



UNIwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

Zakład Technologii Chemicznej

Prof. dr hab. Stanisław Kowalak

Grunwaldzka 6

60-780 Poznań

tel. (48 61) 8291 239

fax: (48 61) 829 1505

e-mail: skowalak@amu.edu.pl

Poznań, 24.01.2012.

Recenzja pracy doktorskiej mgr Justyny Florek
zatytułowanej *Katalizatory miedziowo-złotowe na nośnikach typu SBA-3 –*
właściwości fizykochemiczne i katalityczne

Praca doktorska mgr Justyny Florek o powyższym tytule została wykonana pod kierunkiem Prof. Marii Ziółek w zespole, który odgrywa fundamentalną rolę w rozwoju badań sit molekularnych w Polsce, a ranga tych badań jest powszechnie doceniana w świecie. Pojęcie sit molekularnych sformułowane zostało w latach trzydziestych ubiegłego wieku, a za początek nowoczesnej chemii zeolitów i innych sit molekularnych zwykle uważa się połowę ubiegłego stulecia. Od tego czasu materiały te osiągnęły olbrzymie znaczenie w bardzo wielu dziedzinach przemysłu i gospodarki, a także przyczyniły się do dalszego dynamicznego rozwoju badań podstawowych (głównie w adsorpcji i katalizie) dzięki ich *modelowym*, uporządkowanym i powtarzalnym strukturom. Jednym z najważniejszych zastosowań zeolitów i materiałów zeolitopodobnych jest kataliza i wiele kluczowych procesów przemysłowych (szczególnie rafineryjnych i petrochemicznych) jest bezkonkurencyjnie zdominowanych przez katalizatory zeolitowe.

Niezwykle dynamiczny rozwój badań nad syntezą nowych sit molekularnych i nowymi ich zastosowaniami doprowadził do uzyskania wielu nowych materiałów, które formalnie nie są zeolitami. Wyjątkowo znaczącym kamieniem milowym w historii sit molekularnych było odkrycie na początku lat 90. dwudziestego wieku rodziny materiałów mezoporowatych, które w przeciwieństwie do dotychczas znanych krystalicznych sit

mikroporowatych mogły być stosowane do adsorbowania i katalizowania dużych cząsteczek. Powszechne były nadzieje, że materiały te będą wykazywały równie doskonale i uniwersalne właściwości katalityczne jak zeolity, a przewyższać je będą łatwiejszą dyfuzją reagentów i możliwością prowadzenia selektywnych reakcji katalitycznych dużych cząsteczek. Mimo intensywnych badań w ciągu ostatnich dwudziestu lat nadzieje te nie spełniły się w oczekiwanym wymiarze. Centra katalityczne wytwarzane w materiałach mezoporowatych metodami stosowanymi dla zeolitów nie są zwykle tak aktywne i trwałe. Nie zmniejsza to zainteresowania tymi materiałami w badaniach katalitycznych. Uzyskano wiele interesujących i obiecujących rozwiązań łączących tradycyjne zalety katalizatorów zeolitowych z udoskonalonymi właściwościami dyfuzyjnymi wynikającymi ze struktury mezoporowatej. Uporządkowane systemy mezoporowate są bardzo atrakcyjnymi matrycami dla wielu faz katalitycznie aktywnych.

Prezentowana praca nawiązuje do tego nurtu badań. Materiały mezoporowate o różnym składzie wykorzystywane są jako czynne nośniki fazy aktywnej zawierającej złoto, miedź, bądź oba metale jednocześnie. Wybraną strukturą mezoporowatą jest SBA-3 w postaci czysto krzemionkowej, glinokrzemianowej a także złotokrzemowej i niobokrzemowej. Ta ostatnia opracowana i szeroko badana była przez Prof. Ziółek i jej zespół. Kontynuowanie badań nad tym materiałem jest całkowicie uzasadnione. Uzyskane preparaty charakteryzowane były szeroko standardowymi metodami fizykochemicznymi oraz testowane w reakcjach katalitycznych (szczególnie w reakcji łagodnego utleniania metanolu).

Wybraną tematykę badań uważam za interesującą, ambitną i ważną. Zawiera ona problemy o różnym stopniu skomplikowania. Najprostsze układy to matryca krzemionkowa (SBA-3) zawierająca na powierzchni miedź lub złoto. Bardziej złożone są układy krzemionkowe zawierające oba metale jednocześnie (i to jeszcze przy różnych wzajemnych proporcjach), a wyjątkowo złożonymi są układy miedziowo-złotowe osadzone na matrycach niobokrzemianowych, w których różne postacie trzech metali (Nb, Au, Cu) i różne rodzaje ich wzajemnych oddziaływań muszą być brane pod uwagę. Tematyka ta mieści się w kręgu aktualnych problemów prezentowanych i dyskutowanych w najważniejszych czasopismach i na światowych konferencjach dotyczących katalizy i sit molekularnych.

Praca napisana jest według tradycyjnej konwencji. Rozpoczyna się streszczeniem w języku polskim i angielskim. Zawiera sześć zasadniczych rozdziałów oraz wykaz własnych publikacji i spis cytowanej literatury.

We wstępie, który jest pierwszym rozdziałem, Autorka podkreśla ważną rolę katalizy heterogenicznej we współczesnym przemyśle chemicznym, choć trudno się zgodzić z opinią, że jej dynamiczny rozwój nastąpił dopiero w drugiej połowie XX wieku. Nie ulega wątpliwości, że pojawienie się sit molekularnych, w tym materiałów mezoporowatych, było niezmiernie ważnym impulsem w rozwoju procesów katalitycznych. Obiecujące właściwości katalityczne układów Cu-Au na matrycach MCM-41 w reakcjach selektywnego utleniania związków organicznych demonstrowane w poprzednich pracach zespołu Prof. Ziółek zachęcało do podjęcia badań nad analogicznymi katalizatorami na nośnikach o strukturze SBA-3. Struktura ta wykazuje wyższą trwałość oraz znaczący udział mikroporów, co może wyraźnie wpływać na efektywność uzyskanych katalizatorów. Ważnym elementem badań jest również użycie materiałów SBA-3 zawierających szkieletowy niob lub złoto.

Część literaturowa rozpoczyna się od spisu akronimów używanych w dalszej części pracy, co stanowi istotne ułatwienie dla czytelnika. W dalszych rozdziałach tej części opisane są mezoporowate sita molekularne, ich właściwości, metody i mechanizmy syntezy. Uwzględnione są zarówno materiały krzemionkowe, jak i metalokrzemiany, w tym materiały modyfikowane niobem. Dalsze fragmenty poświęcone są katalizatorom zawierającym miedź, złoto lub oba te metale.

Kolejne rozdziały części literaturowej dotyczą opisu metod charakterystyki fizykochemicznej materiałów mezoporowatych (XRD, Uv-vis, SEM, TEM, TPR, XPS, EPR, metody adsorpcyjne). Nie jestem pewien, czy ten fragment jest konieczny lub, czy wybrana forma jest właściwa. Przedstawione podstawy działania poszczególnych technik są niekiedy pobieżne i nieprecyzyjne (np. SEM, TEM) i być może wystarczyłoby wymienić je w metodyce badań części eksperymentalnej. W dalszej części opisane są wybrane reakcje testowe, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji utleniania metanolu. Przedstawione są potencjalne kierunki reakcji oraz charakter centrów aktywnych odpowiedzialnych za ich inicjowanie. Wspomniane są również spektralne metody (IR) szacowania katalitycznych centrów kwasowych za pomocą widm zaadsorbowanej pirydyny.

Trzecim rozdziałem pracy jest Cel Pracy. Jest on sformułowany lapidarnie i przekonująco. Naczelnym zadaniem jest synteza i charakterystyka katalizatorów zawierających miedź, złoto lub oba metale osadzone na mezoporowatych nośnikach SBA-3 całkowicie krzemionkowych, glinokrzemianowych lub niobokrzemianowych. Właściwości katalityczne otrzymanych preparatów sprawdzane są głównie w reakcji utleniania metanolu. Szczegółowe etapy badań wymienione są w dziewięciu punktach, które nie są już tak

klarowne i spójne, a niekiedy ich treść nakłada się (punkty 2 i 3). Punk 4 sformułowany jest bardzo ogólnie i może obejmować także zadania wymienione w kilku następnych (np. 9).

Rozdział 4 zawiera opis metod stosowanych w badaniach eksperymentalnych, a więc syntezy mezoporowatych nośników, nanoszenia metalicznych faz aktywnych, charakterystyki fizykochemicznej uzyskanych preparatów, oraz testów katalitycznych.

Wyniki badań i dyskusja (rozdział 5) rozpoczynają się od tabeli przedstawiającej spis badanych preparatów. Lista ta obejmuje ponad 40 próbek, co świadczy o bardzo dużym nakładzie pracy eksperymentalnej Autorki. Dalej przedstawiona jest synteza nośników mezoporowatych o strukturze SBA-3 oraz wyniki analiz chemicznych, adsorpcyjnych oraz strukturalnych (XRD). Załączone są również zdjęcia SEM, widma elektronowe oraz przykładowe profile H₂-TPR. Nośnik zawierający złoto wprowadzone podczas syntezy wydaje się wyjątkowo interesujący i nie spotykany często w literaturze. Autorka bada go dość gruntownie i obserwuje podobne właściwości adsorpcyjne w porównaniu z preparatami krzemionkowymi impregnowanymi związkami złota. Być może w dalszych badaniach warto by potwierdzić (np. NMR), czy atomy złota wprowadzonego podczas syntezy rzeczywiście zajmują miejsca szkieletowe. Ważna jest obserwacja, że niezależnie od metody wprowadzania, część złota przechodzi w formę metaliczną, dostrzeganą zarówno w mikroskopii elektronowej jak i w XRD oraz badaniach UV-vis. Właściwości katalityczne preparatów złotowo-krzemionkowych różnią się od krzemionki impregnowanej złotem w reakcjach acetyloacetonu i izopropanolu, a przede wszystkim w reakcji utlenienia metanolu prowadzącej głównie (bądź jedynie) do mrówczanu metylu, podczas gdy na preparatach impregnowanych złotem jedynym produktem organicznym jest formaldehyd. W przypadku próbek zawierających złoto osadzone na matrycach niobowo-krzemowych uzyskuje się porównywalne lub nieco wyższe konwersje, jednak niższe selektywności (z udziałem eteru dimetylowego). Katalizatory serii AuSBA-3 w zdecydowanie mniejszym stopniu prowadzą do całkowitego utlenienia do CO₂. Pozostałe nośniki mezoporowate (krzemionkowe, glinokrzemowe i niobokrzemowe) różnią się między sobą właściwościami katalitycznymi w badanych reakcjach i aktywność ich wzrasta w kolejności zgodnej z porządkiem ich wymieniania. Nośniki zawierające niob wykazują znacznie wyższą aktywność od pozostałych, a w reakcji utlenienia metanolu wykazują zdecydowanie niższy udział CO₂ w produktach kosztem mrówczanu metylu i formaldehydu. Pomiar spektralny (IR) zaadsorbowanej pirydyny wykazują pojawienie się w nich wyraźnych pasm przypisywanych kwasowym centrom Lewisa.

W dalszych podrozdziałach omówiona jest aktywność katalityczna preparatów bazujących na powyższych nośnikach modyfikowanych miedzią, złotem lub obu tymi metalami.

Szczególnie interesująca jest partia dotycząca katalizatorów na nośnikach niobowo-krzemianowych, zawierających trzy komponenty metaliczne i wzajemne ich oddziaływanie (aczkolwiek trudne do precyzyjnego określenia na tym etapie badań) wpływa na aktywność i selektywność w badanych reakcjach katalitycznych. Autorka podkreśla zaobserwowaną obecność metalicznego złota oraz tlenku miedzi w wytworzonych katalizatorach i uwzględnia ten fakt w omawianiu wyników katalitycznych.

Zaletą redakcyjną powyższego rozdziału są lapidarne podsumowania każdego etapu badań, które eksponują najważniejsze spostrzeżenia i wnioski.

Rozdział 6 zawiera wnioski końcowe. Ze względu na rozległość prowadzonych badań Autorka słusznie podzieliła go na 3 części, dotyczące odpowiednio preparatów zawierających miedź, złoto i oba wymienione metale. W pierwszej części zwraca uwagę na rolę źródła miedzi użytego do modyfikacji i podkreśla wzrost zasadowości preparatów otrzymywanych przy udziale azotanu miedzi. Mam nadzieję, że podczas prezentacji ten aspekt będzie wyraźniej uzasadniony. W części tej prezentowany jest efektowny schemat łagodnego utleniania metanolu, aczkolwiek dla recenzenta nie jest on całkiem klarowny. Wnioski dotyczące katalizatorów zawierających złoto uwzględniają zróżnicowanie charakteru kwasowego preparatów mezoporowatych syntezowanych z udziałem związków złota oraz próbek powstałych przez impregnację nośnika. Sądzę, że Autorka mogłaby bardziej wyeksponować otrzymywanie mezoporowatego materiału złotowo-krzemianowego, gdyż moim zdaniem jest to jeden z ważniejszych elementów nowości pracy. W ostatnim fragmencie wniosków dotyczącym próbek z obu wprowadzanymi metalami Kandydatka podkreśla złożoność tych układów, szczególnie, gdy nośnikiem jest matryca niobowo-krzemianowa. Efekty katalityczne zależą od źródeł wprowadzanych metali, ich proporcji i warunków obróbki. Obrazowe zestawienie tych zależności przedstawione jest na rys. 6.2 ilustrującym stopień przemiany i selektywność w reakcji utlenienia metanolu.

Dorobek publikacyjny Autorki przedstawiony w rozdziale 7 obejmuje 3 prace z listy filadelfijskiej dotyczące tematyki doktorskiej, a także 5 publikacji w recenzowanych wydawnictwach, z których większość związana jest z tematem rozprawy doktorskiej. 5 komunikatów współautorstwa kandydatki prezentowane było na konferencjach najwyższej rangi.

Spis literatury zawiera imponującą liczbę pozycji (prawie 290), co świadczy o sumiennym śledzeniu publikacji dotyczących badanego przedmiotu. Znalazło to odbicie w bardzo

kompetentnej i obszernej części literaturowej. Zachęcałbym Autorkę do wykorzystania tego zbioru i zredagowania i opublikowania pracy przeglądowej.

Edytorska ocena przedstawionej pracy nie budzi większych zastrzeżeń, aczkolwiek zauważalny jest pewien pośpiech oraz niedostatki ostatecznej korekty. Napisana jest poprawnym językiem, aczkolwiek zdarzają się sformułowania niepoprawne lub niezbyt fortunate. Zwrot *zakładany procent wagowy miedzi* (lub złota) powtarza się wielokrotnie, a brzmi gorzej niż np. *zakładane stężenie lub zawartość*, jeśli nawet wyrażane jest w procentach wagowych. Niektóre kalki językowe z tekstów anglojęzycznych wydają się sztuczne, a nieraz niepoprawne (np. *ekspensywny rozwój* str. 1, *deamonacja* str. 17, *depozycja* (str. 27).

Styl kilku zdań jest niezręczny (np. str. 57 *...udowodniono, iż przeprowadzając reakcję selektywnego utleniania metanolu możliwe jest określenie wpływu struktury katalizatora na jego właściwości katalityczne.*). W opisie użytych reagentów wymieniony jest (str.62, 63) tetrachloroamonowy kompleks miedzi ($\text{Cl}_4\text{CuH}_8\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?). Podany wzór pewnie satysfakcjonuje biurokratów unijnych, ale chemikom chyba bardziej odpowiadałby w postaci $(\text{NH}_4)_2 \text{Cu Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Zdarzają się zdania błędne. Przy opisie spektroskopii elektronowej (str.44) przejścia elektronowe Autorka nazywa ograniczeniem metody, podczas gdy jest to jej istota. W opisie metody H_2 -TPR (str.45) wybór wodoru uzasadnia się jego wysokim współczynnikiem cieplnym w stosunku do argonu czy azotu, a nie zdolnością do redukcji składników próbki. W tabelach 4.1 i 4.2 wymieniane są tajemnicze współczynniki molowe (chodzi o współczynniki korekcyjne). Na stronie 73 Autorka pisze: *W trakcie każdej aktywacji sprawdzano, czy stosowany w reakcji stosunek tlenu do metanolu jest stały*, a w poprzednim zdaniu informuje, że *... złożę katalizatora aktywowano w przepływie helu*. Na tej samej stronie niejasne jest zdanie: *Wzorce reakcyjne analizowano co 30 minut*.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona praca dotyczy ważnych, interesujących i oryginalnych problemów badawczych, mieszczących się w głównym nurcie badań światowych nad katalizatorami bazującymi na sitach molekularnych. Autorka przedstawiła bardzo obszerny materiał badawczy, wymagający dużego nakładu pracy. Postawione zadania badawcze oparte były na doskonałym rozeznanii literaturowym oraz na uznanych doświadczeniach i tradycji macierzystej pracowni badawczej. W trakcie pracy umiejętnie posługiwała się nowoczesnym instrumentarium badawczym, a uzyskane wyniki interpretowała kompetentnie i z należyтым dystansem. Uzyskała szereg nowych i bardzo ciekawych wyników, z których część została już opublikowana w prestiżowych czasopismach międzynarodowych i sądzę, że następne publikacje wkrótce również się ukażą. Do

najważniejszych osiągnięć zaliczam syntezę i częściowe przebadanie materiałów złotowo-krzemianowych oraz badanie katalizatorów zawierających złoto i miedź. Autorka dokonała wielu ciekawych obserwacji właściwości katalitycznych tych materiałów wspartych badaniami spektralnymi, mikroskopowymi i adsorpcyjnymi. Wydaje się, że są to materiały o bardzo dużym potencjale i dalsze studia nad sprecyzowanymi warunkami ich obróbki (np. w odpowiedniej atmosferze redukcyjnej) mogą doprowadzić do uzyskania niezwykle selektywnych katalizatorów o znaczeniu praktycznym. Autorka nie była w stanie w okresie wykonywania doktoratu wyjaśnić szczegółów natury centrów aktywnych utworzonych przez atomy Au, Cu, a także Nb, ale jej wyniki i spostrzeżenia mogą być inspiracją dla dalszych studiów.

Uważam, że przedstawiona rozprawa całkowicie spełnia wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim i z całym przekonaniem wnioskuję do Rady Wydziału Chemii UAM o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Stanisław Kowalak