



Poznań, 05.12.2022 r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Moniki Kot
pt. „Synteza i właściwości niklowych i irydowych katalizatorów
uwodornienia na nośnikach krzemionkowych”

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest decyzja Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz pismo Pana Dziekana prof. dr. hab. Marcina Hoffmanna w sprawie wykonania recenzji załączonej rozprawy doktorskiej.

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pt.: „*Synteza i właściwości niklowych i irydowych katalizatorów uwodornienia na nośnikach krzemionkowych*”. Praca została przygotowana przez Panią mgr Monikę Kot pod kierunkiem prof. UAM dr. hab. Michała Zielińskiego. Promotorem pomocniczym pracy była Pani prof. UAM dr Ewa Janiszewska.

Recenzowana praca doktorska Pani mgr Moniki Kot liczy 220 stron tekstu podzielonego na 6 rozdziałów. Ponadto, w skład dysertacji w chronologicznym porządku wchodzi: spis skrótów, które można znaleźć w manuskrypcie, streszczenie w języku polskim oraz angielskim, wstęp, cel pracy, zestawienie cytowanej literatury oraz informacje dotyczące dorobku naukowego przedstawione w postaci wykazu publikacji, udziałów w konferencjach, w których przygotowaniu uczestniczyła Autorka oraz wykazu odbytych przez Nią staży zagranicznych i udziałów w projektach naukowych. Rozprawa jest udokumentowana 94 rysunkami i 34 tabelami. Piśmiennictwo cytowane stanowi 417 aktualnych pozycji literaturowych, obejmujących artykuły naukowe z ostatnich lat. Tak znaczna ilość cytowań z jednej strony potwierdza aktualność tematyki podejmowanej w ocenianej dysertacji, z drugiej, zaś stanowi dowód na duży wkład pracy włożonej przez Panią mgr Monikę Kot by w możliwie najpełniejszy sposób przygotować się od strony merytorycznej do opracowania podejmowanego tematu. Przedstawiona do recenzji rozprawa ma klasyczny układ, o czym świadczy jej podział na dwie części. Pierwszą, teoretyczną, stanowi **Część literaturowa**, utworzona z 3 pierwszych rozdziałów pracy. Natomiast drugą składową dysertacji jest **Część eksperymentalna**, którą tworzą 3 obszerne rozdziały

poświęcone omówieniu przeprowadzonych badań naukowych. Wspomniane części poprzedza **Wstęp**, w którym Autorka przedstawiła między innymi bardzo krótki rys historyczny związany z zagadnieniem katalizy. Przykładowo, można się z niego dowiedzieć, kiedy po raz pierwszy został wprowadzony do nauki termin „katalizator”. Niestety, Autorka postanowiła utrzymać w tajemnicy samo znaczenie tego pojęcia, prawdopodobnie dlatego, w całym manuskrypcie nie sposób znaleźć jest jego wyjaśnienia. W opisanej na 70 stronach części literaturowej, Autorka dokonuje teoretycznego wprowadzenia do wyników badań przedstawianych w dalszej części pracy. Z definicji, wybór opisywanych zagadnień jest subiektywny i stanowi wizję autora na temat tego, co jest potrzebne do zrozumienia zaprezentowanych wyników. Fakt ten sprawia, że każdy czytelnik, w tym również recenzent, ma prawo do swojego spojrzenia na prezentowane zagadnienia teoretyczne. Mój pomysł na tę kwestię zakłada, że oprócz rozdziałów wymienionych przez Panią Monikę Kot: *Wykorzystanie procesów uwodornienia w przemyśle, Amorficzne i uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe oraz Zastosowanie irydu i niklu w procesach uwodornienia*, w „swojej części teoretycznej” umieściłbym rozdziały, czy podrozdziały, w których wyjaśniłbym, dlaczego wodór jest tak ważnym reagentem chemicznym, ponadto przedstawiłbym przebieg procesu uwodornienia toluenu, podał właściwości jego i głównego produktu jego uwodornienia, metylocykloheksanu.

Jeśli chodzi o sposób przekazywania przez Autorkę informacji w „Jej” części teoretycznej, to nie mam większych zastrzeżeń. Treści przedstawiane są w sposób zwięzły i co, najważniejsze zrozumiały. Zwraca jedynie uwagę strategia zaczerpnięta z marketingu ekonomicznego, dotycząca sposobu promowania zalet krzemionki, polegający na deprecjonowaniu właściwości/możliwości konkurencji, w tym wypadku zeolitów. Kto się choć trochę zna na ekonomii, to wie, że są jeszcze inne strategie przedstawiania walorów produktu, między innymi ta, oparta na podkreślaniu zalet konkurencji, jednocześnie utwierdzając, że tak wysoki poziom jest w stanie osiągnąć tylko nasz produkt. Myślę, że zalety krzemionki są na tyle znaczące i przede wszystkim inne niż te demonstrowane przez konkurencję, że można korzystać również z tego pomysłu na przedstawianie krzemionki w zestawieniu z innymi porowatymi materiałami.

W dalszej części dysertacji, czytelnik napotyka **Cel pracy**, który wydaje się sprawił Doktorantce pewne trudności, ponieważ zawarty na stronach 72-73 tekst nie ułatwia czytelnikowi poznanie rzeczywistych intencji Autorki. Pobudki, jakimi kierowała się Pani przystępując do prac badawczych nie są w sposób jednoznaczny, zwięzły i konkretny przedstawione. Na wspomnianych stronach zamieszczonych zostało wiele informacji, które z celem pracy mają mało wspólnego. Przykładem może być przytoczona opinia wskazująca, że cena niklu jest niska. Informacja ta nabiera jeszcze większego znaczenia, gdy się weźmie pod uwagę, że wcześniej już dwukrotnie pojawia się w tekście (str. 68). Inną informacją, która nie ma większego znaczenia w zrozumieniu Celu pracy, jest wzmianka, że iryd charakteryzuje się wysoką odpornością na zatrucie związkami siarki. Abstrahując od tego, że jest to ważna uwaga, zwłaszcza w przypadku stosowania irydu jako katalizatora, to skłania do zastanowienia,

jak musi ona być cenna dla Autorki w kontekście przeprowadzanych prac w ramach doktoratu, biorąc pod uwagę fakt, że w Jej badaniach nie pojawiają się takowe związki.

Zasadniczym celem pracy, było spreparowanie aktywnych katalizatorów na nośnikach krzemionkowych, a następnie po ich kompleksowej charakterystyce, przeprowadzenie weryfikacji ich właściwości katalitycznych w reakcji uwodornienia toluenu. Z tą ostatnią kwestią wiążą się pewne wątpliwości, ponieważ Autorka przynajmniej w dwóch miejscach dysertacji informuje, że przystępując do realizacji badań w ramach pracy doktorskiej Jej rzeczywistą intencją było przeprowadzenie uwodornienia benzenu, a nie toluenu. Na toluen została w pewien sposób „skazana” przez rakotwórcze właściwości benzenu. Do końca jednak nie wiadomo, do czego potrzebne są czytelnikowi przekazane w ten sposób informacje.

Część drugą rozprawy nazwana **Częścią eksperymentalną**, tworzą rozdziały od 4 do 6, zapisane na 113 stronach. W tej części dysertacji, Autorka bardzo szczegółowo przedstawia w jaki sposób oraz w oparciu o jakie narzędzia naukowe chce zrealizować założone cele. Dokładnie opisana jest procedura otrzymywania wszystkich badanych w pracy materiałów. Mowa jest zarówno o preparatyce uporządkowanych materiałów mezoporowatych na bazie krzemionki, bez i z dodatkiem glinu, jak i preparatyce katalizatorów reprezentowanych w pracy przez nikiel i iryd. W tej części dysertacji znajdujemy również opis stosowanych technik badawczych poszerzony o szczegółowe przedstawienie instalacji wykorzystanej do przeprowadzania katalitycznego uwodorniania toluenu na wcześniej przygotowanych materiałach. W swoich badaniach Pani mgr Monika Kot wykorzystwała szereg technik badawczych i pomiarowych, wśród nich były spektroskopia FTIR, proszkowa dyfrakcja rentgenowska, temperaturowo programowana desorpcja amoniaku, temperaturowo programowana redukcja wodoru, transmisyjna mikroskopia elektronowa, a także analiza powierzchni właściwej wraz z rozkładem porów. Uwagi dotyczące tej części pracy praktycznie sprowadzają się do sugestii, że opis stosowanych technik można było wzbogacić o krótkie, teoretyczne wprowadzenie tłumaczące główne zasady, na których opiera się dany pomiar, czy analiza. Ponadto, Autorka w tej części dysertacji wyjaśniła istotę obliczeń powierzchni metalu, dyspersji metalu oraz średniej wielkości cząstek na podstawie pomiarów chemisorpcji wodoru, ale również pozornej szybkości reakcji i stopnia konwersji toluenu na bazie testów katalitycznych. Dobór stosowanych metod badawczych uważam za w pełni uzasadniony specyfiką prowadzonych badań. Z racji swoich zainteresowań naukowych, szczególną uwagę poświęciłem kwestiom dotyczącym wodoru. Uważam, że bardzo dobrym pomysłem było zestawienie badań w proponowanej kolejności, a więc badania temperaturowo programowanej redukcji wodorem (TPR-H₂), pomiary chemisorpcji wodoru i w końcu testy katalityczne w oparciu o reakcję uwodornienia. Zdobywane sukcesywnie informacje wykorzystywane były w kolejno realizowanych badaniach. Zauważalna sprawność i swoboda, z jaką Doktorantka porusza się w obrębie stosowanych technik znamionuje Jej dużą wiedzę zarówno teoretyczną, jak i praktyczną z zakresu technik badawczych. Tę część pracy oceniam bardzo wysoko, uważam, że może być stawiana za wzór dla podobnego typu opracowań.

Z naukowego punktu widzenia najważniejszą część ocenianej pracy stanowią rozdziały poświęcone omówieniu uzyskanych wyników, a więc rozdział zatytułowany: **Wyniki badań i ich dyskusja**. Autorka zdecydowała się przedstawić je według klucza, który obejmował dokładną charakterystykę stosowanych nośników i katalizatorów oraz szczegółowy opis procesu uwodornienia toluenu do metylocykloheksanu. Ten ostatni etap wydaje się być najistotniejszy, gdyż stanowi on weryfikację otrzymanych wcześniej materiałów pod kątem ich katalitycznych właściwości. Zaproponowany przez Panią Monikę Kot sposób przedstawienia wyników oceniam wysoko, pomimo pewnych niedociągnięć, o których poniżej.

Zestawienie wyników moim zdaniem jest w miarę przejrzyste, przez co w znacznym stopniu zrozumiałe, a przeprowadzana ocena poszczególnych katalizatorów nie budzi większych wątpliwości. Jest to tym bardziej warte podkreślenia, że klarowne przedstawienie wyników nie było łatwe, a już z pewnością do rangi zadania niemal niewykonalnego można zaliczyć znalezienie korelacji pomiędzy rozmiarem krystalitów, rozwinięciem powierzchni właściwej, średnicą i objętością porów, dyspersją metali. Za trudności, o których wspominam nie można winić Autorki prowadzonych badań, po prostu takie uzyskała wyniki. Natomiast zdecydowanie po Jej stronie leży kwestia braku skali na osi rzędnych na prezentowanych w pracy wykresach ilustrujących przeprowadzane badania. Wydaje się, że uchybienie to można zakwalifikować jako istotny mankament pracy ponieważ w niektórych przypadkach utrudniało to analizę przedstawianych wyników. Niestety, dotyczy to niemal wszystkich badań. Jednym z wyjątków są wykresy ilustrujące wpływ nośników oraz prekursorów na pozorną szybkość reakcji uwodornienia.

W ocenie uporządkowania struktury badanych materiałów, Autorka oparła się na badaniach rentgenostrukturalnych (rentgenowskiej analizy strukturalnej), biorąc pod uwagę przede wszystkim intensywność rejestrowanych efektów. Czy przy dokonywanych szacunkach Autorka korzystała z jakichś pomiarów pola powierzchni, wysokości pików, czy też, ocena oparta była jedynie na ocenie wzrokowej? Przy okazji tych badań nasuwa się również wątpliwość dotycząca braku indeksowania przy użyciu wskaźników Millera.

Przy okazji omawiania dyfraktogramów zarejestrowanych dla modyfikowanych Ni próbek AISBA-3 w porównaniu z próbką SBA-3 (str. 105), Autorka zapisała: *Brak jest natomiast refleksów charakterystycznych dla metalicznego niklu przy kącie 2 theta wynoszącym 44,59° oraz 51,90°*, pojawia się zatem pytanie o potwierdzenie stopnia utlenienia fazy metalu w modyfikowanych próbkach. Innymi słowy, czy Autorka pracy weryfikowała w jakiś sposób fazę katalizatora, w jakiej występuje po jego naniesieniu na stosowane nośniki. Podobne pytanie można zadać przy okazji wszystkich próbek domieszkowanych niklem, ale również irydem. W przyszłości, warto potwierdzić formy katalizatorów chociażby przy pomocy technik wykorzystywanych do analizy chemicznego składu powierzchni. Można zastosować do tego celu na przykład spektroskopię XPS.

Na str. 94, obserwowany wzrost średnicy porów AISBA-3 w porównaniu z próbką SBA-3, Autorka tłumaczy większą długością wiązań Al-O w odniesieniu do tych zmierzonych dla wiązań Si-O,

odwołuje się przy tym do publikacji *Ponte i współautorów*. Niestety, cytowana praca nie ułatwia interpretacji, czy też do końca nie potwierdza słów przytoczonych w pracy w kontekście notowanego efektu. Wydaje się, że tłumaczenie zaproponowane przez Autorkę wymaga komentarza/wyjaśnień.

Wyniki obliczeń dyspersji metalu w badanych matrycach, jakkolwiek nie budzą specjalnych wątpliwości, to warto byłoby w przyszłości poddać konfrontacji z analizą empiryczną lub półempiryczną, mam na myśli między innymi wykonanie analizy EDS, z wynikami przedstawionymi w postaci map rozproszenia. Podobnie rzecz się ma z obliczeniami wielkości krystalitów, które można również potwierdzić obliczeniami wykonanymi na podstawie wyników analizy rentgenostrukturalnej, czy też spektroskopii Ramana.

Końcowym aktem recenzowanej dysertacji jest podsumowanie i wnioski, które powinny wieńczyć część naukową dysertacji. W moim odczuciu Autorka powinna w większym stopniu je wyeksponować, poświęcając im odrębną stronę. Myślę również, że dobrym podkreśleniem rangi przeprowadzanych badań, a przede wszystkim ważkości wyciąganych wniosków byłoby rozdzielenie podsumowania od rzeczywistych wniosków. W zaproponowanym kształcie, jednoznaczne wnioski płynące z wykonanej pracy badawczej wymieszane są z obserwacjami. Biorąc pod uwagę specyfikę przeprowadzonych badań, czytelnik, do których zalicza się również osoba pisząca te słowa, spodziewał się jednoznacznych wskazówek, który katalizator zdaniem Autorki, jest najlepszy, który z przebadanych materiałów Autorka poleca jako najskuteczniejszy układ w reakcji uwodornienia toluenu. Niestety, takiej informacji nie ma w zakończeniu ocenianej dysertacji.

Pomimo wspomnianych w recenzji uwag, uważam, że recenzowana rozprawa reprezentuje wysoki poziom naukowy, zawiera elementy nowości naukowej, a wymienione uwagi i wątpliwości nie umniejszają mojej wysokiej oceny recenzowanej pracy. Doktorantka uzyskała szereg ciekawych rezultatów, o czym świadczy fakt, że ich część została opublikowana w postaci 9 recenzowanych artykułów naukowych w czasopismach notowanych na tzw. liście filadelfijskiej. Ponadto, wyniki prezentowane były również na konferencjach naukowych, w zdecydowanej większości tych o zasięgu międzynarodowym. Potwierdzeniem rozwoju naukowego Pani Moniki Kot są dwa staże naukowe odbyte w jednostkach naukowych poza granicami Polski, a także uczestnictwo w projektach naukowych, w tym w jednym w charakterze kierownika. Przytoczone fakty oraz napisana rozprawa doktorska świadczą, że Pani mgr Monika Kot posiada wiedzę i umiejętności, którymi powinien charakteryzować się doktor nauk chemicznych.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr Moniki Kot spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, zgodnie z art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity: Dz. U. 2014 poz. 1852 z późniejszymi poprawkami). W związku z tym wnoszę o dopuszczenie Panią mgr Monikę Kot do dalszych etapów przewodu doktorskiego.