

Kraków, 24 maja 2017



UNIwersytet Jagielloński  
w Krakowie

**Recenzja rozprawy doktorskiej  
pani mgr Joanny Wiśniewskiej  
pod tytułem "Katalizatory platynowo-srebrowe na nośnikach  
krzemionkowych i metalokrzemianowych – preparatyka,  
charakterystyka i zastosowanie w reakcjach utleniania"**

WYDZIAŁ CHEMII

ZAKŁAD CHEMII  
NIEORGANICZNEJ

GRUPA CHEMII ZEOLITÓW

Praca doktorska pani mgr Joanny Wiśniewskiej została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Marii Ziółek w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej Wydziału Chemii UAM. Tematyka badawcza, rozwijana przez tę grupę to głównie synteza, modyfikacja i charakterystyka zeolitów, uporządkowanych mezoporowatych sit molekularnych oraz katalizatorów tlenkowych, oraz wybrane aspekty katalizy kwasowo-zasadowej, redoksowej i środowiskowej, ze szczególnym uwzględnieniem katalitycznego utleniania alkoholi i węglowodorów w fazie ciekłej i gazowej, czy takich procesów jak DeNO<sub>x</sub>, WGS, utlenianie CO, czy deodoryzacja. Praca doktorska pani Joanny Wiśniewskiej wpisuje się zatem w pełni w tematykę Zespołu i rozwija jego dotychczasowe osiągnięcia.

Doktorantka deklaruje, że "celem przeprowadzonych badań było opracowanie nowych katalizatorów platynowo-srebrowych, w których faza aktywna naniesiona była na krzemionkę (komercyjną amorficzną i mezoporowatą typu MCF) oraz mezoporowate metalokrzemiany (NbMCF, TaMCF), ich charakterystyka oraz zastosowanie w reakcjach utleniania metanolu i propenu, prowadzonych w fazie gazowej." Założeniem było, że układy bimetaliczne (Ag-Pt) będą bardziej aktywne w katalitycznych procesach utleniania niż katalizatory monometaliczne, a zmiana udziału obu metali oraz ich typu oraz charakteru nośnika pozwoli na sterowanie selektywnością reakcji utleniania metanolu i propenu. Ponadto, kompleksowa charakterystyka fizykochemiczna pozwoli na osiągnięcie ostatecznego celu tego typu badań, a zatem na skorelowanie właściwości katalizatora z jego aktywnością i selektywnością w katalizowanych procesach.

Praca jest złożeniem czterech prac, opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach o obiegu międzynarodowym: Applied Catalysis A (IF 4,403), Journal of Catalysis (IF 7,482), RSC Advances (IF 3,289) oraz Physical Chemistry Chemical Physics (IF 4,449). Już sam dobór czasopism określa, że główny nacisk został położony na aspekt aplikacyjny oraz mechanizmy reakcji, a dopiero w następnej kolejności doktorantka skupiła się na badaniach bardziej podstawowych. Jest to także bardzo spójny cykl prac, z wyraźnie ewoluującym przebiegiem. Doktorantka najpierw dobiera odpowiednie nośniki – są to mezoporowate krzemionki – zarówno amorficzne jak i w formie strukturyzowanych pian, następnie modyfikuje ich właściwości poprzez

DR HAB. BARBARA GIL

Ul. Romana Ingardena 3

30-060 Kraków

tel. 12 663 2016

fax 12 634 0515

gil@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

dodanie heteroatomów (Nb oraz Ta), w dalszej kolejności bada efektywność wprowadzania właściwych centrów reakcji, srebra i platyny, opracowuje metodykę tworzenia stopów obu metali na powierzchni nośników i wreszcie bada ich trwałość w procesach aktywacji termicznej oraz podczas przebiegu reakcji katalitycznej.

Przygotowanie pracy doktorskiej jako złożenia publikacji opatrzonych wstępem jest z jednej strony ułatwieniem dla recenzenta, ponieważ prezentowane prace zostały już zrecenzowane (w tym konkretnym przypadku na światowym poziomie), z drugiej zaś badania literaturowe, będące zazwyczaj bardzo ważnym fragmentem pracy doktorskiej są w tym układzie mocno ograniczone. Bibliografia streszczenia obejmuje 127 pozycji literaturowych zacytowanych na 8 stronach. Tak wielki skrót pozostawia swoisty niedosyt, nawet po lekturze załączonych publikacji, w których część literaturowa, stanowiąca fragment wprowadzenia do poszczególnych prac, też jest mocno ograniczona choćby przez sam fakt kierowania publikacji do specjalistów w danej dziedzinie. Z mojej strony nie jest to zatem zarzut wobec doktorantki, a jedynie spostrzeżenie. Poza tym, to nie przedstawienie stanu światowej wiedzy a umiejętność interpretacji otrzymanych wyników na tle owego stanu wiedzy stanowi ostateczny sprawdzian dojrzałości naukowej, którą powinien się wykazać młody człowiek otrzymujący stopień doktora.

Część doświadczalna pracy, jak podsumowuje doktorantka, obejmowała preparatykę 22 katalizatorów bimetalicznych oraz 14 katalizatorów monometalicznych. Pozwoliłam sobie jednak policzyć próbki bezpośrednio w załączonych publikacjach i liczba ta dość gwałtownie wzrosła poprzez fakt, że część próbek aktywowana była w różnych temperaturach i różnych warunkach, a ponadto autorka nie wlicza tutaj nośników i modyfikowanych nośników, których właściwości również musiała zbadać. Po takim podliczeniu, liczba próbek (w mojej ocenie) wzrosła do 89. Już samo to wskazuje na ogrom pracy, którą musiała wykonać zarówno doktorantka, jak i jej promotorka. Autorka zsyntezowała serię nośników – mezoporowatych pianek komórkowych MCF, czysto krzemowych oraz modyfikowanych przy pomocy niobu i tantalu, następnie funkcjonalizowała ich powierzchnię, wprowadzając ugrupowania aminowe i tiolowe, służące w dalszej kolejności do zakotwiczenia jonów srebra(I) oraz platyny(IV). Jony te były następnie zredukowane do układów metalicznych. Autorka wykazała, że najbardziej optymalnymi warunkami było jednoczesne osadzanie jonów obydwu metali, wprowadzanych z roztworów wodnych. Autorka zbadała ponadto wpływ rodzaju nośnika (komercyjna mezoporowata krzemionka typu Ultrasil oraz pianki komórkowe) oraz rodzaju organosilanu (MPTMS i APTMS) na właściwości docelowych katalizatorów.

Wszystkie otrzymane materiały charakteryzowano przy pomocy podstawowych dla heterogenicznych, porowatych ciał stałych metod, takich jak XRD, niskotemperaturowa adsorpcja azotu, spektrometria IR oraz UV-Vis. Zastosowano też szereg bardziej złożonych i specjalistycznych metod takich jak EPR, XAS i w szczególności, *operando* FTIR. Ta ostatnia technika ta obala miejską (a właściwie naukową) legendę, że spektrometria w podczerwieni nie jest techniką właściwą do określania produktów przejściowych reakcji, a co za tym idzie również mechanizmów reakcji. To właśnie dzięki zastosowaniu tej techniki autorka wykazała, że utlenienie metanolu zachodzi poprzez reakcję tlenu aktywowanego na centrach srebrowych z zaadsorbowanymi cząsteczkami metanolu. Dla katalizatorów bimetalicznych doktorantka wskazała również rolę formaldehydu w ewentualnym blokowaniu centrów aktywnych oraz redukcji centrów srebrowych przez formaldehyd z fazy gazowej. Tego typu badania, umożliwiające jednoczesną obserwację powierzchni katalizatora oraz zmian zachodzących w fazie gazowej są możliwe właśnie dzięki zastosowaniu techniki *operando*.

Zważywszy, że każda z prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej była już recenzowana przez dwóch, niezależnych specjalistów wysokiej klasy, recenzent ma bardzo zawężone pole działania. W tej sytuacji ciężko znaleźć jakiegokolwiek merytoryczne zastrzeżenia, niemniej jednak pewna polemika nadal jest możliwa. Pozwolę sobie zatem zadać doktorantce kilka pytań, jak podkreślam, w charakterze nawiązania dysputy naukowej a nie zastrzeżeń. W pierwszej z prac cyklu (Applied Catal. A) nieco brakowało mi analizy zmodyfikowanych organosilanami nośników. Ciekawi mnie, czy udało się wykazać ewentualną zależność pomiędzy ilością wprowadzonych grup funkcyjnych  $-NH_2$  i  $-SH$  a efektywnością wprowadzania platyny i srebra. Zaciekawilo mnie też, czy ilości grup funkcyjnych są inne w przypadku funkcjonalizacji pojedynczo przy pomocy MPTMS i APTMS oraz funkcjonalizacji przy pomocy obu tych czynników jednocześnie. Co ciekawe, analiza taka została wykonana w przypadku materiałów prezentowanych w drugiej pracy (J. Catal.), czyli pian komórkowych MCF. W pracy tej wykazano zależność ilości srebra w docelowym katalizatorze od ilości wprowadzonego organosilanu (sekcja 3.1.2. Content and dispersion of Ag and Pt). W tej pracy zastanawia mnie znaczna zmiana linii bazowej w widmach IR przedstawionych na rys. 5. Podpisy pod rysunkiem nie sugerują, aby były to widma różnicowe, w prezentowanym zakresie nie pojawiają się także nadtony drgań Si-O, co tłumaczyłoby zmianę przebiegu widm, gdyż pasma te znane są ze znacznej wrażliwości na nawet niewielkie zmiany w geometrii sieci, ulegającej odkształceniu w wyniku adsorpcji. Prosiłabym zatem o wyjaśnienie lub chociaż próbę wyjaśnienia tego intrygującego mnie zjawiska. Trzecia z prac (RSC Advances) bada wpływ różnych nośników na tworzenie stopów srebrowo-platynowych, nie obserwowanych w poprzednich przypadkach. W tym przypadku nośniki zostały wzbogacone poprzez wprowadzenie niobu i w tym przypadku chciałabym zapytać, czy autorka rozważyła możliwość potraktowania niobu jako centrum Lewisa, wpływającego na właściwości grup silanolowych, modyfikując ich właściwości kwasowe, a zatem również powinowactwo do organosilanów i w konsekwencji stężenie wprowadzonych grup  $-NH_2$  i  $-SH$ . Ostatnia z cyklu prac (PCCP) bada zmiany zachodzące w stopach srebrowo-platynowych będące skutkiem zarówno aktywacji, jak i pracy katalizatora, tym razem w reakcji utlenienia propenu. W tym przypadku chciałabym podkreślić dokładnie ten sam aspekt pracy, który podkreśliła również doktorantka: bardzo często w publikacjach właściwości katalizatora są badane dla materiału nie pracującego (a w niektórych przypadkach nawet nie aktywowanego) a następnie ekstrapolowane na właściwości katalizatora podczas pracy. Ta konkretna publikacja szczególnie podkreśla fakt, że katalizator to układ zmieniający swoje właściwości zarówno podczas przygotowania do pracy, jak i podczas samej reakcji katalitycznej.

Na koniec chciałabym dodać, że bardzo spodobał mi się pomysł prezentowania abstraktów graficznych do opublikowanych prac na stronach tytułowych. W przypadku publikacji pani mgr Joanny Wiśniewskiej abstrakty te są bardzo dobrą ilustracją, każdy z nich jest faktycznie tak zaprojektowany, aby jeszcze przed przeczytaniem publikacji ukazać czytelnikowi najważniejsze elementy pracy.

Zwyczajowym elementem recenzji rozpraw doktorskich, jest wskazanie uchybień językowych oraz odniesienie się do graficznego sposobu przedstawienia wyników. Ponieważ mamy do czynienia ze streszczeniem, wobec tego równie krótko chciałabym jedynie napomknąć o nadmiernym umiłowaniu przecinków, ich ilość została zwielokrotniona poprzez zachowanie przecinków wynikających ze składni anglojęzycznej oraz dodaniu tych, które powinny się pojawić w zgodzie z gramatyką języka polskiego jak i niektórych, nie wynikających z żadnych z powyższych reguł. Streszczenie zostało przygotowane z dużą starannością i dbałością o formę.

Co prawda recenzja powinna dotyczyć przedstawionej rozprawy doktorskiej, niemniej jednak mając świadomość, że znaczna część badań została przeprowadzona podczas wyjazdów zagranicznych, nie mogę nie podkreślić tego faktu. Jest to tym ważniejsze, że doktorantka musiała opanować niezwykle trudną, zarówno manualnie jak i koncepcyjnie, technikę *operando* w podczerwieni. Ten fragment pracy został wykonany w laboratorium, które jest jednym z wiodących w Europie i wyznaczających trendy badawcze właśnie w tej technice Laboratoire Catalyse et Spectrochimie Caen, France. Drugim wyjazdem, o którym chciałabym wspomnieć, jest pobyt doktorantki w National Tsing Hua University w Chinach – pobyt, który rozwinął umiejętności doktorantki w zakresie badań katalitycznych. Ponadto, jak dzieje się to w wyniku każdego dłuższego pobytu w dużej grupie badawczej za granicą, doktorantka nabyła szereg tak zwanych kompetencji miękkich, jakimi są umiejętność adaptacji, współpracy w grupie, zarządzania czasem a wreszcie odporności na stres. Jest to niezwykle ważny element i ogromna wartość dodana, która będzie procentować niezależnie od przyszłej drogi życiowej pani Joanny.

Na uznanie zasługuje również uzyskanie w ciągu 4 lat doktoratu aż dwóch nagród JM Rektora UAM, uzyskanie i realizacja grantu NCN w konkursie Preludium oraz 11 wystąpień konferencyjnych na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska pani mgr Joanny Wiśniewskiej spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 4 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. Ustaw nr 65 poz. 595 z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę dużą aktywność naukową Doktorantki, a w szczególności wysoki poziom przedstawionych publikacji wnioskuję o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny pracy.

Barbara Gyl