

Prof. dr hab. Barbara Grzybowska-Świerkosz
em. profesor Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN
im. Jerzego Habera w Krakowie

Recenzja pracy doktorskiej p. mgr Joanny Wiśniewskiej:

„Katalizatory platynowo-srebrne na nośnikach krzemionkowych i metalokrzemionkowych—preparatyka, charakterystyka i zastosowanie w reakcjach utleniania”

Układy bimetaliczne zdyspergowane na nośnikach są od wielu lat przedmiotem dużego zainteresowania zarówno w katalizie stosowanej jak i nauce o katalizie. Wynika to z ich powszechnego zastosowania jako katalizatorów wielu procesów chemicznych, związanych przede wszystkim z przeróbką produktów naftowych, ochroną środowiska (usuwaniem zanieczyszczeń ze spalin samochodowych) oraz syntezą cennych chemikaliów. Badania podstawowe w tej dziedzinie zmierzają natomiast do wyjaśnienia mechanizmu oddziaływania obu składników metalicznych między sobą, wpływu nośnika na dyspersję i formę fazy metalicznej.

Składnikiem większości tych układów jest platyna w połączeniu z metalami takimi jak Re czy Pd, a ostatnio także Au. Stosunkowo niewiele prac poświęcono jak dotąd dodatkowi srebra do takich układów.

Układy metaliczne i bimetaliczne są mniej stosowane i mniej badane w procesach selektywnego utleniania: dla tych procesów dominującymi katalizatorami są mieszane układy tlenków metali przejściowych, działające efektywnie w temperaturach powyżej 650 K. Jedynym wyjątkiem są katalizatory na osnowie Ag (faza aktywna Ag_2O , AgO_x), stosowane w wysoko-tonażowym procesie utleniania etenu do tlenku etenu, a także, choć w mniejszym

stopniu, w procesie utleniania metanolu do formaldehydu czy mrówczanu metylu, cennych produktów, o szerokim zastosowaniu w praktyce. Obok aspektu praktycznego utlenianie metanolu jest cenną reakcją modelową, pozwalającą na określenie czynników i centrów aktywnych decydujących o selektywności, bardzo istotnym parametrze w reakcjach selektywnego utlenienia. Atrakcyjność i zainteresowanie układami metalicznymi i bimetalicznymi w reakcjach utlenienia wynika także a faktu, że zachodzą one w niższych temperaturach w porównaniu z katalizatorami tlenkowymi, a zatem wymagają mniejszych nakładów energii, Układy bimetaliczne zawierające srebro są w reakcjach utlenienia stosunkowo mało badane.

W świetle powyższych faktów, wybór tematu pracy p. mgr Wiśniewskiej, obiektów badań jak i reakcji : utleniania metanolu i propenu, uważam za wysoce uzasadniony.

Zakres badań w przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej obejmował syntezę katalizatorów PtAg na szeregu starannie dobranych nośnikach, wszechstronną charakterystykę przy użyciu wielu metod fizykochemicznych, prowadzoną dla świeżych katalizatorów i niekiedy w czasie reakcji, oraz testy katalityczne w reakcji utleniania metanolu i propenu. Tak szeroki zakres badań, niezbyt częsty w pracach dotyczących katalizy, zapewnia kompleksowe podejście do problemu i dostarcza bogatych danych do dyskusji.

Synteze układów prowadzono na różnych nośnikach krzemionkowych, traktowanych wstępnie związkami organosilanowymi (2 różne związki), by umożliwić zakotwiczenie na ich powierzchni prekursorów fazy metalicznej. Stosowane nośniki to amorficzna, komercyjna krzemionka, oraz mezoporowate pianki MCF, w niektórych przypadkach z domieszkami jonów Nb i Ta. Układy krzemionki, lub glinokrzemianów z domieszkami tych metali (związki metalokrzemianowe) to „*specialité de la maison*” Zakładu prof. Ziółek: w licznych badaniach tej grupy badawczej pokazano, że układy te są katalizatorami różnorodnych reakcji chemicznych, bądź, ostatecznie, próbowano je zastosować w kilku przypadkach jako nośniki aktywnej fazy metalicznej.

Użycie w recenzowanej pracy po raz pierwszy układów krzemionkowych zawierających Nb lub Ta jako nośników faz metalicznych PtAg, jest niewątpliwie nowością.

Fazę metaliczną wprowadzano na powierzchnię silanizowanego nośnika w różny sposób: równocześnie prekursory obu metali w mieszaninie, lub kolejno (*step-by-step*) prekursory pojedynczych metali. Parametrem zmiennym był stosunek obu metali Pt/Ag, rodzaj związku organosilanowego, przygotowano też dla porównania katalizatory monometaliczne zawierające jedynie Ag lub Pt.

Określono szereg właściwości fizykochemicznych otrzymanych układów, stosując zarówno techniki konwencjonalne jak i nowoczesne, zaawansowane metody badania objętości i powierzchni ciał stałych : zawartość metali (przy użyciu technik ICP-OES i fluorescencji rentgenowskiej XRF), skład fazowy i strukturę fazy metalicznej (XRD, XAS)), dyspersję fazy metalicznej (TEM, XRD, sorpcja CO monitorowana przy użyciu FTIR, EPR), skład i stopień utlenienia składników układów, przejścia elektronowe na powierzchni (XPS), i objętości (UV-Vis) katalitycznych. **Właściwości katalityczne** w reakcji utleniania metanolu i propenu badano w reaktorze przepływowym ze stałym złożem, analizując produkty metodą GC, a także przy pomocy **unikalnej techniki „operando” z analizą FTIR-MS.**

Na podkreślenie zasługuje staranny dobór zaawansowanych metod charakterystyki, uwzględniający specyfikę układów PtAg/Nb/nośnik i możliwości poszczególnych metod w tym przypadku. Ciekawe i rzadkie w badaniach układów nano jest zastosowanie kilku komplementarnych metod oceny dyspersji fazy metalicznej. Z kolei technika *operando*, pozwalająca na śledzenie stanu powierzchni i grup funkcyjnych zaadsorbowanych cząsteczek w czasie reakcji katalitycznej, jest nowoczesną, unikalną techniką.

Praca doktorska p. Joanny Wiśniewskiej składa się z 4 publikacji w języku angielskim, oraz opracowania w języku polskim. Publikacje zamieszczone są w prestiżowych czasopismach międzynarodowych z dziedziny katalizy: Applied Catalysis A, Journal of Catalysis, oraz Royal Society of Chemistry Advances i PCCP (Physical Chemistry, Chemical Physics, wyd. Royal Soc. of Chemistry) P. Wiśniewska jest pierwszym autorem tych publikacji, wykonała (wg jej oświadczenia) syntezy katalizatorów i większość pomiarów sama, w swojej uczelni macierzystej w Poznaniu. Część badań, na unikalnej, niedostępnej w Polsce aparaturze, Autorka wykonała : a) w Laboratoire Catalyse et Spectrochimie ENSICAEN Uniwersytetu Dolnej Normandii w Caen, z którym to grupa prof. Ziółek prowadzi od szeregu lat owocną współpracę : badania dotyczyły adsorpcji cząsteczek sond analizowanej technika FTIR *in situ*, oraz reakcji utleniania metanolu przy pomocy unikalnej techniki *operando* z analizą FTIR MS., b) na Wydziale Chemii National Tsing Hua

University w Hsinchu na Tajwanie (utlenianie propenu) i w National Synchrotron Radiation Center, także Hsinchu, Tajwan (pomiar analizy spektroskopowej absorpcji promieniowania X (XAS). Oprócz tego p. Wiśniewska opracowała wyniki pomiarów i uczestniczyła w napisaniu publikacji.

Opracowanie w języku polskim (55 stron, 127 odnośników literaturowych) ma układ konwencjonalnej pracy doktorskiej: krótki (9 stron) wstęp podaje podstawowe wiadomości oparte na danych literaturowych, dotyczące stosowanych nośników, układów bimetalicznych i reakcji utleniania metanolu i propenu. **Część ta pokazuje dobrą wiedzę Autorki w zakresie badanej tematyki i umiejętność syntezy licznych danych literaturowych, włączywszy te z ostatnich lat, do roku 2016.**

Cel pracy i hipotezy badawcze są jasno sformułowane na str. 24 opracowania: p. mgr Wiśniewska stawia sobie jako cel znalezienie nowych katalizatorów do reakcji utlenienia metanolu i propenu, opartych na układzie bimetalicznym Pt-Ag na nośnikach krzemionkowych i charakterystykę tych katalizatorów.

Kolejne paragrafy polskiego opracowania to część eksperymentalna, w której p. mgr Wiśniewska podaje krótkie omówienie preparatyki i zestawia w Tab. 1 wszystkie otrzymane katalizatory, oraz podaje schematy zestawów do testowania katalizatorów w wybranych przez siebie reakcjach. Przy opisie testów katalitycznych należałoby, moim zdaniem podać bilans węglowy reakcji tj. porównać wartości sumy produktów (z uwzględnieniem współczynników stechiometrycznych) z wielkością konwersji metanolu czy propenu.

Po części eksperymentalnej następuje 15-sto stronicowy paragraf poświęcony omówieniu wyników badań. W paragrafie tym Autorka umiejętnie powołuje się na materiał ilustracyjny (Tabele i Rysunki) zamieszczony w 4-ch dołączonych publikacjach, podaje także oryginalne schematy ilustrujące zjawiska zachodzące przy syntezie katalizatorów jak i ich działaniu. Całość kończy podsumowanie i wnioski oraz spis literatury. Na początku podano streszczenia pracy w języku polskim i angielskim. **Opracowanie napisane jest prostym, jasnym językiem, dobrą polszczyzną.** Lekturę ułatwia podanie listy akronimów odnoszących się do stosowanych technik .

W wyniku swoich badań p. mgr Wiśniewska otrzymała szereg oryginalnych wniosków, dobrze udokumentowanych i zinterpretowanych.

Podstawowym i dobrze uzasadnionym wnioskiem jest stwierdzenie zależności dyspersji, sposobu organizacji składników metalicznych i ich stanu elektronowego od parametrów preparatyki katalizatora: rodzaju nośnika, składu (stosunku Pt/Ag), rodzaju związku silanowego, sposobu wprowadzenia fazy metalicznej na nośnik, oraz od sposobu aktywacji katalizatorów. Na podkreślenie zasługuje otrzymanie pełnej charakterystyki układów Pt-Ag/nośnik krzemionkowy, która ma charakter ogólny i może być użyteczna w przyszłości w badaniach innych reakcji po za tymi wchodzącymi w zakres pracy.

Wyniki testów katalitycznych w reakcjach utleniania metanolu i propenu skonfrontowane z bogatymi wynikami charakterystyki katalizatorów, pozwoliły na stwierdzenie korelacji między właściwościami katalitycznymi (aktywnością i selektywnością) a właściwościami katalizatora (składem fazowym, dyspersją fazy metalicznej, strukturą cząstek bimetalicznych, stopniem utlenienia i ogólnie stanem elektronowym metali). Dyskusja tych korelacji, oparta na dobrej znajomości Autorki problemów katalizy na metalach i bimetalach oraz katalitycznego utleniania, dała Jej podstawy do zaproponowania centrów aktywnych odpowiedzialnych za różne kierunki reakcji utleniania metanolu.

Najbardziej istotnym wynikiem pracy, moim zdaniem, jest stwierdzenie oddziaływań w układzie Pt-Ag, prowadzących do zwiększenia aktywności i selektywności w reakcjach parcjalnego utleniania metanolu. Z pośród kilku znalezionych struktur bimetalicznych szczególnie interesującym wydaje się stop mieszany PtAg wykazujący wysoką aktywność i selektywność do mrówczanu metylu: określono optymalne warunki jego powstawania, i stabilność.

W pracy znaleziono obiecujące katalizatory do syntezy mrówczanu metylu z metanolu, zawierające stop PtAg: selektywność do mrówczanu dochodziła do 80% przy 100% konwersji, przy braku innych produktów parcjalnego utleniania.

Badane katalizatory wykazywały niską aktywność w reakcji utleniania propenu, na podkreślenie zasługuje natomiast zwiększenie selektywności do akroleiny dla układów bimetalicznych.

Na podkreślenie zasługują także wyniki otrzymano dla układów zawierających metalokrzemiany niobu jako nośniki: wskazują one na wpływ Nb na dyspersję fazy metalicznej i

stabilność katalizatorów, pokazując oddziaływania między Ag i Nb, prowadzące do redukcji Nb i utleniania Ag.

Lektura pracy p. mgr Wiśniewskiej inspiruje do dalszych badań i dyskusji nad mechanizmem działania katalizatorów Pt-Ag/nośnik krzemionkowy w reakcjach utleniania

Sugerowane przez Autorkę dalsze badania stabilności katalizatorów w warunkach reakcji wydają mi się logiczne i uzasadnione. Interesujące stwierdzenia o obecności w układzie pary redoksowej Ag^+/Ag^0 i niezbędności obecności formy kationowej dla zachodzenia selektywnego utlenienia metanolu, zachęcają do kontynuowania tego wątku, w szczególności roli klasterów $(AgO)_x$ w aktywacji cząsteczki organicznej. Powstawanie akroleiny w reakcji utleniania propenu w obecności srebra, sugeruje mechanizm allilowy, taki jak dla mieszanych tlenków metali przejściowych, a więc aktywację wiązania C-H na centrach typu M-O. Innych analogii między tymi ostatnimi układami a katalizatorami bimetalicznymi badanymi przez Autorkę, można się doszukiwać w postulowanym przez p. Wiśniewską modelu adsorpcji tlenu na zredukowanych centrach srebrowych (reutlenianie katalizatora). W tym kontekście wydawało by się interesującym zbadanie zachowania katalizatorów także i po aktywacji w środowisku utleniającym (powietrze).

Dla pogłębienia wiedzy o mechanizmie reakcji na badanych katalizatorach wskazane byłyby też w przyszłości badania reakcji przy różnych stopniach konwersji metanolu. Selektywne utlenianie metanolu ma charakter reakcji równoległo-następczej, w której mrówczan metylu tworzy się najprawdopodobniej w drugim etapie z formaldehydu (sygnalizuje to w kilku miejscach sama Autorka), a CO_2 (w wysokich temperaturach) z całkowitego spalania wszystkich produktów pośrednich reakcji. W przypadku reakcji tego typu zalecane i często stosowane jest porównywanie selektywności dla tej samej, niewysokiej wartości konwersji (izokonwersji), przy stałej temperaturze reakcji. Jest to oczywiście bardzo czasochłonne i żmudne, ale dostarcza cennych informacji na temat mechanizmu reakcji.

Wartości konwersji w testach opisanych w pracy wahały się znacznie dla różnych katalizatorów i w kilku przypadkach dochodziły do 100%. Przy konwersjach tego rzędu zwiększanie np. temperatury nie może oczywiście prowadzić do dalszej zmiany, i zachodzi obawa, że z metanolem reaguje tylko część złoża w reaktorze.. Może to rzutować na obliczenia TOF, których wartości mogą być w tym przypadku zaniżone.

Selektywność do różnych produktów w reakcji metanolu w większości przypadków zgodna była z naszą wiedzą o reakcjach utleniania: całkowite spalanie w niskich temperaturach zachodziło, jak trafnie opisała p. Wiśniewska na centrach platynowych i z udziałem tlenu cząsteczkowego, selektywne utlenianie wg. mechanizmu następczego i prawdopodobnie z udziałem tlenu atomowego. Wśród wyników istnieją jednakże także dość liczne, które wymagają dodatkowego rozważenia. Na rys.10 dla katalizatora PtAg/NbMCF-A selektywność do formaldehydu (produktu pierwotnego) w temp.573 K jest nieoczekiwanie wysoka (50%) przy prawie 100% konwersji, podczas gdy w 523 K przy nieco niższej konwersji (87 %), dominuje produkt wtórny (mrówczan metylu), a aldehydu jest znacznie mniej (12%). Sugeruje to inny mechanizm od następczego.

Interesującym jest pojawianie się dużych ilości metylalu (selektywność >50%) przy średnich konwersjach jedynie w przypadku katalizatora zawierającego Ta w nośniku (Rys.9, praca 2). Równie intrygującym jest pojawienie się etenu jako jedyne produktu utleniania metanolu dla niektórych katalizatorów (rys.5, praca 1, Appl.Catal. A). Czy Autorka ma jakąś hipotezę dotyczącą mechanizmu jego powstawania?

Jak widać z ostatnich uwag, dotyczących selektywności, badane katalizatory prowadzą reakcje utleniania wg, różnych, bardzo złożonych mechanizmów, które warte są dalszych badań.

Powyższe uwagi mają jedynie charakter dyskusyjny, nie rzutują na podane w pracy wnioski i nie wpływają na moją opinię o pracy p .mgr Wiśniewskiej, którą oceniam bardzo wysoko.

Reasumując, stwierdzam, że przedstawione w rozprawie cenne wyniki i wnioski pozwoliły na: a) wszechstronną charakterystykę układów, PtAg/nośnik krzemionkowy, która umożliwia racjonalny dobór katalizatorów nie tylko dla badanych reakcji, ale i innych procesów utleniania: określono warunki preparatyki, pozwalające na otrzymanie katalizatorów o kontrolowanych, pożądanym właściwościach, b) wytypowanie nowych, obiecujących układów katalitycznych do reakcji utleniania metanolu do mrówczanu metylu w stosunkowo niskich temperaturach i z wysoką selektywnością, c) zainspirowanie i wytyczenie kierunków przyszłych badań w tym zakresie.

Wnoszę zatem o dopuszczenie p. mgr Joanny Wiśniewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

W świetle powyższej reasumpcji składam równocześnie wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej p. Wisniewskiej: wyróżnia ją wśród innych prac, dotyczących katalizy heterogenicznej, niezwykle bogaty zakres badań i wartość otrzymanych wniosków dla katalizy na bimetalach.

Kraków, 9 maja 2017

Barbara Grzybowska-Świerkosz

Prof. dr hab. Barbara Grzybowska- Świerkosz