

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

**Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii**

mgr inż. Tomasz Wasiak

Rozprawa Doktorska

Streszczenie

***Nowa generacja katalizatorów opartych o
nanomateriały do zaawansowanych syntez
organicznych***

Promotor: Dr hab. inż. Dawid Janas, prof. PŚ

GLIWICE 2024

Rozprawa doktorska została opracowana na bazie poniższych artykułów naukowych:

[P1] T. Wasiak, D. Janas, Nanowires as a versatile catalytic platform for facilitating chemical transformations, *J. Alloys Compd.* 892 (2022) 162158.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162158>

IF = 6,371; Punkty MEiN = 100

[P2] T. Wasiak, P.-M. Hannula, M. Lundström, D. Janas, Transformation of industrial wastewater into copper-nickel nanowire composites: straightforward recycling of heavy metals to obtain products of high added value, *Sci. Rep.* 10 (2020) 19190.

<https://doi.org/10.1038/s41598-020-76374-x>

IF = 4,6; Punkty MEiN = 140

[P3] T. Wasiak, D. Łukowiec, S. Waclawek, J. Kubacki, D. Janas, Ni nanowires decorated with Pd nanoparticles as an efficient nanocatalytic system for Suzuki Coupling of anisole derivatives, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 36 (2023) 101052.

<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.101052>

IF = - (w trakcie kalkulacji), Punkty MEiN = 40

[P4] T. Wasiak, D. Just, A. Dzień, D. Łukowiec, S. Waclawek, A. Mielańczyk, S. Kodan, A. Bansal, R. Chandra, D. Janas, PdNPs/NiNWs as a welding tool for the synthesis of polyfluorene derivatives by Suzuki polycondensation under microwave radiation, *Sci. Rep.* 14 (2024) 2336

<https://doi.org/10.1038/s41598-024-52795-w>

IF = 4,6; Punkty MEiN = 140

[P5] D. Łukowiec, **T. Wasiak**, D. Janas, E. Drzymala, J. Depciuch, T. Tarnawski, J. Kubacki, S. Waclawek, A. Radoń, Pd decorated Co–Ni nanowires as a highly efficient catalyst for direct ethanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 47 (2021) 97.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.177>

IF = 7,2; Punkty MEiN = 140

Sumaryczny IF = 22.771 Sumaryczna liczba punktów= 560

1. Wstęp

Niniejsza praca składa się z następujących rozdziałów: Wstępu, Celów i zakresu pracy, Wyników i dyskusji oraz Podsumowania i perspektyw na przyszłość. Pierwsza sekcja zawiera podstawowe informacje na temat nanomateriałów i opisuje ich stan rozwoju. Ze względu na poświęcenie znaczącej uwagi nanodrutom, ich synteza i zastosowanie zostaną przedstawione w tym rozdziale. Następnie, w Celach i zakresie pracy podkreślę główne cele i perspektywy Rozprawy. W dalszej części zostaną przedstawione wyniki prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych wraz z dyskusją. Każdy podrozdział dotyczy konkretnego typu nanodrutów, formowaniu materiałów kompozytowych i zbadaniu ich właściwości katalitycznych w różnych reakcjach chemicznych i elektrochemicznych. Ostatnia sekcja podkreśli wnioski płynące z opublikowanych wyników i zaproponuje możliwe do obrania drogi rozwoju dla opisywanego tematu.

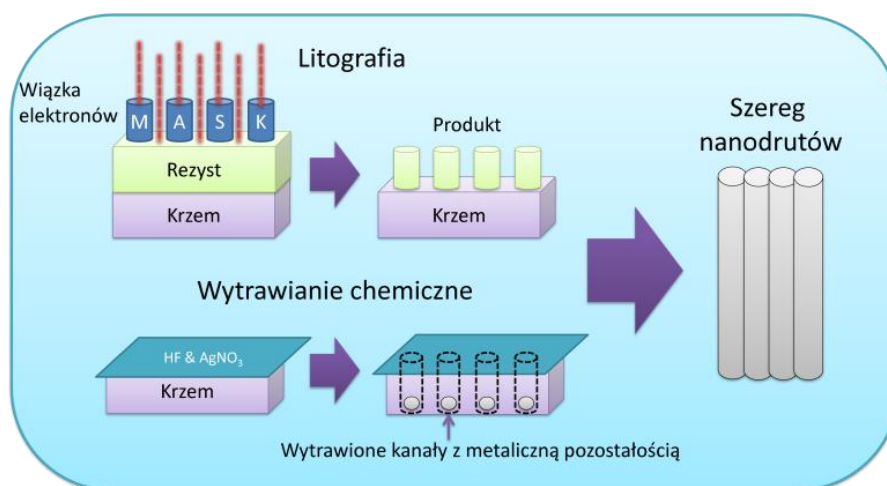
1.1. Nanotechnologia – wielki potencjał w małych rzeczach

Nanotechnologia opisuje syntezę, strukturę, manipulację rozmiarem i zastosowania obiektów w nanoskali, które posiadają przynajmniej jeden ze swoich wymiarów w zakresie 1–100 nm. Efekty kwantowe ukazujące się w takich materiałach zapewniają większą powierzchnię, lepszą reaktywność lub poprawę właściwości optycznych, czy elektrycznych. Rozwój nanotechnologii, który konwertuje teoretyczne wartości nanonauki do formatów aplikacyjnych, dał początek wielu okazjom do ulepszenia niezliczonych aspektów dziedzin nauki takich jak chemia, biologia, medycyna czy elektronika ¹. Nanodrut (NWs, ang. nanowires) to anizotropowe, jednowymiarowe (1D) nanostruktury zbudowane z różnych materiałów takich jak metale ², niemetale ³, czy ich związki z innymi pierwiastkami chemicznymi ^{4,5}. Za sprawą wielu grup naukowych, badania nad nanodrutami przekształciły się w międzydyscyplinarną gałąź, łączącą chemików, fizyków i chemików materiałowych, którzy odkrywają nowe nanomateriały i ich unikalne właściwości. W rezultacie uzyskano różnorodne nanodrut o najrozmaitszych składach chemicznych. Głównymi celami prac związanych z nanodrutami są metody syntezy oraz zastosowania w kluczowych aspektach dzisiejszej nauki i technologii. Niniejsza praca skupia się na właściwościach

katalitycznych nanomateriałów opartych o nanodrut. Kolejne akapity będą dotyczyć dyskusji na temat syntezy nanokompozytów i ich aplikacji w katalizie.

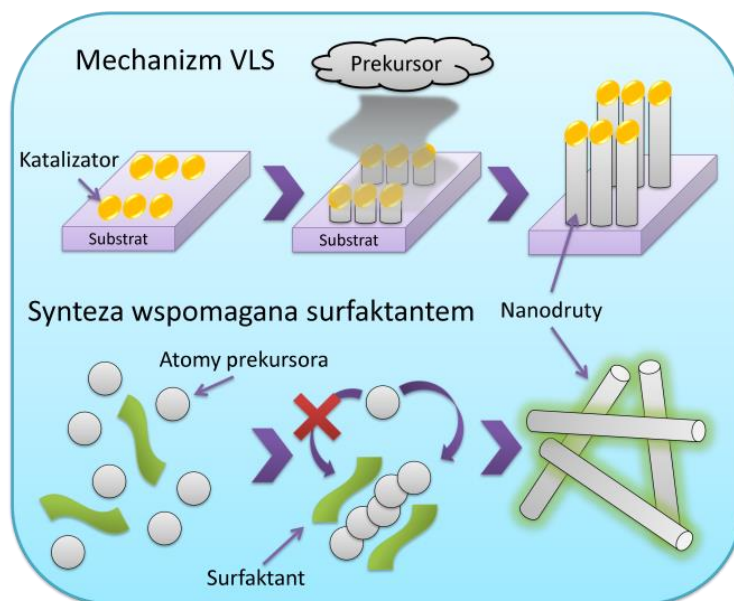
1.2. Synteza nanodrutów

W pracy [P1] przeprowadziłem przegląd literaturowy syntezy nanodrutów i ich zastosowaniach w katalizie. Najbardziej charakterystyczną cechą nanodrutów jest ich anizotropowa budowa, która zapewnia pożądane właściwości, spotęgowane przez efekty kwantowe. Formowanie takich nanostruktur można osiągnąć za pomocą dwóch odrębnych ścieżek. Do metod top-down można zaliczyć techniki pozwalające na selektywne usuwanie atomów z makroskopowych materiałów (Rys. 1).



Rys. 1. Ilustracja przedstawiająca syntezy nanostruktur za pomocą metod top-down.

O wiele wygodniejszą alternatywą do metod top-down są procesy bottom-up, które polegają na tworzeniu nanomateriałów blok-po-bloku z mniejszych molekuł. To podejście wykorzystuje reakcje chemiczne, które pozwalają na wzrost nanocząstek (NPs) w kontrolowany sposób (Rys. 2).



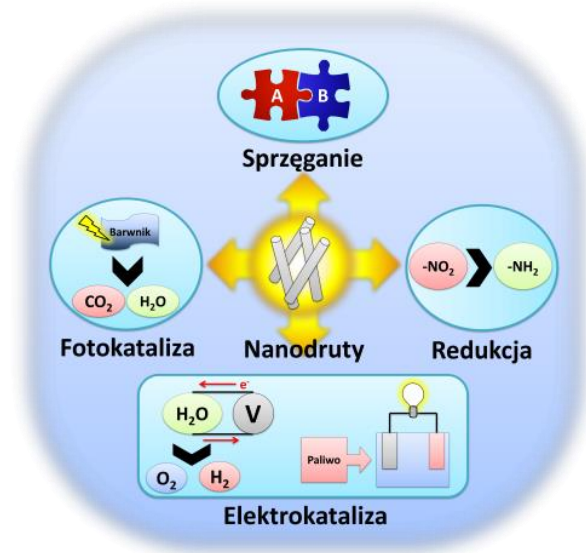
Rys. 2. Ilustracja przedstawiająca syntezy nanostruktur za pomocą metod bottom-up.

1.3. Zastosowanie nanodrutów w katalizie.

Kataliza to wysoko priorytetowy temat ze względu na szerokie zastosowania reakcji katalitycznych w obrębie całego przemysłu chemicznego. Główną cechą katalizatorów jest zdolność do obniżania energii aktywacji, jednakże, mechanizmy mogą różnić się od siebie w zależności od kompozycji i morfologii katalizatora, jak również warunków reakcji. Najczęściej stosowanym typem reakcji jest kataliza homogeniczna. Oferuje ona często wyższe aktywności, wydajności, a tym samym wyższe współczynniki przemysłowe TON i TOF (turnover number i turnover frequencies). Pomimo tak znakomych zalet, kataliza homogeniczna jest czasami problematyczna ze względu na utrudniony, bądź niemożliwy recykł katalizatora. Jest to bardzo istotne, w szczególności podczas syntezy leków, gdzie stosuje się toksyczne kompleksy. Tym samym kataliza homogeniczna generuje dodatkowe procesy i operacje jednostkowe, takie jak aktywacja katalizatora, zapewnienie obojętnej atmosfery, czy niepraktyczna separacja katalizatora, co podwyższa koszty i stwarza zagrożenia. W rezultacie zyski z produkcji są ograniczone.

Wymienionych wad można uniknąć stosując katalizę heterogeniczną. Coraz więcej uwagi zostaje poświęconej nanostrukturom w tej kwestii za sprawą ich unikalnych właściwości i potencjalnych zastosowań. Szeroka gama nanomateriałów o różnorodnej

budowie wciąż czeka na odkrycie i przetestowanie w roli katalizatorów niezliczonych reakcji chemicznych. Jedną z obiecujących grup takich materiałów są jednowymiarowe metaliczne nanomateriały takie jak nanodruty. Dalsza dyskusja uwzględni udział tych struktur w badaniach nad reakcjami sprzężenia, redukcji, elektrokatalizie oraz fotokatalizie (Rys.3).



Rys. 3. Zastosowania nanodrutów jako katalizatory.

2. Cele i zakres pracy

Niniejsza Rozprawa Doktorska skupia się na syntezie nanomateriałów oraz ich zastosowaniu jako katalizatorów w reakcjach chemii organicznej. Nanodrutu zostały wybrane jako podstawowy obiekt do badań, ze względu na niewystarczające poświęcenie im uwagi w literaturze. Skład nanomateriałów został oparty o tanie i powszechne metale takie jak miedź, nikiel, czy kobalt. W celu poprawy właściwości katalitycznych formowanych kompozytów, nieznaczna ilość nanocząstek metali szlachetnych została nałożona na powierzchnię nanodrutów. Ścieżki syntetyczne uwzględnione w tej pracy obejmowały istotne dla przemysłu przemiany chemiczne. Opracowane metody i zastosowane techniki były proste i łatwe w użyciu, co pozwala na nieskomplikowane powiększenie skali w przyszłości. Rozprawa obejmuje następujące prace:

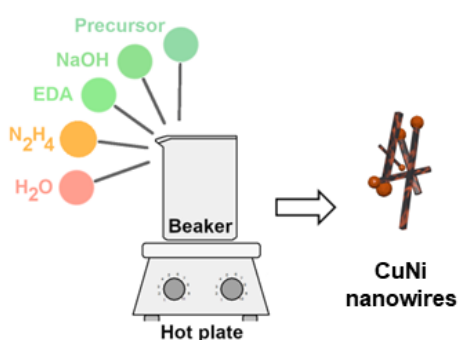
- Synteza nanodrutów bimetalicznych z toksycznych odpadów przemysłowych
- Dekorowanie nanodrutów metalicznych nanocząstkami, w celu uzyskania katalitycznego nanokompozytu do reakcji sprzęgania i polikondensacji
- Zaprojektowanie i zastosowanie trójmetalicznego nanokompozytu jako elektrokatalizatora do elektrooksydacji etanolu

Otrzymane nanomateriały były scharakteryzowane za pomocą odpowiednich technik, które dostarczyły niezbędnych informacji oraz wgląd w możliwy mechanizm formowania oraz katalizy. Rezultaty zostały opublikowane w uznanych czasopismach naukowych, co podkreśla znaczenie osiągniętych celów badawczych.

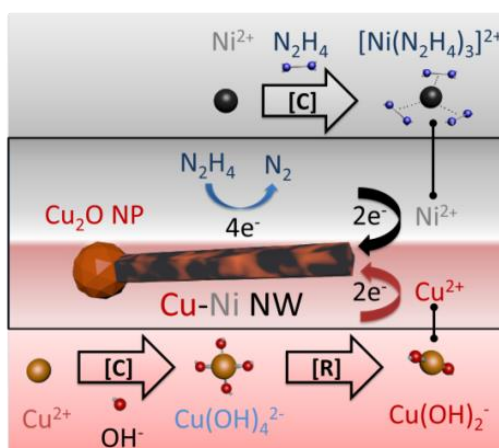
3. Wyniki i dyskusja

3.1. Recykl metali poprzez transformację odpadów przemysłowych w nanodrutu Cu-Ni.

Podczas mojego stażu naukowego w Aalto University w Finlandii, wraz z naukowcami z wydziału Inżynierii Chemicznej i Metalurgii, badałem syntezę nanodrutów nieszlachetnych z odpadów przemysłowych [P2]. Zważywszy na rosnące objętości, skomplikowane i toksyczne mieszaniny odpadów to krytyczne zagadnienie, które okazało się idealnym źródłem jonów metali, które mogą zostać wyodrębnione i przekształcone w użyteczne materiały. Schemat syntezy został przedstawiony na Obrazie 4, a mechanizm wzrostu nanodrutów na Rys. 5.



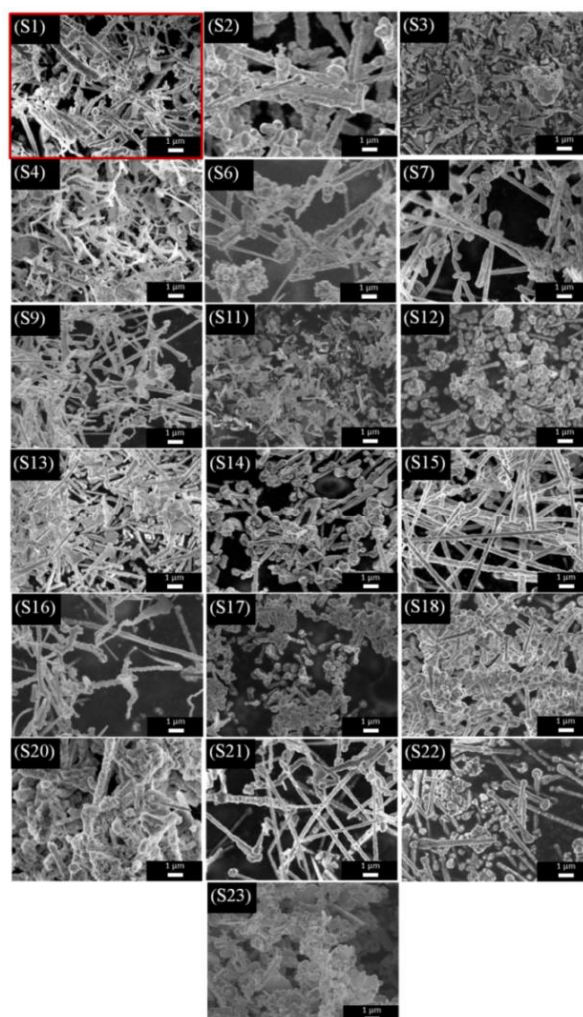
Rys. 4. Schemat syntezy nanodrutów Cu-Ni. Reprodukacja za zgodą ⁶. Prawa autorskie (2020) Springer Nature.



Rys. 5. Schemat mechanizmu wzrostu nanodrutów CuNi.

[C] kompleksowanie, [R] redukcja. Reprodukacja za zgodą ⁶. Prawa autorskie (2020) Springer Nature.

Po zoptymalizowaniu syntezy, otrzymałem różnorodne nanostruktury, co pozwoliło na odkrycie kluczowych parametrów wpływających na poprawny wzrost NWs (Rys. 6). Stężenie prekursora jest bardzo istotne, gdyż nadmiar jonów metali prowadzi do niepożądanego wzrostu radialnego i otrzymania sferycznych nanocząstek. Długość nanodrutów zależy od szybkości redukcji. Kolejnym istotnym parametrem jest substancja kierująca anizotropowy wzrost, która przy nadmiarze może prowadzić do pełnego kapsułkowania nanodrutów i zahamowania wzrostu. Ostatnim czynnikiem jest wydłużony czas reakcji niezbędny do uzyskania zadowalającej konwersji. Podsumowując, byłem w stanie osiągnąć obiecujące rezultaty, stosując prostą chemiczną redukcję jonów metali w kontrolowanych warunkach, których efektem była przemiana odpadów przemysłowych w nanostruktury.



Rys. 6. Zdjęcia SEM uzyskanych nanomateriałów. Reprodukacja za zgodą ⁶. Prawa autorskie (2020) Springer Nature.

3.2. PdNPs/NiNWs jako platforma katalityczna do sprzęgania pochodnych anizolu w reakcji Suzuki.

Szybki rozwój platform katalitycznych do reakcji sprzęgania jest konieczny, gdyż udział tych reakcji w ścieżkach syntetycznych chemikaliów jest znaczący, w szczególności w kwestii farmaceutyków. Reakcja Suzuki-Miyaura jest kluczowa, ze względu na stosowane substraty boroorganiczne i halogenki, które to są łatwo dostępne i praktyczne w użyciu. Utworzyłem nanodrutki niklowe, udekorowane nanocząstkami palladu, które ukazały obiecujące rezultaty w katalizie sprzęgania Suzuki [P3]. Metaliczne nanodrutki, stanowiące magnetyczny nośnik, zostały przygotowane za pomocą chemicznej redukcji prekursora hydrazyną. Samoorganizację atomów niklu spotęgowało zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego, co zintensyfikowało anizotropowy wzrost poprzez układanie atomów wzdłuż linii pola. Nanocząstki palladu zostały osadzone na powierzchni nanodrutków przy użyciu metody sonochemicznej. Wyniki katalityczne zostały przedstawione w Tabeli 1.

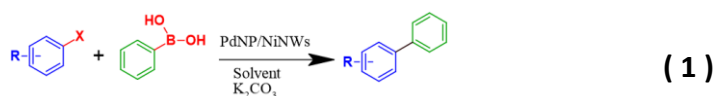
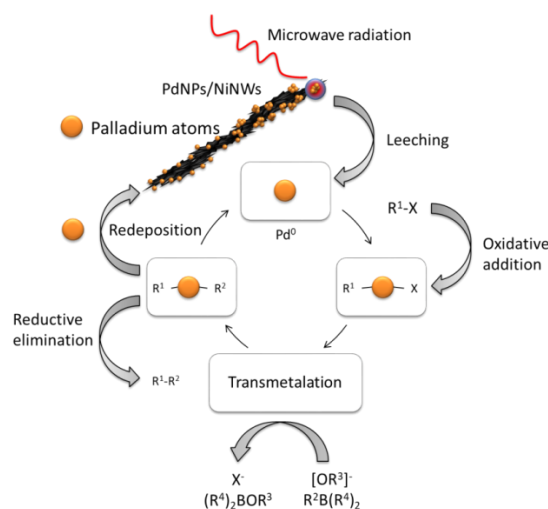


Tabela 1. Sprzęganie Suzuki kwasu fenyloboronowego i różnych pochodnych halogenowych (Reakcja 1), w obecności mikrofal. Reprodukacja i modyfikacja za zgodą ⁷. Prawa autorskie (2023) Elsevier.

R	X	K ₂ CO ₃ [mmol]	Temp. [°C]	Time [min]	Isolated Yield [%]	TOF [min ⁻¹]
4-OMe	Br	2	70	15	48%	49.88
4-OMe	Br	1	70	15	77%	80.02
4-OMe	Br	1	90	15	95%	98.73
4-OMe	Br	1	110	15	87%	90.41
3-OMe	Br	2	70	15	96%	99.76
3-OMe	Br	1	70	15	76%	78.98
3-OMe	Br	2	90	15	100%	103.92
3-OMe	Br	2	110	15	85%	88.33
4-Me	Br	2	70	15	27%	28.06
4-Me	Br	1	70	15	18%	18.71
4-Me	Br	2	90	15	40%	41.57
4-Me	Br	2	110	15	70%	72.75
4-MeO	Br	2	70	15	0%	0.00
4-OH	Br	2	70	15	0%	0.00
4-NO ₂	Br	2	70	15	0%	0.00
4-OMe	I	2	70	15	97%	100.80
4-OMe	I	1	70	15	36%	37.41
4-OMe	I	2	90	15	79%	82.10
4-OMe	I	2	110	15	85%	88.33
4-COOMe	I	2	70	15	0%	0.00

Parametry reakcji: 0.75 mmol kwasu fenyloboronowego, 0.5 mmol of halogenopochodnej, 2 mL EtOH, 2 mL H₂O, 10 mg nanokatalizatora (0.34% Pd/NiNWs).

Początkowe reakcje w warunkach konwencjonalnych były prowadzone w mieszaninie DMF/woda, jednakże zastosowanie etanolu znacząco poprawiło wydajność syntezy 4-metoksybifenylu. Zmiana rozpuszczalnika zmniejszyła również toksyczność a jego niższa temperatura wrzenia pozwoliła na łatwiejsze pozbycie się go po reakcji. Poprawa wyników była jednak ograniczona przez niskie wartości TOF sięgające jedynie 1 min^{-1} . By temu przeciwdziałać, zastosowano reaktor mikrofalowy, co skróciło czas reakcji z 24 godzin do zaledwie 15 minut i znacząco poprawiło TOF. Badanie wpływu parametrów zaowocowało wzrostem wydajności pochodnych anizolu i toluenu ponad 80% i 70% (Tabela 1). Inne ugrupowania takie jak nitrowe, hydroksylowe, estrowe, czy karbonylowe, dały negatywne rezultaty. W związku z tym można stwierdzić, że przygotowany układ katalityczny PdNPs/NiNWs wykazuje dużą selektywność wobec halogenopochodnych anizolu i toluenu. Promieniowanie mikrofalowe odgrywa znaczącą rolę w cyklu katalitycznym badanego nanokompozytu, gdyż zlikwidowało gradient temperatury wewnątrz mieszaniny. W rezultacie kinetyka reakcji została poprawiona, a tym samym szybkość reakcji. Mechanizm reakcji przebiegał zgodnie z klasycznym cyklem katalitycznym sprzężenia Suzuki (Rys. 7).



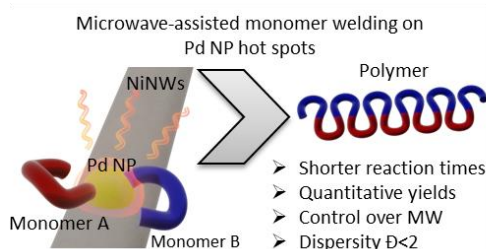
Rys. 7. Proponowany mechanizm sprzężenia Suzuki katalizowany PdNPs/NiNws. Reprodukacja za zgodą ⁷. Prawa autorskie (2023) Elsevier.

Badania te pokazały istotę nanomateriałów podczas rozwoju nowoczesnych katalizatorów do zaawansowanych przemian chemicznych. Ich godne uwagi właściwości katalityczne, promowane przez dobrze rozwiniętą powierzchnię oraz

efekty kwantowe, można dodatkowo wzmocnić za pomocą efektów synergistycznych, poprzez komponowanie różnych nanomateriałów w wysoko wydajne platformy katalityczne.

3.3. Nanokatalityczne podejście do syntezy pochodnych polifluorenu poprzez zastosowanie promieniowania mikrofalowego i katalizatora PdNPs/NiNWs

Ta praca [P4] jest rozwinięciem poprzedniego wątku związanego ze sprzężaniem Suzuki, którego to obiecujące rezultaty zachęciły mnie do dalszych badań nad szerszym gronem związków. Polimery o układach sprzężonych to substancje o bogatym zbiorze struktur chemicznych. Posiadają interesującą zdolność ekstrakcji konkretnych chiralności nanorurek węglowych z roztworu poprzez ich selektywne oplatanie. Ekstrakcja tymi polimerami (CPE – conjugated polymer extraction) zyskała miano ciekawej alternatywy w porównaniu do innych metod oczyszczania nanorurek węglowych. Jednakże, ich synteza boryka się z optymalizacją i kontrolą masy cząsteczkowej. Niehomogeniczne polimery, różniące się parametrami między kolejnymi partiami produkcji, wpływają negatywnie na separację nanorurek⁸. Z tego powodu, poprawa ścieżek syntetycznych jest kluczowa. Zastosowałem PdNPs/NiNWs jako nanotechnologiczne rozwiązanie problemów polikondensacji Suzuki (Rys. 8). Katalizator został przygotowany w podobny sposób jak w poprzednio prezentowanej pracy.



Rys. 8. Abstrakt graficzny prezentujący główne aspekty pracy [P4]. Reprodukacja za zgodą⁹. Prawa autorskie (2024) Scientific Reports.

W celu zbadania właściwości katalitycznych wybrałem polimer na bazie fluorenu, a dokładnie poli(9,9-dioctylofluorenylo-2,7-diyl) (PFO) (Reakcja 2). Dodatkowo

zastosowałem ogrzewanie mikrofalami, by skrócić czas reakcji. Podczas tych badań przeprowadziłem szczegółową analizę wpływu dostarczanej energii do układu, stosując dwa odmienne tryby pracy reaktora. Tryb standardowy (SM) osiąga zadaną temperaturę poprzez ciągłe dostosowywanie mocy mikrofal. Po jej osiągnięciu, utrzymuje ją w granicach 1°C buforu. Drugi typ zwany syntezą w fazie stałej (SPS) polega na dostarczaniu stałej mocy, by utrzymać zadany zakres temperatur. Lista przeprowadzonych eksperymentów znajduje się w Tabeli 3.

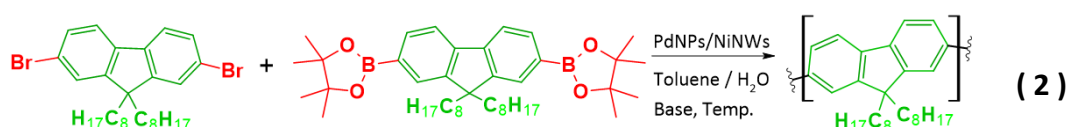


Tabela 3. Synteza PFO za pomocą polikondensacji Suzuki w reaktorze mikrofalowym. Reprodukacja za zgodą⁹. Prawa autorskie (2024) Scientific Reports.

No.	Mode	Power [W]	Base/Conc.	T [°C]	Yield [%]	TOF [h ⁻¹]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	Đ
1	SM	0-200	Na ₂ CO ₃ /1M	80	0	-	-	-	-
2	SM	0-200	Na ₂ CO ₃ /1M	110	62	1793	1.88	3.06	1.63
3	SM	0-200	Na ₂ CO ₃ /1M	130	57	1648	8.08	11.31	1.40
4	SM	0-200	K ₂ CO ₃ /1M	80	34	983	3.14	3.99	1.27
5	SM	0-200	K ₂ CO ₃ /1M	110	69	1995	5.25	8.45	1.61
6	SM	0-200	K ₂ CO ₃ /1M	130	75	2168	4.56	6.61	1.45
7	SPS	80	Na ₂ CO ₃ /1M	75-80	0	-	-	-	-
8	SPS	80	Na ₂ CO ₃ /1M	105-110	82	2371	8.32	16.31	1.96
9	SPS	80	Na ₂ CO ₃ /1M	125-130	41	1185	4.95	6.68	1.35
10	SPS	80	K ₂ CO ₃ /1M	75-80	51	1475	3.45	4.59	1.33
11	SPS	80	K ₂ CO ₃ /1M	105-110	69	1995	6.61	11.90	1.80
12	SPS	80	K ₂ CO ₃ /1M	125-130	60	1735	6.19	8.66	1.40
13	SPS	100	Na ₂ CO ₃ /1M	105-110	88	2544	14.32	25.99	1.82
14	SPS	120	Na ₂ CO ₃ /1M	105-110	78	2255	8.37	12.67	1.51

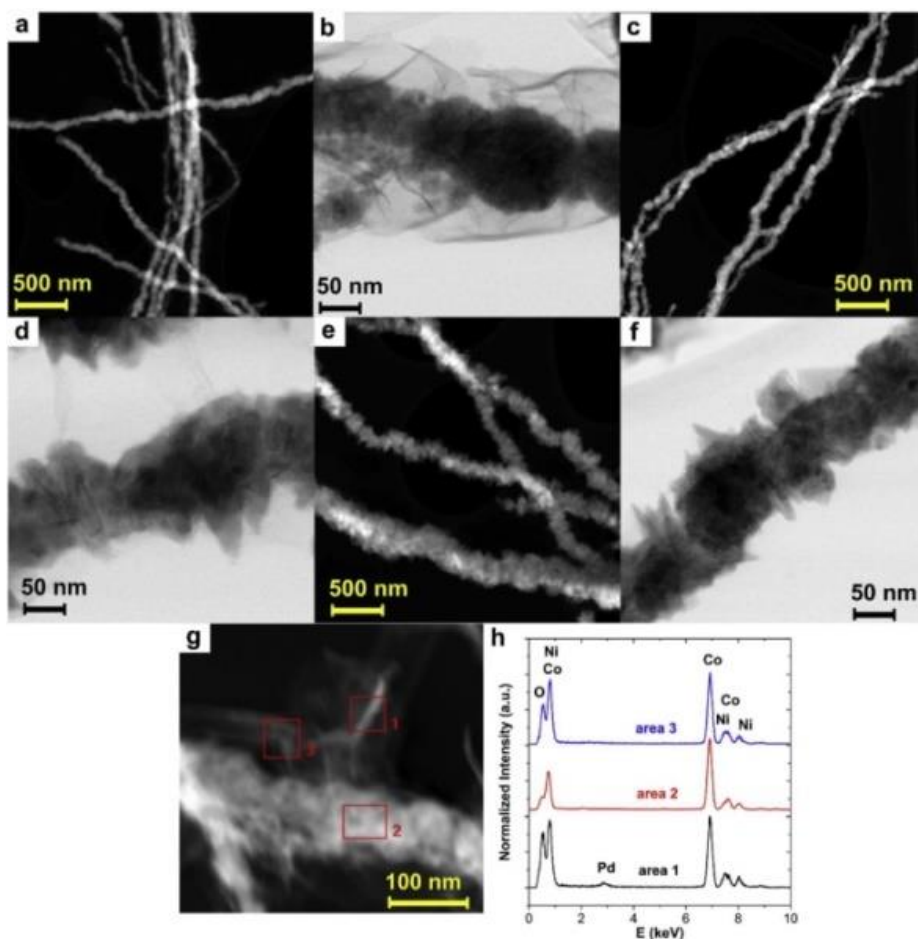
Warunki reakcji: 0,12 mmol dibromku arylu, 0,12 mmol diestru boronowego, 2 mL roztworu zasady, 2 mL toluenu 1 kropla Alliquat 336, 10 mg katalizatora PdNPs/NiNWs. Reakcje były prowadzone przez 1 godzinę. Stopień polimeryzacji został określony poprzez podzielenie M_n przez masę monomeru (0,388 kg/mol).

W obu zastosowanych trybach, czas reakcji został skrócony z 3 dni konwencjonalnego ogrzewania do jednej godziny w reaktorze mikrofalowym. W większości eksperymentów wydajność polimeryzacji przekraczała 60%. Dzięki optymalizacji odpowiednich parametrów takich jak temperatura, metoda ogrzewania, czy zasada, zaobserwowałem korelację pomiędzy masą cząsteczkową, a wydajnością. Te badania

pokazały jak rozwój nowych systemów katalitycznych może poprawić syntezę polimerów skoniugowanych. Wysokie wydajności potwierdziły dobrą aktywność prezentowanego katalizatora. Szeroka gama otrzymanych mas cząsteczkowych sugeruje możliwość optymalizacji, co może prowadzić do bardziej kontrolowanej polikondensacji. Warty uwagi jest fakt, iż jest to pierwsza próba zastosowania tego typu nanokatalizatora w tej reakcji. Oprócz badań katalitycznych, otrzymane polimery posłużyły do selektywnej ekstrakcji nanorurek węglowych i wzbogaceniu dyspersji o chiralność (7,5).

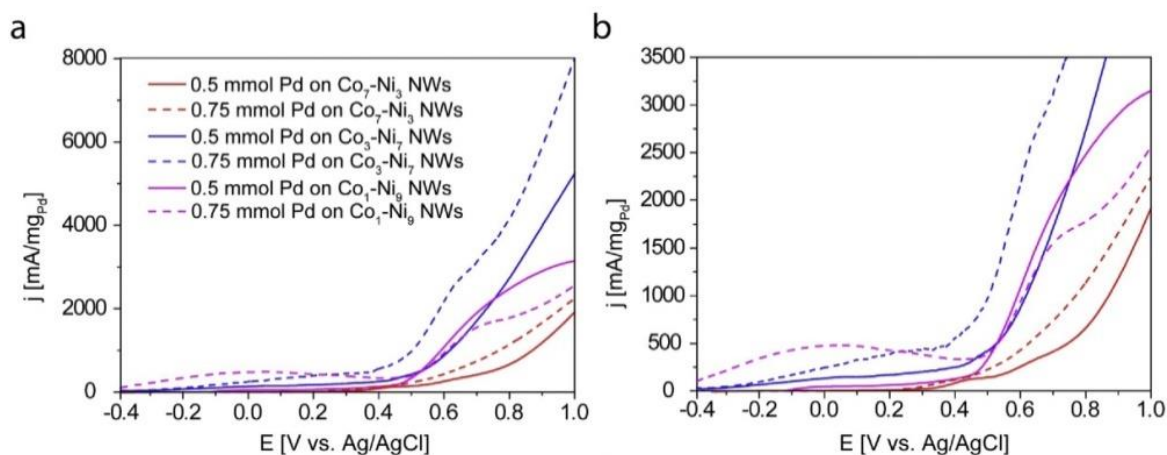
3.4. Pd/Co-NiNWs jako rozwiązanie katalityczne dla ogniw paliwowych zasilanych etanolem

Ostatnia prezentowana praca [P5] niniejszego ciągu monotematycznego jest powiązana z elektrokatalizą. Odnawialne źródła energii są częstym tematem wielu badań naukowych, głównie za sprawą niekończącego się wzrostu popytu na elektryczność, napędzanego przez rozwój ludzkości. Bezpośrednie pozyskiwanie energii elektrycznej z zmagazynowanych źródeł jest osiągalne za pomocą ogniw paliwowych. W ostatnim czasie ten temat stał się niezwykle istotny ze względu na regulacje ekologiczne dotyczące eksploatacji paliw kopalnych. Elektrotlenianie alkoholu jest uważane za ważne alternatywne źródło energii elektrycznej dla małych urządzeń i w przemyśle samochodowym. W toku doktoratu brałem udział w badaniach nad nanodrutami kobaltowo-niklowymi dekorowanymi nanocząstkami palladu, które ujawniły obiecujące właściwości przy elektrotlenianiu etanolu. Podczas syntezy uzyskałem nanostruktury o różnych stosunkach metali. Zdjęcia STEM (Rys. 9) pokazały, że przy wyższym stężeniu Co nanodrutę tworzą anizotropową strukturę przypominającą koraliki, podczas gdy przewaga niklu przy syntezie prowadzi do utworzenia kolczastych nanodrutów. Te cechy miały kluczowe znaczenie dla powierzchni nanodrutów, tym samym nad kontrolą osadzania nanocząstek palladu.



Rys. 9. Zdjęcia STEM (a-g) CoNi NWs; h- widmo EDX wybranej próbki. Reprodukacja i modyfikacja za zgodą ¹⁰. Prawa autorskie (2022) Elsevier.

W celu zbadania właściwości katalitycznych, przeprowadzono elektrooksydację etanolu jako niskotoksycznego i niedrogiego źródła energii. Dodanie etanolu do elektrolitu zostało poprzedzone przedmuchiwaniami cieczy argonem, by pozbyć się rozpuszczonego tlenu. Najmniejszą aktywność katalityczną zanotowano dla $\text{Co}_5\text{-Ni}_5$ i $\text{Co}_9\text{-Ni}_1$. Poprzez pasywację płytkami tlenków, rdzeń nanodrutu został odseparowany od PdO_2 osadzonego na krawędziach struktury, co osłabiło efekt synergistyczny platformy katalitycznej. Z drugiej strony, $\text{Co}_3\text{-Ni}_7$ wykazało najwyższą aktywność masową, ze względu na odpowiedni udział fazy kubicznej $\text{Ni}(\text{Co})$ i wysoce nieuporządkowanej fazy $\text{Co}_{0,75}\text{-Ni}_{0,25}$ (5252 mA/mg_{Pd} dla 0,5 mM prekursora Pd i 8003 mA/mg_{Pd} dla 0,75 mM) (Rys. 10).



Rys. 10. (a) Porównanie voltammogramów cyklicznych elektrokatalizy nanodrutów Co-Ni o różnych stosunkach molowych, dekorowanych nanocząstkami palladu w nasyconym argonie roztworze 1 M NaOH + 0,5 M CH₃CH₂OH, przy szybkości skanowania 20 mV/s; (b) wykres pokazujący powiększenie danych w zakresie 0 – 3500 mA/mg_{Pd}. Reprodukacja i modyfikacja za zgodą¹⁰. Prawa autorskie (2022) Elsevier.

Prezentowana praca ukazała silną korelację pomiędzy morfologią nanonośnika, a krystalizacją metalu szlachetnego na jego powierzchni. Fazy występujące w Co-Ni NWS wpływały na proces dekorowania palladem poprzez preferowanie osadzania utlenionych lub metalicznych form nanocząstek. W rezultacie właściwości katalityczne finalnego nanokompozytu mogą być skrojone na miarę potrzeb wysoce aktywnego i wytrzymałego systemu katalitycznego do specyficznych zastosowań. Uzyskane wyniki ujawniły część mechanizmu, którym kierują się krystalizujące nanocząstki metalu na powierzchni anizotropowego nanomateriału i ukazały nowe możliwości rozwinięcia tematu w przyszłości.

4. Podsumowanie i perspektywy na przyszłość

Niniejsza Rozprawa Doktorska skupiła się na nanotechnologicznym podejściu do katalizy transformacji chemicznych. Jako główny cel zostały obrane zastosowania nanodrutów jako katalizatorów. We wstępie podkreślono główne ścieżki syntetyczne nanostruktur anizotropowych i ich udział w badaniach katalitycznych nad różnymi reakcjami chemicznymi. Literatura pokazała jak nanodrutu wpływają na terażniejszy rozwój katalizy, gdzie wykazują obiecujące rezultaty w wielu dziedzinach takich jak chemia organiczna, elektrokataliza, czy fotokataliza. Jednakże, wciąż wiele kompozycji nanodrutów czeka na poprawną charakteryzację i zastosowania w wymienionych kręgach lub poza nimi.

Na obecnym etapie wiedzy, nanodrutu są głównie wykorzystywane przy tworzeniu urządzeń elektronicznych, podczas gdy inne dziedziny takie jak kataliza są zbadane pod tym kątem w niewystarczający sposób. Prezentowane wyniki długoterminowych badań potwierdzają znaczenie nanodrutów w katalizie i ich właściwości, dowodząc tym samym, że dalsze badania w tym zakresie są wskazane. Kolejne prace związane z prezentowaną tematyką powinny skupić się na poszerzeniu grupy nanodrutów metalicznych i nanocząstek oraz ich bimetalicznych odpowiedników. Dodatkowo, należy zwrócić uwagę na nieszlachetne metale pokroju Ni, Cu i Fe, których powszechność i niska cena są kluczowymi zaletami przy produkcji nanomateriałów. Efekty synergistyczne kompozytów mogą ujawnić ulepszone właściwości katalityczne w omawianych obszarach katalizy. Ponadto, inne zastosowania powinny zostać również sprawdzone, by przyciągnąć większą uwagę naukowców i przedsiębiorców. Dla przykładu procesy w fazie gazowej, czy wspomagane plazmą mogłyby zostać usprawnione dzięki właściwościom katalitycznym takich nanomateriałów. Badania nad katalizą nanodrutami to wciąż wielka niewiadoma w nauce, którą należy traktować z wysokim priorytetem, gdyż takie nanostruktury mają duży potencjał do zrewolucjonizowania tego obszaru badawczego.

Bibliografia

1. National Nanotechnology Initiative (NNI). <https://www.nano.gov/> (Accessed 12.12.2023).
2. Sannicolo, T. *et al.* Metallic Nanowire-Based Transparent Electrodes for Next Generation Flexible Devices: a Review. *Small* **12**, 6052–6075 (2016).
3. Fukata, N., Oshima, T., Tsurui, T., Ito, S. & Murakami, K. Synthesis of silicon nanowires using laser ablation method and their manipulation by electron beam. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6**, 628–632 (2005).
4. Xu, J. *et al.* Large-Scale Synthesis of Long Crystalline Cu_{2-x}Se Nanowire Bundles by Water-Evaporation-Induced Self-Assembly and Their Application in Gas Sensing. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1759–1766 (2009).
5. Willander, M. *et al.* Zinc oxide nanowires: Controlled low temperature growth and some electrochemical and optical nano-devices. *J. Mater. Chem.* **19**, 1006–1018 (2009).
6. Wasiak, T., Hannula, P.-M., Lundström, M. & Janas, D. Transformation of industrial wastewater into copper-nickel nanowire composites: straightforward recycling of heavy metals to obtain products of high added value. *Sci. Rep.* **10**, Article 19190 (2020).
7. Wasiak, T., Łukowiec, D., Waclawek, S., Kubacki, J. & Janas, D. Ni nanowires decorated with Pd nanoparticles as an efficient nanocatalytic system for Suzuki coupling of anisole derivatives. *Nano-Structures & Nano-Objects* **36**, 101052 (2023).
8. Ouyang, J. *et al.* Impact of Conjugated Polymer Characteristics on the Enrichment of Single-Chirality Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Appl. Polym. Mater.* **4**, 6239–6254 (2022).
9. Wasiak, T. *et al.* PdNPs/NiNWs as a welding tool for the synthesis of polyfluorene derivatives by Suzuki polycondensation under microwave radiation. *Sci. Rep.* **14**, 2336 (2024).
10. Łukowiec, D. *et al.* Pd decorated Co–Ni nanowires as a highly efficient catalyst for direct ethanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **47**, 41279–41293 (2022).

Osiągnięcia naukowe

1. Publikacje

- 1.1. T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J. Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach, J. Popiel, A. Smoliński, J. Polanski, *Nano-Ru Supported on Ni Nanowires for Low-Temperature Carbon Dioxide Methanation*, *Cat.* 10 (2020) 513. <https://doi.org/10.3390/catal10050513>
- 1.2. [P2] T. Wasiak, P.-M. Hannula, M. Lundström, D. Janas, *Transformation of industrial wastewater into copper-nickel nanowire composites: straightforward recycling of heavy metals to obtain products of high added value*, *Sci. Rep.* 10 (2020) Article 19190. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76374-x>
- 1.3. [P5] D. Łukowiec, T. Wasiak, D. Janas, E. Drzymała, J. Depciuch, T. Tarnawski, J. Kubacki, S. Waclawek, A. Radoń, *Pd decorated Co–Ni nanowires as a highly efficient catalyst for direct ethanol fuel cells*, *Int. J. Hydrogen Energy* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.177>
- 1.4. [P1] T. Wasiak, D. Janas, *Nanowires as a versatile catalytic platform for facilitating chemical transformations*, *J. Alloys Compd.* 892 (2022) 162158. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162158>
- 1.5. P. Taborowska, T. Wasiak, M. Sahlman, M. Lundström, D. Janas, *Carbon Nanotube-Based Thermoelectric Modules Enhanced by ZnO Nanowires*, *Mater.* 2022, Vol. 15, Page 1924. 15 (2022) 1924. <https://doi.org/10.3390/ma15051924>
- 1.6. [P3] T. Wasiak, D. Łukowiec, S. Waclawek, J. Kubacki, D. Janas, *Ni nanowires decorated with Pd nanoparticles as an efficient nanocatalytic system for Suzuki coupling of anisole derivatives*, *Nano-Structures & Nano-Objects* 36 (2023) 101052. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.101052>
- 1.7. [P4] T. Wasiak, D. Just, A. Dzieńia, D. Łukowiec, S. Waclawek, A. Mielańczyk, S. Kodan, A. Bansal, R. Chandra, D. Janas, *PdNPs/NiNWs as a welding tool for the synthesis of polyfluorene derivatives by Suzuki polycondensation under microwave radiation*, *Sci. Rep.* 14 (2024) 2336. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52795-w>

2. Projekty

04.2018 – 12.2021

Wykonwca w projekcie badawczym *“Nanohybr1Ds: Hybrids composed of carbon nanotubes and metallic nanowires for harvesting energy from waste heat”* (LIDER/0001/L8/16/NCBR/2017), LIDER 9, Kierownik projektu: dr hab. inż. Dawid Janas prof PŚ, źródło finansowania: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju; kwota: 1 199 995 zł.

3. Zgłoszenia patentowe

T. Wasiak, D. Janas, Sposób wytwarzania hybrydowych materiałów oraz nanomateriałów węglowych, nr zgłoszenia: P.435987 (data zgłoszenia: 16.11.2020)

4. Staże

4.1. 05.08 – 30.08.2019: Aalto University, Espoo (Finlandia)

4.2. 11.03 – 08.04.2023: Indian Institute of Technology, Roorkee (Indie)

5. Konferencje

5.1. InterNanoPoland, Katowice, Polska, 14-15.04.2021, Poster: *Copper-nickel nanocomposites originating from industrial wastes as a modern approach in recycling*, T. Wasiak, P-M. Hannula, M. Lundström, D. Janas

5.2. International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials NT21, Houston, USA, 6-11.06.2021, Poster: *Complex industrial waste solutions as an alternative source of metal ions for copper-nickel nanocomposites*, T. Wasiak, P-M. Hannula, M. Lundström, D. Janas

5.3. IEEE NAP, Bratysława, Słowacja, 10-15.09.2023, Poster: *Nickel nanowires decorated with palladium nanoparticles as powerful catalysts facilitating synthesis of polyfluorene derivatives by Suzuki polycondensation*, T. Wasiak, D. Just, A. Dzienia, D. Łukowiec, S. Waclawek, A. Mielańczyk, D. Janas