



UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

WYDZIAŁ CHEMII

30-060 KRAKÓW, UL. GRONOSTAJOWA 2
TEL. (48-12) 686-27-70 FAX (48-12) 634-05-15

Recenzja pracy doktorskiej pt.:

”Synteza i właściwości niklowych i irydowych katalizatorów uwodornienia
na nośnikach krzemionkowych”

autorstwa mgr Moniki Kot

wykonanej pod kierunkiem

dr. hab. Michała Zielińskiego, prof. UAM (promotor) oraz

dr hab. Ewy Janiszewskiej, prof. UAM (promotor pomocniczy)

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została zrealizowana w Zakładzie Technologii Chemicznej UAM a jej tematyka wpisuje się w systematyczne badania aktywności katalizatorów krzemionkowych prowadzone w Zakładzie i stanowi ich rozszerzenie. W szczególności przedmiotem badań jest synteza, charakterystyka i aktywność katalizatorów na bazie materiałów krzemionkowych w reakcji uwodornienia związków aromatycznych. We wcześniejszych badaniach nośnikami były nieuporządkowane krzemionki. Obecna praca traktuje o możliwości zastosowania uporządkowanych materiałów krzemionkowych o strukturach MCM-41 i SBA-15 oraz dodatkowo nieuporządkowanych materiałów MCF (*mesoporous cellular foam*). Głównymi aspektami badań był analiza wpływu: wprowadzenia glinu, wprowadzenia kwasowości typu Lewisa oraz zastosowania różnych prekursorów katalizatorów.

Praca jest klasyczną rozprawą doktorską (nie przewodnikiem po serii publikacji), niemniej jednak prezentowane badania są podstawą pięciu publikacji, których współautorką jest Pani mgr Monika Kot a jej umiejscowienie wśród autorów na pierwszym lub drugim miejscu wskazuje na kluczowy udział w ich powstaniu. Publikacje ukazały się w wysokoindeksowanych czasopismach: *Microporous and Mesoporous Materials* (IF = 5,88), *Catalysis Today* (IF = 6,56) oraz *Materials* (IF = 3,75).

Podstawą chemicznych procesów przeprowadzanych na wielką skalę przez przemysł są katalizatory. Autorka podjęła się próby znalezienia aktywnego katalizatora procesów

uwodornienia węglowodorów, które są istotne w produkcji rozpuszczalników, włókien a także w przemyśle spożywczym. Optymalizacja procesów wielkoskalowych zarówno ze względu na powszechność zapotrzebowania (aspekt społeczny), jak i ze względu na aspekt ekonomiczny jest istotnym tematem badawczym.

Zawartość pracy

Praca składa się w zasadniczych rozdziałach z części literaturowej, po której sformułowany jest cel pracy, części eksperymentalnej, zawierającej informacje o sposobach syntezy oraz o szczegółach dotyczących przeprowadzonych badań. W kolejnym rozdziale zaprezentowane są wyniki badań oraz ich dyskusja. Po każdym podrozdziale znajduje się krótkie podsumowanie, co znacznie ułatwia lekturę. W pracy znajdują się odnośniki do 417 pozycji literaturowych, co jest ogromną liczbą wskazującą na dużą orientację Doktorantki w obszarze badań oraz dobre udokumentowanie ich kontekstu. Literatura w znacznej większości pochodzi z ostatnich 10 lat.

Część literaturowa zawiera głównie informacje o rodzajach materiałów krzemionkowych, ich syntezie, zastosowaniu oraz modyfikacji. Wskazuje ona na znajomość przez Doktorantkę szerokiej gamy porowatych materiałów krzemionkowych, ich właściwości a także możliwości ich otrzymania i modyfikacji. Autorka między innymi przytacza wyniki badań, w których uczestniczyła a dotyczyły one modyfikowania solami amonowymi amorficznych krzemionek zarówno z irydem, jak i bez niego (59-62). Narracja w tej części odpowiada opisowi badań własnych (np. „Otrzymane próbki poddano analizie za pomocą...”). Zasadniczo temat ten jest również przedmiotem aktualnych badań (rozd. 5.4.), choć rozumiem, że rozszerzonych o chlorek i fluorek amonu oraz zastosowanie różnych stężeń. Utrudnia to nieco zorientowanie się które aspekty badań są nowe – korzystne byłoby wskazanie *explicite* jakim są rozszerzeniem względem wcześniej opublikowanych. Część literaturowa (16-63) zawiera wyczerpujący wstęp dotyczący badanych materiałów za wyjątkiem materiałów MCF, które poza streszczeniem pojawiają się dopiero w celach i preparatyce, a które stanowią jeden z trzech typów materiałów będących przedmiotem badań.

Trzeba zaznaczyć, że zaplanowane etapy badań wymagały optymalizacji lub doboru warunków a czasem były od siebie uzależnione, co zapewne było przyczyną znacznie większego nakładu pracy niż ten udokumentowany w dysertacji. Zdaniem recenzenta warto podkreślać ten aspekt w charakterze prowadzenia badań w interesie społeczności naukowców ze względu na inklinacje różnych instytucji do oceny efektów badań na podstawie produktywności. Wyniki badań są zaprezentowane i dyskutowane w dwóch rozdziałach: obszernym, dotyczącym charakterystyki (88–174) oraz testów katalitycznych (175–186).

Wyniki badań w zakresie charakterystyki są prezentowane w schematyczny niezależny sposób. Być może kosztem systematyczności cenne byłoby omawianie wyników w kontekście poprzednich lub syntetycznie/wspólnie. Pozwoliłoby to między innymi na, nie tylko wykazanie wpływu, a także na porównywanie wpływu różnych czynników na właściwości badanych materiałów.

Praca napisana jest poprawnym językiem, z nielicznymi usterkami językowymi, które nie utrudniają lektury.

Osiągnięcia

Cele pracy zostały przedstawione w czterech (dość złożonych) punktach. Sformułowane są one prawidłowo. Pierwsze trzy zasadniczo są podległe celowi czwartemu – najistotniejszemu i najciekawszemu, gdyż ostatecznym celem jest otrzymanie aktywnych katalizatorów. Może z racji nakładu pracy, obszerność opisu pierwszych trzech jest znacznie większa od opisu wyników badań aktywności katalizatorów. Postawione cele zostały zrealizowane. W szczególności:

1. zostały zsyntezowane uporządkowane materiały krzemionkowe typu SBA-3, MCM-41 oraz MCF zawierające glin oraz przygotowano materiał będący krzemionką amorficzną modyfikowaną solami amonowymi;
2. z wykorzystaniem otrzymanych nośników otrzymano katalizatory z metalicznymi cząstkami niklu i irydu;
3. dokonano fizykochemicznej charakterystyki otrzymanych katalizatorów lub nośników;
4. dla materiałów SBA-3, MCM-41, MCF oraz ich odpowiedników zawierających glin (choć w tytułach rozdziałów 5.2 i 5.3 są one różnie ujęte) z niklem albo irydem jako fazą aktywną oraz dodatkowo dla modyfikowanej amorficznej krzemionki z fazą irydową, zbadano wpływ wybranych czynników na aktywność katalizatorów w reakcji odwodornienia a mianowicie:
 - i. **modyfikacji nośnika** [wprowadzenie glinu, traktowanie solami (krzemionka amorficzna)],
 - ii. **rodzaju prekursora** fazy metalicznej – zarówno w przypadku niklu, jak i irydu określono prekursor prowadzący do większej dyspersji metalu,
 - iii. **zawartości fazy metalicznej** (dla niklu 1% i 5%),
 - iv. **temperatury prowadzenia reakcji** – badania wskazują na optymalne okno temperaturowe znajdujące się w zakresie 150–200 °C dla niklowych katalizatorów i 125–160 °C dla irydowych.

Samo zastosowanie nośnika uporządkowanego okazało się słusznym posunięciem, prowadzi do aktywniejszych katalizatorów. Dodatkowymi możliwościami optymalizacji aktywności jest wybór prekursora (okazało się, że jego wybór zależy od nośnika). Skoro jednak wybór prekursora wpływa na dyspersję, to ta wpływa na zależność od zawartości, więc nie wszystkie czynniki są od siebie niezależne, co obiektywnie utrudnia analizę.

Punkty do dyskusji

Jak pewnie każda praca naukowa, oprócz odpowiedzi generuje często jeszcze więcej pytań. Dodatkowo bogate obserwacje nie zawsze w pracy kończą się wnioskami lub interpretacją, stąd być może liczne poniżej sformułowane pytania – punkty do dyskusji. Mam nadzieję, że większość z nich uda się skomentować w czasie obrony.

1. Otrzymywanie, modyfikacja, charakterystyka

- a) Do wyznaczenia rozkładu średnicy porów wykorzystano model BJH (1951 r.). Czy biorąc pod uwagę, że dla materiałów takich jak SBA-15 i MCM-41 jest niezbyt dokładny – czy nie lepiej byłoby wykorzystać model BJH-KJS (Barret-Joyner-Halenda – Kruk, Jaroniec, Sayari) – [M. Kruk et al. / *Langmuir*, 13 (1997) 6267 i późn. (2006)] lub posłużyć się metodą NLDFT? Zastosowana skala (logarytmiczna) i zakres utrudniają obserwację różnic w rozkładzie porów.
- b) Wyznaczone wartości średnicy porów dla materiałów MCF na podstawie izotermy desorpcji (szybki spadek ciśnienia podczas desorpcji, brak punktów pomiarowych) mogą nie odzwierciedlać rzeczywistego rozkładu porów a wynikać z właściwości adsorbentu. Może za tym przemawiać fakt, że dla niektórych preparatów, mimo wykazywania histerezy typu H2 (typowej dla złożonego układu porów), wyniki pokazują bardzo wąski rozkład porów (jak dla H1) – być może słuszną w tym przypadku byłaby analiza krzywej adsorpcji. [J.C. Groen, J. Perez-Ramirez / *Appl. Catal. A*, 268 (2004) 121–125]
- c) Ciekawym byłaby głębsza analiza wpływu procesu starzenia na zmianę porowatości materiałów MCF. Izotermy wskazują, że starzenie w wyjściowym pH ($\text{pH} < 1,5$) oraz $\text{pH} = 7$ prowadzi do podobnej porowatości, natomiast zaskakująco, pośrednie pH (1,5 i 3) prowadzi do innych wyników – jak można to wytłumaczyć?
- d) W badaniach TPR- H_2 mowa jest o redukowalności metalicznej fazy aktywnej (str. 14, 109), redukcji irydu i oddziaływaniu między metalem a nośnikiem (str. 143). Równolegle mowa jest o procesie rozkładu/redukcji prekursorów na nośnikach. Czy była badana redukcja naniesionych prekursorów czy też aktywowanych katalizatorów? Czy rzeczywiście brano pod uwagę głębszą redukcję niż do metali?

- e) Z czego wynika wnioskowanie o większej dyspersji metalu dla niższej temperatury redukcji prekursora? (str. 132)

2. Kwasowość

- a) Badania TPD-NH₃ (str. 99-100) dostarczyły informacji o ilości centrów kwasowych. Pomimo podobnej zawartości glinu materiały AIMCM-41 zawierają ponad 100 razy więcej centrów kwasowych niż AISBA-3. Wykazano związek pomiędzy obecnością glinu a obecnością centrów kwasowych – jak wytłumaczyć tak różny związek ilościowy (biorąc pod uwagę zawartość glinu, jeśli dobrze szacuję to ok. 1,5 mmol/g)?
- b) Czy wiadomo czy glin tworzy pozasieciowe (oktaedryczne) centra Lewisa czy jest w pozycjach tetraedrycznych i może tworzyć centra Brønsteda a po dehydroksylacji centra Lewisa?
- c) Na stronach 99 i 158 sugeruje Pani, że sole amonowe generują w krzemionkach amorficznych jedynie centra Lewisa. Jednakże, sformułowanie na stronie 60 będące wnioskiem z badań TPD-NH₃ sugeruje, że w modyfikowanych amorficznych krzemionkach obecne są obydwa rodzaje centrów (Brønsteda i Lewisa). Co więcej, wg cytowanej przez Panią literatury, w silikalicie-1: także występują centra Brønsteda (str. 57). Jak jest w rzeczywistości?
- d) Pasma 1446 cm⁻¹ pojawiające się po adsorpcji pirydyny (str. 158) ma dwa różne przypisania: pirydyna na centrach Lewisa i pirydyna na silanolach. Ze względu na obecność tego pasma dla wyjściowej krzemionki odpowiada ono raczej pirydynie na silanolach. Typowo pirydyna na centrach Lewisa daje pasmo przy 1450 cm⁻¹ (może 1455 cm⁻¹ jak w publikacji [87]). Pomocna byłaby analiza pasm w zakresie grup OH (ok. 3700 cm⁻¹) – czy modyfikacja prowadzi do wzrostu ilości silanoli i czy oddziałują one z pirydyną. Przyczyną oddziaływania pirydyny z silanolami może być ekstremalnie niska temperatura desorpcji (50 °C).
- e) Dlaczego bardziej stężone roztwory soli amonowych powodują mniejszą koncentrację generowanych centrów kwasowych? Jeszcze mniej stężone niż 0,1 M powodowałyby jeszcze większą koncentrację centrów „kwasowych”? Czy zatem (biorąc pod uwagę pkt y c-e) możliwa jest taka interpretacja, że modyfikacja solami prowadzi do częściowego usunięcia zdefektowania, co prowadzi do zmniejszenia ilości obserwowanych (1446 cm⁻¹) silanoli (np. Applied Catalysis A: General 512, pp. 1-8)?
- f) Centra Lewisa i centra Brønsteda mogą w sobie przechodzić w zależności od warunków (woda i temperatura) – na ile obecność danych grup ma charakter trwały a na ile wpływ ma aktywacja w danych warunkach? Nośniki aktywowano w wyższych

temperaturach (550 °C – 4.1.1. i 4.1.2.), w których dehydroksylacja z wytworzeniem centrów Lewisa jest bardziej prawdopodobna niż w temperaturach niższych (aktywacja nośników z fazą aktywną):, 4.2.1., 4.3.1. i 4.3.4. 400 °C 2 godz., 4.3.7. 360 °C 2 godz. a nawet 275 °C (4.3.3.)

- g) W rozdz. 5.4 są widma z badań adsorpcji pirydyny, w rozdziale 5.1. (5.1.1.3) dla materiału ALSBA-3 jest jedynie stwierdzenie o badaniu (brak jest widma), a dla AIMCM-41 i AIMCF nie ma wzmianki o badaniu z wykorzystaniem pirydyny – z czego wynika taka niekonsekwencja? W rozdz. 5.2 i 5.3. brak badania kwasowości – czy wiadomo jakie są właściwości kwasowe po naniesieniu fazy aktywnej? Cenne byłoby zbadanie kwasowości już gotowego katalizatora, gdyż to on jest badany pod kątem aktywności.
- h) Badania kwasowości wykazały pewne różnice w badanych materiałach, co jest wypunktowane w podsumowaniu (str. 188), natomiast cennym byłby wniosek jak stwierdzona kwasowość wpływa na aktywność badanych katalizatorów.

3. Badania katalityczne

- a) Kluczowym badaniem aktywności katalizatora jest zależność jego aktywności od temperatury. Śledząc konwersję (zależną od szybkości reakcji) zazwyczaj rośnie ona monotonicznie ze wzrostem temperatury. W pracy prezentowane są zależności szybkości reakcji od temperatury i o ile wzrost szybkości z temperaturą jest oczywisty, to z czego wynika jej spadek?
- b) Czym podyktowany był wybór zastosowanej przez Autorkę miary aktywności katalizatora wobec innych pominiętych, np. TOF czy temperatura połowicznej konwersji?
- c) Czy znana jest stabilność katalizatorów w czasie (w godzinach pracy / cyklach) – jak długo trwały testy katalityczne? Czy wiadomo jak zdyspergowanie wpływa na stabilność katalizatora? Jakie parametry katalizatora są najbardziej wrażliwe na prowadzenie procesu uwodorniania?
- d) Badania adsorpcji toluenu (6.3.) przeprowadzono w celu „zbadania zależności adsorpcji na materiałach krzemionkowych od ich właściwości kwasowych” (str. 186) – do jakich wniosków prowadzą te badania?

Poza powyższymi wątpliwościami z obowiązku recenzenta wypiszę drobne wątpliwości o charakterze dyskusyjnym lub uznaniowym, niewymagające komentarza czy dyskusji.

- Często mowa o kwasowości – czasem o Lewisa, czasem Brønsteda a czasem być może obydwu – zwłaszcza, jeśli tak jest, to znacznie ułatwiłoby doprecyzowanie o jakiej kwasowości mowa aktualnie (np. 2.3.1.).
- Brak skali na wielu wykresach, w szczególności kluczowej przy pomiarach adsorpcji-desorpcji azotu lub badaniach IR. Niekoniecznie musi być umieszczona na osi ze względu na poprzesuwane w pionie wykresy, ale jest nieodzowna na przykład jako „słupki” wraz z informacją czy wykresy są względem siebie przesunięte lub normalizowane.
- Sformułowanie „zdefektowane atomy krzemu” (str. 57) brzmi tajemniczo.
- Uwodornienie zachodzi z rozerwaniem wiązań (str. 17) – jeśli obniżenie krotności wiązania też uznamy za rozerwanie, to tak.
- Środowisko „kwaśne” (str. 61, 102) – raczej kwasowe – jest kwasowość a nie kwaśność.
- Określenie „piki” (str. 60, 101) szczególnie w przypadku bardzo szerokich sygnałów nie korespondują z zawartością wykresu.
- Dekonwolucja Gaussa (zamiast dekompozycja na funkcje Gaussa – dekonwolucja to jest rozplecenie ze splotu <iloczynu> funkcji).
- Sformułowanie „(naj)gorsze uporządkowanie” można by zastąpić bardziej ścisłym sformułowaniem.
- Autorka powołuje się na badania za pomocą spektroskopii fotoelektronów (XPS) (str. 62) w kontekście wykazania powstania centrów kwasowych, tymczasem w publikacji wyniki XPS są wykorzystane do wykazania skutecznej redukcji związków irydu do irydu metalicznego. Nie jestem pewny czy można z tych wyników wnioskować o powstaniu grup kwasowych.
- Literówki, błędy interpunkcyjne (m.in. str. 10, 20, 102, 127)

Podsumowanie recenzji

Należy podkreślić, że praca dotyczy aktualnych problemów badawczych o aspekcie praktycznym. Autorka stosuje odpowiednio dobrane narzędzia badawcze, a uzyskane wyniki mogą stanowić dobry punkt wyjścia do dalszych badań i optymalizacji katalizatorów irydowych i niklowych na nośnikach krzemionkowych, prowadzących do ich zastosowania na większą skalę niż laboratoryjna. Uzyskany bogaty materiał eksperymentalny byłby może bardziej cenny, gdyby Autorka nieco większy nacisk położyła na kompletność, syntezę uzyskanych informacji, interpretację i wnioskowanie. Niewątpliwie praca zawiera istotne

elementy nowości, w szczególności otrzymanie i zbadanie katalizatorów niklowych i irydowych na wybranych materiałach krzemionkowych.

Przedłożona do recenzji praca doktorska przedstawia oryginalne i wartościowe elementy naukowe, o czym świadczy opublikowanie wyników badań w bardzo dobrych i wiodących czasopismach naukowych. Cele pracy zostały w pełni osiągnięte, a wyniki badań są istotnym wkładem w dotychczasową wiedzę dotyczącą badań katalizatorów reakcji odwodornienia węglowodorów.

Podsumowując ocenę pracy doktorskiej mgr Moniki Kot stwierdzam, że spełnia ona wymagania ustawowe (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. 2003, nr 65, poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, Dz. U. 2016, poz. 1586).

W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Paweł Kozyra

