma potrzeby pisania o „intencjonalnym projektowaniu”, bo projektowanie jako takie jest ze swojej natury intencjonalne.

„Cząsteczki charakteryzują się trzema poziomami budowy hierarchicznej...”. Powinno tu być „cząstki”, a nie „cząsteczki”.

W pierwszym rozdziale przewodnika Autor przedstawia cele rozprawy, którymi są:

- 1) Opracowanie procedury otrzymywania katalitycznych nośników cerowych o strukturze hierarchicznej, scharakteryzowanie ich struktury hierarchicznej oraz właściwości fizykochemicznych i katalitycznych.
- 2) Opracowanie metody dekorowania hierarchicznych nośników cerowych nanocząstkami złota o kontrolowanej wielkości 2-4 nm.
- 3) Zbadanie wpływu architektury hierarchicznych układów złotowo-cerowych na ich aktywność, selektywność i stabilność w reakcji katalitycznego utleniania.

W kolejnym punkcie rozprawy Autor przedstawia listę sześciu artykułów składających się ma rozprawę wraz z ich abstraktami graficznymi, co jest znakomitym pomysłem, ułatwiającym szybką identyfikację tych publikacji.

W następnym rozdziale rozprawy Doktorant w syntetyczny sposób opisał stan badań w zakresie katalizatorów złotych służących do neutralizacji spalin. Podczas gdy większość prac dotyczących takich katalizatorów odnosi się do nośników 0D i 1D, Autor decyduje się na stosowanie materiałów 3D, podkreślając korzyści wynikające ze stosowania materiałów o strukturze hierarchicznej, polegające między innymi na występowaniu dodatkowych oddziaływań międzyfazowych pomiędzy metalem a tlenkiem oraz zwiększonej odporności takich katalizatorów na spiekanie dzięki zamknięciu nanokrystalitów metalu w porach nośnika. Autor motywuje podjęcie badań w tym zakresie niedostateczną liczbą informacji na temat kontrolowania wielopoziomowej architektury oraz właściwości chemiczne powierzchni takich zaawansowanych układów katalitycznych.

W rozdziale poświęconym technikom eksperymentalnym Autor odwołał się do swoich kolejnych artykułów zawierających opis metod syntezy badanych w ramach rozprawy materiałów oraz przedstawił bardzo liczne metody eksperymentalne służące do ich charakteryzowania - TEM, HRTEM, SAED, ET, STEM-XED, SEM, XEDS, PXRD, SI-EELS, ATR-FTIR, Raman, H₂-TPR, CO-TPR, TPD-MS, fizySORPCJA N₂, TGA i NAP-XPS. Trzeba podkreślić, że taki zestaw technik doświadczalnych umożliwił bardzo staranne i wszechstronne scharakteryzowanie otrzymanych katalizatorów. Autor przeprowadził ponadto kluczowe dla rozprawy testy katalitycznego utleniania CO, C₃H₈ oraz sadzy i zaproponował nowe podejście do obliczania liczby cykli katalitycznych (TOF).

W rozdziale dotyczącym opisu otrzymanych w ramach rozprawy wyników eksperymentalnych Autor zamieszcza tabelę, w której w zbiorczy sposób podsumowuje zawartość poszczególnych publikacji składających się na rozprawę doktorską, które dotyczą rodzaju badanych reakcji (utleniania CO, propanu i sadzy) i właściwości katalizatorów (aktywność, selektywność i stabilność) w odniesieniu do różnych układów hierarchicznych - gwiazdki, rurki oraz gwiazdki i rurki dekorowane złotem. Morfologia cząstek nośnika charakteryzuje się trzema poziomami budowy hierarchicznej. Doktorant stwierdził, że forma trójstopniowej architektury gwiazdzisto-rurkowej zależy od stężenia domieszki (metalów ziem rzadkich) oraz temperatury. Gwiazdzista architektura nośnika zapewnia wyższą stabilność termiczną. Dzięki łatwiejszemu transportowi masy oraz lepszej dostępności miejsc aktywnych w nośnikach o budowie hierarchicznej w porównaniu do niehierarchicznych proszków tlenku ceru, te pierwsze wykazują większą aktywność katalityczną w utlenianiu CO, C₃H₈ oraz sadzy.

Doktorant opracował metodę dekorowania nośników hierarchicznych nanocząstkami złota o kontrolowanej wielkości. Stwierdził, że w celu dekorowania nośnika złotem bardzo dobrze sprawdza się metoda osadzania-wytrącania w obecności mocznika, zapewniająca uzyskanie w homogeniczny sposób rozproszonych bardzo drobnych krystalitów złota. Doktorant stwierdził również, że decydującym parametrem jest tu stosunek wielkości powierzchni właściwej nośnika do zawartości molowej prekursora złota.

Dekorowane nanocząstkami złota katalizatory cerowe o budowie hierarchicznej wykazywały większą aktywność katalityczną w procesach utleniania CO i propanu w porównaniu do dekorowanych złotem nano-sześciątów CeO₂. Po domieszkowaniu jonami Gd³⁺ uzyskano ponad czterokrotny wzrost TOF w stosunku do niedomieszkowanego katalizatora niehierarchicznego.

Autor stwierdził słusznie, że tradycyjny sposób wyznaczania liczby cykli TOF polegający na odniesieniu szybkości reakcji do liczby moli złota w stosunku do masy fazy aktywnej katalizatora, gdzie każdy atom złota jest traktowany jak miejsce aktywne, nie przystaje do specyfiki otrzymywanych przez niego układów hierarchicznych i zaproponował nowe podejście do definiowania TOF, dedykowane dla badanych w ramach rozprawy układów katalitycznych. Za decydujący dla aktywności katalitycznej uznał Doktorant lepszy kontakt metal-nośnik w przypadku nanocząstek złota zamkniętych w porach nośnika o strukturze hierarchicznej w stosunku do układów, w których nanocząstki złota są zlokalizowane na powierzchni nośnika.

We wnioskach na zakończenie rozprawy dobrze byłoby przypomnieć cele pracy, zamiast pisać - wnioski z realizacji pierwszego, drugiego i kolejnego celu pracy są następujące, ponieważ czytelnik może już nie pamiętać, jak były sformułowane kolejne cele pracy.

Oprócz rozprawy Doktorant przedstawił do dyspozycji recenzenta dodatkowy dokument zawierający kopie wszystkich artykułów będących przedmiotem rozprawy. Pomimo, że wszystkie artykuły są bardzo bogate w treści i wyczerpujące, jeżeli chodzi o zawartość danych eksperymentalnych i ich analizę, to do każdego z nich dołączono jeszcze informacje dodatkowe.

Impact Factor czasopism, w których opublikowano artykuły składające się na rozprawę jest dobry i wynosi od 2,1 do 6,1. Doktorant jest pierwszym autorem czterech spośród sześciu artykułów, pierwszym autorem dwóch pozostałych jest Pani dr hab. inż. Małgorzata Małecka, promotorka rozprawy. Doktorant załącza oświadczenia wszystkich współautorów artykułów składających się na rozprawę, z których wynika, że jego udział w publikacjach składających się na rozprawę był dominujący.

Oprócz 6 artykułów składających się na rozprawę doktorską Pan Piotr Woźniak jest również współautorem 2 innych artykułów. Doktorant prezentował wyniki swoich badań na 5 konferencjach i brał aktywny udział w realizacji 3 projektów badawczych.

Ocena końcowa

Pan mgr Piotr Woźniak w pełni zrealizował zamierzone cele badawcze, a mianowicie opracował procedurę otrzymywania katalitycznych nośników cerowych o strukturze hierarchicznej, bardzo starannie scharakteryzował ich strukturę hierarchiczną oraz właściwości fizykochemiczne i katalityczne. Opracował metodę dekorowania powierzchni nośników nanocząstkami złota o kontrolowanej wielkości. Zbadał wpływ temperatury oraz domieszkowania na stabilność struktury w

utleniających warunkach procesu oraz określił wpływ architektury badanych układów na ich aktywność katalityczną, selektywność i stabilność.

W ramach rozprawy doktorskiej Autor w spójny i logiczny sposób opisał zaplanowane i zrealizowane eksperymenty, wyciągając z nich prawidłowe wnioski.

Rozprawa prezentuje wysokie walory poznawcze i aplikacyjne, wykreśla też perspektywy do prowadzenia dalszych badań.

Podsumowując, ponieważ przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Pana mgr Piotra Woźniaka w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplinie naukowej nauki chemiczne, spełnia w mojej opinii warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20.07.2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2020 poz. 85 z późn. zm.), wnioskuję zatem do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk o jej dopuszczenie do obrony.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką jakość rozprawy, samodzielność naukową Doktoranta i znaczny współczynnik wpływu publikacji wchodzących w skład rozprawy, wnioskuję do Rady Naukowej o wyróżnienie tej rozprawy.

Urszula Narkiewicz

