



Prof. dr hab. inż. Jolanta Grzechowiak
ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław
tel./fax. : (071) 320 62 07
e-mail: Jolanta.Grzechowiak@pwr.wroc.pl

RECENZJA

**Rozprawy doktorskiej mgr Justyny Florek
pt. „Katalizatory miedziowo-złotowe na nośnikach typu SBA-3 – właściwości
fizykochemiczne i katalityczne”.**

Zainteresowanie materiałami mezoporowatymi w aspekcie ich zastosowań jako nośników katalizatorów heterogenicznych jest podyktowane m.in. możliwością otrzymania materiałów o dużej powierzchni właściwej i o zdefiniowanym średnim promieniu porów. Umożliwia to bardziej efektywny, ze względu na teksturę otrzymywanych katalizatorów, dobór rodzaju prekursora metalu i metody jego wprowadzenia. Z punktu widzenia katalizy stosowanej ma to istotne znaczenie dla projektowania kształtoselektywnych katalizatorów konwersji związków wyżej cząsteczkowych aniżeli w przypadku zastosowań kształtoselektywnych katalizatorów zeolitowych. Istotnym zagadnieniem z punktu widzenia dyspersji metali jest modyfikacja właściwości powierzchniowych materiałów mezoporowatych.

Wiele uwagi mgr J. Florek w swojej pracy doktorskiej poświęciła katalizatorom zawierającym w swym składzie złoto. Pomimo pierwszych wzmianek o zastosowaniu złota w preparatyce katalizatorów heterogenicznych na początku ubiegłego wieku, intensyfikację badań w tym obszarze datuje się od drugiej połowy lat 80-tych. Na podstawie doniesień literaturowych jako potencjalne zastosowanie katalizatorów złotych, poza wymienionymi w części literaturowej pracy, można wymienić WGS, pozyskiwanie czystej energii (oczyszczanie wodoru, ogniwa paliwowe), dezodoryzację, usuwanie dioksyn, otrzymywanie sensorów (detekcja węglowodorów, CO). Pierwsza międzynarodowa konferencja poświęcona tematyce katalizatorów złotych odbyła się w 2001 roku w Kapsztadzie, w tym samym roku tematyka katalizatorów srebrnych i złotych była prezentowana na konferencji EuropaCatV w Limerick. Jako nośniki katalizatorów złotych stosowane są m.in. TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 . Zastosowanie SBA-3, a zwłaszcza NbSBA-3 jako nośników katalizatorów Au, Cu i AuCu stanowi istotny element nowości pracy doktorskiej mgr Justyny Florek.

Ocena merytoryczna części literaturowej

Przegląd literatury został podporządkowany bardzo ściśle założonemu zakresowi pracy. Obejmuje on (1) metody syntezy krzemionkowych materiałów mezoporowatych (2) metody syntezy i wybrane właściwości mezoporowatych materiałów metalokrzemych modyfikowanych na drodze wprowadzenia glinu i niobu (3) charakterystykę katalizatorów zawierających jako fazę aktywną miedź (4) charakterystykę katalizatorów zawierających jako fazę aktywną złoto oraz złoto i miedź (6) skrótowy opis metod charakterystyki tekstury i właściwości powierzchniowych (7) schemat przemiany modelowych związków (alkohol 2-

propylowy, acetyloaceton, metanol) stosowanych w pracy celem charakterystyki centrów aktywnych katalizatorów.

W rozdziale poświęconym reakcji utleniania metanolu mgr Justyna Florek omawia m.in. postulowany przez Sojkę i współpracowników przebieg reakcji wg którego w pierwszym etapie odłączany jest wodór. W procesie produkcji formaldehydu z metanolu wodór jest jednym ze składników gazów odlotowych. W technologii ze względu na endotermiczny efekt tej reakcji jej przebieg jest istotny z punktu widzenia zbilansowania energetycznego procesu otrzymywania formaldehydu. Reakcję odwodornienia metanolu wiąże się z obecnością jonów O^{2-} . Obecność wodoru w środowisku reakcji mogłaby mieć wpływ na aktywność/selektywność badanych katalizatorów. W obecności wodoru redukcja wysoko zdyspergowanego CuO (katalizator CuO/Al₂O₃) zachodzi w temperaturze 300 °C (temperatura w jakiej prowadzono proces utleniania metanolu). W zakresie znacznie niższych temperatur zachodzi redukcja AgO, Ag₂O, Ag₂SiO₃ (katalizator AgO/MCM-41). W części doświadczalnej przy otrzymano katalizatory dla których konwersja metanolu utrzymywała się na poziomie 20 %, zaś udział formaldehydu w produktach reakcji – ok. 50 %.

Ocena merytoryczna części doświadczalnej.

Opis metodyki badań, eksperymentów oraz dyskusja wyników obejmują 134 stron maszynopisu, 43 tabele oraz 53 rysunki. Dla oceny właściwości otrzymanych materiałów mgr J. Florek stosowała XRD, SEM, TEM, FTIR (adsorpcja pirydyny), UV-Vis, XPS, adsorpcję N₂ oraz w ograniczonym zakresie H₂-TPR i EPR. Dla określenia aktywności i selektywności katalizatorów w powiązaniu z charakterem centów aktywnych doktorantka zastosowała jako substancje modelowe alkohol 2-propylowy, acetyloaceton oraz metanol.

Wyniki badań, ich dyskusja jak również wnioski systematyzujące zebrany materiał doświadczalny zostały przedstawione w trzech rozdziałach: rozdział 4 – *Metodyka pracy*, rozdział 5 – *Wyniki badań i dyskusja*, rozdział 6 – *Wnioski*. Tematyka poszczególnych podrozdziałów w rozdziale *Wyniki badań i dyskusja* została przyporządkowana kolejno omówieniu właściwości nośników (rozdział 5.2), katalizatorów miedziowych (rozdział 5.3), katalizatorów złotych (rozdział 5.4), katalizatorów złotowo-miedziowych (rozdział 5.5). Każdy podrozdział podporządkowany jest merytorycznej sekwencji: (1) charakterystyka struktury i tekstury, (2) właściwości powierzchniowe na podstawie aktywności i selektywności nośników/katalizatorów w stosowanych reakcjach modelowych. Poszczególne etapy badań kończą się podsumowaniem.

Materiał doświadczalny obejmuje 44 katalizatory różniące się składem chemicznym i metodą preparatyki. Właściwości krzemowych materiałów SBA-3 modyfikowano na etapie syntezy poprzez wprowadzenie glinu, niobu oraz złota. Jako źródło glinu zastosowano siarczan glinu (Si/Al=32), jako źródło niobu - amonowy kompleks tri(szczawianu)niobu (V) (Si/Nb=64, Si/Nb=128) lub chlorek niobu (V) (Si/Nb=128) oraz jako źródło złota kwas tetrachlorozłoty (1 i 3 %wag. Au).

Otrzymane materiały mezoporowate: SiSBA-3, AlSBA-3-64, NbSBA-3-64 i NbSBA-3-128 oraz AuSBA-3 zastosowano w preparatyce katalizatorów miedziowych (1 i % 3wag Cu) Jako prekursor miedzi stosowano tetrachloroamonowy kompleks miedzi (II) lub azotan miedzi (II).

Nośniki SiSBA-3 oraz NbSBA-3-64 i NbSBA-3-128 zastosowano także w preparatyce katalizatorów złotych (1 i % 3wag Au). Jako prekursor złota zastosowano, podobnie jak podczas syntezy materiału AuSBA-3 - kwas tetrachlorozłoty.

W przypadku syntezy bimetalicznych katalizatorów stosowano metodę dwuetapowej impregnacji w kolejności prekursor złota/prekursor miedzi (Cu/Au) lub prekursor miedzi/prekursor złota (Au/Cu). Katalizatory tej serii różniły się, podobnie jak w przypadku katalizatorów miedziowych, stosowanym prekursorem miedzi. W przypadku bimetalicznych katalizatorów SBA-3 zastosowano także impregnację roztworem mieszaniny prekursorów

metali (wodny roztwór kwasu tetrachlorozłotowego i tetrachloroamonowego kompleksu miedzi (II)) (Cu&Au).

W rezultacie zastosowania zróżnicowanych pod względem składu chemicznego i metod preparatyki nośników i katalizatorów mgr J. Florek stanęła przed bardzo trudnym zadaniem określenia wpływu tych czynników na właściwości powierzchniowe otrzymanych układów, w tym na charakter centrów aktywnych.

Do najważniejszych osiągnięć naukowych mgr. J. Florek należy zaliczyć

1. Określenie wpływu metody wprowadzenia Au na generowanie w materiałach SBA-3 kwasowości Lewisa.
2. Wykazanie, że Cu i Au lokalizują się w bliskim sąsiedztwie Nb. Silnie oddziaływania z nośnikiem powoduje osłabienie oddziaływań Cu-Au. Szkoda, że w tym obszarze badań, dla potwierdzenia oddziaływań metal-nośnik nie zastosowano metody H₂-TPR.
3. Wykazanie, że rodzaj metalu (Al, Nb) ma wpływ na formę w jakiej występuje miedź w materiałach mezoporowatych SBA-3 (CuO, Cu²⁺, oligomery Cu⁺⁶...O⁻⁶...Cu⁺⁶)
4. Stwierdzenie, że zwiększenie zawartości złota, bez względu na metodę wprowadzenia (impregnacja SBA-3, na etapie syntezy SBA-3), powoduje zwiększenie charakteru kwasowego katalizatorów CuAu. W przypadku zastosowania tych katalizatorów w utleniającym odwodornieniu metanolu katalizatory te powinny charakteryzować się mniejszą selektywnością do CO₂. Ten wniosek znajduje potwierdzenie tylko dla większych zawartości miedzi (3 % wag.); Tabela 5.5.12.
5. Określenie wpływu prekursora miedzi na stabilność składu chemicznego otrzymywanych katalizatorów. Zjawisko sublimacji miedzi stwierdzono w przypadku zastosowania w preparatyce katalizatorów tetrachloroamonowego kompleksu miedzi. Ubytek miedzi zwiększa się w przypadku katalizatorów zawierających złoto (Tabela 5.5.2). Wskazuje to na występowanie słabych oddziaływań Cu-Au, tym można m.in. wyjaśnić większą kwasowości katalizatorów Cu-Au w porównaniu do katalizatorów Cu. W świetle dokonanego wyboru prekursora miedzi (azotan miedzi II) należy zauważyć, że otrzymywane w tym przypadku katalizatory charakteryzują się większym uporządkowaniem struktury w porównaniu do katalizatorów otrzymywanych z zastosowaniem tetrachloroamonowego kompleksu miedzi.

Uwagi merytoryczne

1. Wyniki H₂-TPR (Rys. 5,25) wskazują, że podatność na redukcję NbSBA-3-128 (synteza z zastosowaniem chlorku niobu V) jest znacznie niższa aniżeli NbSBA-3-128Co (synteza z zastosowaniem amonowego kompleksu tris(szczawianu) niobu V). Brak dyskusji w tym zakresie.
2. Jak należy rozumieć powiązanie aktywności katalitycznej w utlenianiu metanolu (spadek aktywności katalitycznej) z „wynikami aktywności katalitycznej w procesie adsorpcji pirydyny” (str. 91, 13-14 wiersz od góry).
3. Wyniki FTIR-Py, UV-Vis, XPS oraz H₂-TPR wskazują że materiały NbSBA-3-64(Co) oraz NbSBA-3-128 różnią się właściwościami kwasowymi jak i koordynacją Nb, czym więc można wytłumaczyć ich porównywalną aktywność/selektywność w utlenianiu metanolu (Tab. 5.2.7) wskazującą na zbliżony charakter centrów aktywnych. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku zastosowania tych materiałów jako nośników katalizatorów miedziowych (1%wag. Cu) uzyskano katalizatory o zróżnicowanych właściwościach katalitycznych (Tab. 5.3.6; utlenianie metanolu).
4. Wyniki selektywności katalizatorów NbSBA-3-128Co i NbSBA-3-128 do propenu i 2,5-dimetylofuranu (DMP) są dyskusyjne w powiązaniu z wynikami oznaczeń kwasowości (Rys. 5. 2.7).

W dyskusji wyników w zakresie porównania NbSBA-3 i AlSBA-3) należy podkreślić, że konwersja AcOAc na katalizatorze AlSBA-3-32 jest ponad dwukrotnie niższa aniżeli na

katalizatorach NbSBA-3; Tabela 5.2.4 (str. 87, wiersze 22-23 od dołu), zaś konwersja 2-propanolu 10-krotnie niższa (Tabela 5.2.5).

5. Autorka w opisie eksperymentów sygnalizuje, że zastosowanie dwóch różnych prekursorów miedzi związane jest z problemami eksperymentalnymi (rozdział 5.3.2, str 95, rozdział 5.51, str. 143) i odsyła czytelnika do dalszej części pracy. Pojawia się pytanie dlaczego Autorka nie omawia tego zagadnienia w początkowej części pracy?. Stwierdzony ubytek miedzi w przypadku zastosowania jako prekursora metalu, tetrachloroamonowego kompleksu miedzi dyskutowany na stronie 145 powinien być uwzględniony w dyskusji wyników oznaczeń kwasowości prezentowanych w rozdziale 5.3.2.
6. Wniosek 1.3 (graficzna ilustracja) dotyczący powstawania aldehydu w reakcji utleniania metanolu jest nieczytelny; brak wakacji tlenowych w nośniku, „zakotwiczenia” grup wodorotlenowych i metalu.

Uwagi odnośnie metodyki badań.

1. Niezasadne jest stosowanie 2-propanolu do sporządzania łaźni oziębiającej (str. 71).
2. Brak informacji czy prekursor Au dodawano, podobnie jak w przypadku pozostałych materiałów MSBA-3, przed dodaniem surfaktantu?
3. Podana w opisie metod preparatyki katalizatorów ilość nośnika (3,5 g) ilość roztworu prekursora metali (2 cm^3) wydaje się nie gwarantować równomiernego naniesienia składnika aktywnego.
4. Jakie były warunki aktywacji katalizatorów bimetalicznych (Cu-Au) stosowanych w reakcji cyklizacji acetoniloacetonu i utleniania metanolu?
5. Brak wyników oznaczeń zawartości złota w katalizatorach otrzymywanych metodą postsyntezy (str. 123).
6. Brak w pracy uzasadnienia w zakresie doboru zawartości metali (Cu, Au) w preparowanych katalizatorach.

Uwagi odnośnie stosowanej nomenklatury. Jako przykładowe można wymienić:

1. Sformułowania źródło miedzi, źródło złota należałoby zastąpić prekursor miedzi, prekursor złota
2. Reakcje zachodzące podczas konwersji alkoholu 2-propylowego nie są reakcjami rozkładu
3. Nie poprawne jest stosowanie przez Autorkę rozprawy doktorskiej pojęcia modyfikacja powierzchni nośników zamiennie z pojęciem katalizator.
4. Co oznacza nieszkodliwy dobór warunków reakcji (str. 48, pkt. 2)?
5. Niepoprawne określenia: „produkcja eteru di-izopropylowego” (selektywność do eteru di-izopropylowego, podobnie: „reakcja formowania metylalu”.
6. Stosowanie jako pojęcia równoznaczne selektywność produktów i selektywność katalizatora.
7. Metal nie może być zastąpiony słowem element; „wbudowanie się tych elementów w strukturę syntezowanego sita molekularnego” (str. 86, 5 wiersz od góry) lub „pierwiastek fazy aktywnej” (str. 185, 16 wiersz od góry).
8. Energia tlenu (str. 106, 4 wiersz od dołu), powinno być energia wiązania Cu-O, SiO.
9. Na podstawie analizy wyników i ich dyskusji należałoby raczej mówić o utleniającym odwodornieniu metanolu aniżeli o selektywnym utlenianiu metanolu.

Uwagi redakcyjne

1. Zamieszczenie zestawienia otrzymanych materiałów mezoporowatych/katalizatorów na zakończenie rozdziału 4.1, a nie w rozdziale 5.1 (Wyniki badań i dyskusja) ułatwiłoby zapoznanie się z tym fragmentem części doświadczalnej pracy.
str. 69, 10 wiersz od dołu: brak wskazania odnośnie katalizatorów, dla których podana temperatura aktywacji wynosiła 673 K.
2. Rys. 5.2.7 (NbSBA-3-128(Co) os x powinna być opisana liczba falowa a nie długość fali

3. Wg przyjętej numeracji brak tabel 5.2.6 i 5.5.11.
4. Nadużywanie znaczenia słów; przykładowo: fundamentalne informacje str. 55, str. 91), głęboka wiedza (str. 55).
5. Reakcje testowe stosowane w pracy dla określenia charakteru powierzchni zostały opisane przez doktorantkę w części literaturowej (rozdział 2.6.2). W tej sytuacji nie ma potrzeby opisu znaczenia i celowości stosowania tych reakcji w kolejnych podrozdziałach części doświadczalnej (rozdział 5.4.2, 5.5.2).
6. Powtórzenia w dyskusji wyników, np. str. 160 wiersze 24-28 od dołu i 3-7 od dołu.
7. Zawartość na poziomie „0” w składzie produktów lepiej zastąpić słowem brak (nd).
8. W dyskusji wyników FTIR-Py dwukrotnie ten sam symbol katalizatora (3Cu/3Au/SBA(N); str. 165 1-2 wiersz od dołu.

Podsumowanie

Istotnym w przyjętym kierunku badań jest dobór warunków syntezy katalizatorów, zastosowanie których pozwoliło na zachowanie heksagonalnego ułożenia kanałów stosowanych materiałów SBA-3 i MSBA-3. Określono wpływ metod preparatyki na charakter centrów aktywnych oraz oddziaływania metal-nośnik w katalizatorach Cu, Au oraz CuAu.

Materiał doświadczalny przedstawiony w recenzowanej pracy został także poddany ocenie przez recenzentów czasopism o obiegu międzynarodowym (Applied Catalysis, Study Surface Sciences Catalysis) oraz recenzentów krajowych wydawnictw zwartych.

Przedstawione w recenzji uwagi nie obniżają wartości recenzowanej pracy. Recenzowana praca spełnia wymagania określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65/2003 poz. 595; ze zm., w Dz. U. nr 164/2005 poz. 1365).

Z pełnym przekonaniem wnoszę o przyjęcie pracy i dopuszczenie mgr Justyny Florek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 2012-02-01

