



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

Kraków 14.08.2019

**Instytut Chemii Fizycznej  
Polskiej Akademii Nauk**

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr inż. **Macieja Zielińskiego**

Tytuł pracy:

**Structure dynamics of heterogeneous catalysts based on nanocrystalline gold in oxidation-reduction (REDOX) reactions.**

Tytuł pracy w języku polskim: **Dynamika struktury heterogenicznych katalizatorów opartych na nanokrystalicznym złocie w reakcjach utlenienia-redukcji (REDOX).**

Pan Maciej Zieliński na początku swojej rozprawy omawia w sposób bardzo zwarty podstawowe pojęcia i cechy nanomateriałów, oraz główne techniki używane w ich badaniach. Wśród omawianych zagadnień teoretycznych znajdziemy dyskusję wpływu rdzenia nano-objektu i jego powierzchni na obraz dyfrakcyjny. Autor przedstawia nam między innymi intrygujące zjawisko wpływu wielkości krystalitów na wielkość parametrów sieciowych, wpływ na obraz dyfrakcyjny wielkości krystalitów i naprężeń, czynnika Debye-Wallera, oraz typu wielościanu tworzącego nanometryczny klaster.

Opisywane techniki badawcze to dyfrakcja rentgenowska w postaci techniki Lauego, oraz dyfrakcja monochromatycznego promieniowania interpretowana w oparciu o równanie Bragga. Następnie dość szczegółowo omawiane są metody dyfrakcji elektronów. Autor w dość interesujący sposób przedstawia wiele szczegółów technicznych dotyczących przykładowo; wytwarzania wiązki elektronów, są to informacje zazwyczaj pomijane jako zbyt szczegółowe, lub techniczne. Dotyczy to jednak prac o ukierunkowanych na strukturalne oraz chemiczne aspekty badań. Parametry i informacje

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



prezentowane przez autora są ciekawe i uzupełniają typowe opisy wyników badań strukturalnych. Przedstawiane techniki badawcze uzupełniają rozdziały poświęcone metodzie XRF, spektroskopii masowej (MS). Doktorant szczególnie omawia układy pomiarowe, strategie badań i sposoby analizy uzyskanych wyników.

Następnie autor przedstawia metody syntezy katalizatorów zawierających nanocząstki Au na różnych podłożach. Badanymi podłożami (substrate) są nanometryczny ditlenek ceru, amorficzny ditlenek krzemu oraz amorficzny węgiel (Vulcan XC72).

Wydział Chemii

### **Uzyskane rezultaty, charakterystyka materiałów, testy katalityczne.**

Pan Maciej Zieliński zajmował się badaniem własności katalitycznych nanocząstek złota. Jest to temat bardzo ciekawy i intensywnie badany. W pracy badano stechiometryczne utlenianie CO przy użyciu molekularnego tlenu (sCOOX) oraz 'preferencyjne' utlenianie (preferential oxidation - PROX) CO w obecności H<sub>2</sub>. Głównymi technikami badawczymi była Dyfrakcja Proszkowa Nanobiektów w warunkach reakcji (*in operando* NXRD) wspierana technikami spektrometrii masowej (MS). Dodatkowo stosowano metodę Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej w warunkach reakcji (*in operando* TEM). Badania prowadzone w pracy są związane z opracowaniem wydajnych katalizatorów do ogniw paliwowych.

Doktorant wnikliwie zbadał wielkości parametrów sieciowych nanocząstek katalizatora (ALP), podłoża, ich szerokości połówkowe (FWHM), ocenił poprawność obserwowanych intensywności w funkcji kąta 2theta. Jak wykazano w pracy metodologia ta pozwoliła na wskazanie obecności ziaren nanobiektów katalizatora Au o budowie innej niż faza regularna złota - fcc, a mianowicie ziaren o budowie dziesięciościanu (decahedra) złożonego z co najmniej 4541 atomów. Obrazy dyfrakcyjne takich nieklasycznych obiektów obliczano przy użyciu programu CLUSTER, napisanym w grupie badawczej promotora pracy i porównywano z obserwowanymi obrazami dyfrakcyjnymi. Nie są to badania łatwe, wymagają dokładnych, długotrwałych pomiarów dyfrakcyjnych, intuicji w interpretacji wyników badań i dogłębnego zrozumienia podstaw fizycznych pomiarów dyfrakcyjnych.

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



Wyniki te zostały skorelowane z wynikami testów katalitycznych i badaniami mikroskopii elektronowej. Wyniki te są dokładnie udokumentowane i zaprezentowane w sposób bardzo klarowny. Materiały katalityczne były badane metodami dyfrakcji elektronów (*TEM*, *EDX*). Obliczano histogramy wielkości kryształitów, wyznaczano kształt nanoobjektów, ich orientację i ewentualne oddziaływania wzajemne i z kryształitami podłoża. Uzyskane wyniki porównywano z wnioskami uzyskanymi z badań rentgenowskich (i obliczeniami z użyciem programu *CLUSTER*). Autor przedstawia kolekcję pięknych obrazów uzyskanych techniką mikroskopii elektronowej, znajduje przykłady zbliżniaczeń (*MTPs* w układzie Au/SiO<sub>2</sub>) i epitaksji i je interpretuje (Au/CeO<sub>2</sub>).

Autor przebadął trzy układy katalityczne, najbardziej optymalnym katalizatorem okazał się układ Au/CeO<sub>2</sub>. Wykazywał on synergię pomiędzy nanokrystalicznym złotem a podłożem CeO<sub>2</sub>, oraz zjawisko *light-off*, wymagające korekty danych z uwagi na temperaturę, ale też pewne możliwości ‘ekologiczne’ w zastosowaniach przemysłowych. Katalizator Au/SiO<sub>2</sub> wykazywał słabą selektywność i niską wydajność w tworzeniu CO<sub>2</sub>. Pomimo uzyskania wysokiej zawartości złota katalizator Au/C niezależnie od temperatury nie wykazywał zauważalnej aktywności w tworzeniu CO<sub>2</sub>. Autor określa ten katalizator jako modelowy układ składający się z izolowanych nanocząstek złota.

### **Niejasności i uwagi.**

Nie jest jasnym, rozpoczynając lekturę pracy co miał autor na myśli pisząc o uściśleniu struktur. Czy chodziło o uściślenie metodą Rietvelde, czy tylko o udokładnianie parametrów sieciowych.

Omawiając współczynniki rozszerzalności cieplnej SiO<sub>2</sub>, autor słusznie podaje dwie wartości dla kierunku [001] i [100]. Szkoda tylko że wprowadzając Tabelę 1, nie napisał wyraźnie dlaczego tak robi.

Omawiając układ Au/CeO<sub>2</sub> autor używa 3 linii dyfrakcyjnych dla Au, w kolejnych układach uwzględnia już 5 linii dyfrakcyjnych złota. Myślę też iż celowym było by przeprowadzenie wstępnej obróbki danych dyfrakcyjnych przy użyciu metody Rietvelde. Uzyskane wartości czynników rozbieżności dokumentowały by w obiektywny sposób ‘konieczność, lub stopień



celowości' dalszych poszukiwań bardziej wyrafinowanego opisu struktur katalizatora przy użyciu metod stosowanych przez autora pracy (*FITYK* itp.). Nie bardzo też jestem w stanie zrozumieć powody dlaczego wartości parametrów sieciowych złota (*ALP*) mają wartości odchyłeń standartowych zmieniające się w zakresie od 40 do  $196 \times 10^{-6} \text{Å}$  (np. Tabela 29).

Jednakże są to uwagi drobne nie umniejszające wagi uzyskanych wyników.

### **Podsumowanie i wnioski końcowe.**

Dobrze i obszernie udokumentowane wyniki, praca liczy 164 stron tekstu, forma prezentacji jest efektywna i oszczędna. Duża liczba rysunków, zdjęć, tabel i wykresów umożliwia łatwe śledzenie wywodów autora.

Obszerna literatura obejmująca 143 pozycje, z wieloma artykułami z ostatniego okresu czasu. Praca jest napisana po angielsku, autor sprawnie posługuje się terminologią naukową w tym języku, obszernie i dokładnie dyskutuje uzyskane wyniki. Wskazuje to iż jest dobrze przygotowany do pracy naukowej z zakresu chemii, katalizy i fizykochemii ciała stałego w dowolnym laboratorium na świecie, w zakresie dyfrakcji promieni X na ciałach polikrystalicznych oraz mikroskopii elektronowej.

Autor postawił sobie ambitne zadania badawcze. Wykonał olbrzymią pracę eksperymentalną, zastosował szereg nowoczesnych metod badawczych. Uzyskane wyniki poddał gruntowej analizie, zgodnej z aktualną literaturą przedmiotu.

Z pełnym przekonaniem uważam, iż praca doktorska pana mgr inż. **Macieja Zielińskiego** spełnia wymogi ustawowe dotyczące uzyskania stopnia naukowego doktora. Są to wymogi określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

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

Niniejszym zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pana **Macieja Zielińskiego** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



UNIwersytet  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

*Wiesław Łasocha*

**Prof. dr hab. Wiesław Łasocha**

Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej

Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki

Wydział Chemii UJ

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