



Kraków, dnia 14 listopada 2022 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Kaliny Grzelak

pt. „Badanie wpływu ceru na właściwości powierzchniowe i aktywność katalityczną modyfikowanych wybranymi metalami (Ca, Nb, Pd, Cu, Ru) mezoporowatych pianek krzemionkowych”

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pani mgr Kaliny Grzelak zatytułowana *Badanie wpływu ceru na właściwości powierzchniowe i aktywność katalityczną modyfikowanych wybranymi metalami (Ca, Nb, Pd, Cu, Ru) mezoporowatych pianek krzemionkowych* została przygotowana pod kierunkiem dr hab. Macieja Trejdy, prof. UAM w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Warto jednak odnotować, że znaczna część badań została zrealizowana we współpracy z grupą kierowaną przez prof. Andersa Riisagera z Technical University of Denmark. Doktorantka zdecydowała się na zademonstrowanie swoich osiągnięć naukowych w formie opatrzonego komentarzem autorskim cyklu czterech publikacji, które ukazały się w latach 2020-2022 w periodykach o cyrkulacji międzynarodowej: *Catalysis Communications* (Elsevier), *Microporous and Mesoporous Materials* (Elsevier), *ChemSusChem* (Wiley-VCH) oraz *Materials* (MDPI). Wszystkie z przywołanych tytułów są szeroko rozpoznawane w środowisku chemików pracujących na pograniczu chemii materiałów, technologii chemicznej i katalizy. Operując bieżącymi danymi bibliometrycznymi można stwierdzić, że łączna wartość współczynników wpływu (ang. *impact factor*) poszczególnych czasopism, w których zostały ulokowane prace tworzące cykl, wynosi $IF_{2021} = 22,28$, co w przeliczeniu na pojedynczą pozycję daje niebagatelny wynik 5,57. W bazie Scimago dwa czasopisma (tj. *Microporous and Mesoporous Materials* oraz *ChemSusChem*) sytuują się w pierwszym kwartylu (Q1), a dwa kolejne (tj. *Catalysis Communications* oraz *Materials*) w drugim kwartylu (Q2) list rankingowych w dyscyplinach najbardziej zbliżonych do profilu aktywności naukowej Doktorantki. Warto zaznaczyć, że pojawia się Ona jako pierwszy autor we wszystkich pracach, a dodatkowo w ostatniej pełni

rolę autora korespondującego. Przedstawione w dokumentacji oświadczenia współautorów nie pozostawiają cienia wątpliwości w kwestii wiodącej roli mgr Kaliny Grzelak w zebraniu bazy wynikowej, jej interpretacji i przełożeniu w formę dyskusji przedstawionej w opublikowanych artykułach naukowych.

Analizę statystyczną odnoszącą się do jakości wytypowanych czasopism można byłoby kontynuować w wielu aspektach, ale w moim pełnym przekonaniu nie zastosowany nośnik informacji jest najważniejszym atutem ocenianego dzieła, a jego treść. Swoją bardzo pozytywną opinię dotyczącą recenzowanej pracy chciałbym więc oprzeć na analizie warstwy merytorycznej. Autorka poświęciła w swoich badaniach uwagę roli tlenku ceru zdeponowanego na powierzchni mezoporowatej struktury krzemionkowej typu MCF (ang. *mesocellular foam silica*) w kontroli trzech procesów katalitycznych biegnących – z zaangażowaniem powierzchniowych centrów kwasowo-zasadowych i/lub redoksowych – (i) transestryfikacji butanolanu etylu metanolem, (ii) konwersji acetonu do ketonu metylowoizobutyloвого na drodze kondensacji aldolowej połączonej z redukcją produktu pośredniego (tj. tlenku mezytylu) oraz (iii) uwodornieniu kwasu lewulinowego. W celu ukształtowania optymalnej aktywności faza CeO_2 była domieszkowana odpowiednim dodatkiem w formie metali ziem alkalicznych (Ca), przejściowych (Nb, Cu) lub szlachetnych (Pd, Ru). Pomimo, iż zalety użycia CeO_2 w procesach katalitycznych są od dawna rozpoznane, to wieloaspektowe podejście zaproponowane przez Doktorantkę, osadzone dodatkowo na zastosowaniu starannie wytypowanego nośnika krzemionkowego, który minimalizuje możliwość ujawnienia się efektów dyfuzyjnych w trakcie nanoszenia fazy aktywnej, jak i późniejszej reakcji katalitycznej, należy uznać za istotny element nowości naukowej całego przedsięwzięcia.

W pracy otwierającej cykl, opublikowanej w *Catalysis Communications* [142 (2020) 106045], Doktorantka zaproponowała osadzenie na powierzchni MCF znacznych ilości tlenku wapnia (20% mas. w przeliczeniu na Ca), który pełnił rolę fazy aktywnej w procesie transestryfikacji butanolanu etylu metanolem. Dodatkowo, układ został wzbogacony poprzez wprowadzenie promotorów w postaci mieszaniny tlenków Nb i Ce w różnych stosunkach masowych ($\text{Ce/Nb} = 1:3, 2:2$ i $3:1$). Z wyjątkiem katalizatora zawierającego porównywalne ilości Nb i Ce, w którym doszło do utworzenia krystalicznej fazy CeNbO_4 (obrazy XRD) oraz pojawienia się większych udziałów zredukowanych form Nb i Ce generujących wakanecje tlenowe (widma XPS), pozostałe materiały Ca-Ce-Nb/MCF wykazywały znacznie większą aktywność katalityczną w porównaniu do Ca/MCF. Efekt ten powiązano ze wzrostem liczby dostępnych centrów zasadowych, na których przebiega proces transestryfikacji. Podążając jednak tym tropem pojawia się naturalne pytanie, czy podobnego wzrostu liczby aktywnych

centrów powierzchniowych nie można byłoby osiągnąć przez zwiększenie zawartości CaO wprowadzonego na nośnik krzemionkowy z zachowaniem stanu wysokiej dyspersji fazy aktywnej? Byłoby to zdecydowanie tańsze i łatwiejsze w realizacji rozwiązanie. Obserwując przedstawione korelacje nasuwa się ponadto przypuszczenie, iż prawdopodobne jest uzyskanie jeszcze lepszych wyników katalitycznych dla układów nie trzy-, a dwuskładnikowych, tj. takich, w których wyeliminowano by współobecność Nb i Ce na rzecz jednego z tych metali. Z czysto naukowej ciekawości chciałbym zatem spytać Autorkę, czy podjęła próby uzyskania takich katalizatorów, a jeśli tak, to jakie otrzymano wyniki?

W kolejnych dwóch pracach opublikowanych w *Microporous and Mesoporous Materials* [322 (2021) 111169] oraz *ChemSusChem* [15 (2022) e202102012] uwaga Doktorantki skoncentrowała się z kolei na zaprojektowaniu materiałów aktywnych w transformacji acetonu do ketonu metylowo-izobutyloвого. Ten kilkietapowy proces wymaga zastosowania katalizatorów dwufunkcyjnych, wykazujących współobecność powierzchniowych centrów kwasowo-zasadowych (aktywność w reakcji kondensacji aldolowej i dehydratacji) oraz redoksoowych (aktywność w reakcji uwodornienia). Obydwie przywołane prace mają bardzo podobną strukturę, różniąc się jednak w rodzaju metalu zapewniającego funkcję redoksową. W jednym przypadku zastosowano w tym celu Pd, a w drugim – Cu (każdorazowo zakładana zawartość metalu wynosiła 3% mas.). Część redoksową nanoszono na podłoże w postaci MCF ze zdeponowaną fazą tlenków Ce (20% mas. w przeliczeniu na Ce) lub różnych form chemicznych Ca i Nb (20% mas. Ca + 2% mas. Nb). Dodatkowo, w badaniach jako katalizatory wykorzystano układy oparte na porowatych nośnikach fosforanowych z naniesioną fazą Pd lub Cu. Autorka odnotowała bardzo istotne zalety użycia katalizatorów Pd(Cu)-Ce/MCF. Ich aktywność, mierzona jako stopień przereagowania acetonu, osiągała w wysokich temperaturach reakcyjnych (300 °C dla Pd-Ce/MCF i 250-300 °C dla Cu-Ce/MCF) większe wartości niż dla pozostałych badanych materiałów. Ponadto, katalizatory te cechowała ponadprzeciętna stabilność podczas pracy w badanym procesie, co może być związane ze strukturą użytego nośnika, dobrze skomunikowaną systemem szerokich mezoporów. Doktorantka sporo miejsca poświęciła omówieniu właściwości powierzchniowych badanych materiałów. Zastosowanie technik spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (XPS) oraz temperaturowo-programowanej redukcji (H₂-TPR) pozwoliło wejrzeć w aspekty związane ze strukturą powierzchni i jej podatnością na redukcję, podczas gdy temperaturowo-programowana desorpcja CO₂ (CO₂-TPD), spektroskopia w podczerwieni (FTIR) po adsorpcji pirydyny oraz reakcja testowa konwersji 2,5-heksanodionu wprowadziły możliwość dyskusji właściwości kwasowo-zasadowych. Autorka dowiodła, iż kluczową rolę w procesie odgrywa

redukowalność fazy metalicznej, która jest wyraźnie promowana przez obecność CeO_{2-x} . Wprowadzenie fazy cerowej generowało ponadto pozytywne zmiany w profilu powierzchniowych centrów zasadowych i kwasowych. Jeśli miałbym wyrazić opinię dotyczącą potencjału naukowego poszczególnych fragmentów pracy doktorskiej mgr Kaliny Grzelak, to niewątpliwie omawiane w tym akapicie publikacje wybijają się na czołową pozycję. Nie zgłaszam uwag do poprowadzonej dyskusji, a jedynie doświadczając w przeszłości problemów z okiełznaniem procesu samokondensacji acetonu prowadzonego w fazie gazowej wobec magnezowo-glinowych katalizatorów tlenkowych, chciałbym prosić Doktorantkę o ustosunkowanie się do kwestii selektywności badanego procesu. Pojawienie się depozytu węglowego można w tym przypadku najprawdopodobniej łączyć z niekontrolowanym przebiegiem następczych etapów kondensacji acetonu. Czy wśród produktów pojawiały się zatem tak typowe dla tego procesu związki jak izoforon, czy mezytylen?

Trzeci, a zarazem ostatni kierunek poszukiwań Doktorantki doprowadził do powstania pracy opublikowanej w czasopiśmie *Materials* [15 (2022) 4877]. W tym przypadku na powierzchnię MCF zmodyfikowanego uprzednio poprzez depozycję fazy tlenku ceru (0-20% mas. Ce) wprowadzono Ru (1% mas.) spodziewając się uzyskać materiały aktywne katalitycznie w procesach uwodornienia. Jako reakcję testową do weryfikacji tak postawionej tezy zastosowano konwersję kwasu lewulinowego do γ -walerolaktonu. Dzięki charakterystyce fizykochemicznej otrzymanych katalizatorów, obejmującej między innymi badania metodami XPS oraz chemisorpcji H_2 , Autorka ustaliła, że obecność fazy CeO_{2-x} wpływała korzystnie na dyspersję Ru. Efekt ten był na tyle znaczący, iż w przypadku depozycji Ru na czysto krzemionkowej powierzchni MCF średni rozmiar cząstek Ru wynosił 69 ± 12 nm, a po osadzeniu Ce spadał stopniowo osiągając najmniejszą wartość 8 ± 1 nm dla nośnika zawierającego 20% mas. Ce. Nawet zakładając dużą niepewność przypisywaną wynikom zbieranym z użyciem metody chemisorpcji H_2 , wykorzystanej do wyznaczenia tego parametru, efekt był niezaprzeczalny. Osiąganie mniejszych rozmiarów cząstek fazy aktywnej przekładało się równocześnie na wzrost aktywności materiałów w badanej reakcji, przy czym największą aktywność katalityczną odnotowano dla materiału Ru/10Ce/MCF. Autorka sformułowała zatem wniosek, iż obecność znacznych ilości CeO_{2-x} prowadzi do otrzymywania tak małych cząstek Ru, że mogą one swobodnie lokować się wewnątrz porów nośnika MCF. Taka dystrybucja fazy aktywnej skutkuje z kolei ujawnieniem się efektów dyfuzyjnych w trakcie procesu katalitycznego. Konkluzja ta powinna zostać jednak wyjaśniona w kontekście wyznaczonych wartości parametrów teksturalnych materiałów Ru/MCF i Ru-Ce/MCF, gdyż może budzić wątpliwości. Ponadto niepokoi o tyle, iż ogranicza

mocno jedną z przywołanych przeze mnie na wstępie tej recenzji zalet użycia materiału MCF jako nośnika oraz stawia pod znakiem zapytania wyniki diskutowane w poprzednich pracach, gdzie również mogło dochodzić do depozycji większych ilości fazy aktywnej w porach generując ograniczenia dyfuzyjne.

Podsumowując chciałbym podkreślić, iż przestrzeń badawcza zbudowana przez kilka lat aktywności naukowej mgr Kaliny Grzelak charakteryzuje się licznymi zaletami. Doktorantka sięgnęła po obiecujący nośnik, cechujący się zdefiniowaną strukturą porowatą i wielkością komór umożliwiającą wprowadzenie większych ilości fazy aktywnej. Na drodze depozycji z użyciem technik impregnacyjnych osadziła na powierzchni tej mezoporowatej krzemionki szeroką paletę faz tlenkowych, wśród których dominującą rolę odgrywał CeO_{2-x} . Sięgając po bogaty warsztat narzędziowy poprowadziła wszechstronną charakterystykę wytworzonych materiałów, koncentrując jednak główną uwagę na właściwościach powierzchniowych, determinujących aktywność katalityczną w procesach biegnących na centrach kwasowo-zasadowych i redoksowych. Uważam zatem, że przez dobór testowanych reakcji oraz trafne rozpoznanie właściwości badanych obiektów, Autorce udało się wprowadzić do dyskursu naukowego nowe, świeże spojrzenie na możliwości stosowania fazy CeO_{2-x} w aplikacjach katalitycznych, obejmujących tak modne dzisiaj kierunki poszukiwań, jak produkcja biopaliw, czy przetwarzanie komponentów biomasy.

We wstępie do lektury cyklu Autorka zamieściła krótkie wprowadzenie oparte na przeglądzie literatury przedmiotu z uwagą skierowaną głównie w stronę roli ceru w katalizie oraz procesów badanych w pracy doktorskiej. Sformułowała spójny cel podejmowanych badań, w którym pewną wątpliwość może budzić tylko jedna ze spodziewanych ról tlenku ceru związana ze „stabilizowaniem metalu na powierzchni katalizatora”. Jaką formę stabilizacji miała Autorka na myśli? W dalszej części komentarza Doktorantka przeszła do syntetycznego podsumowania założeń metodologicznych i prezentacji najważniejszych wyników wraz z końcowymi wnioskami. Wprowadzenie oparto na 69 odnośnikach literaturowych, które z pewnością nie wyczerpują zasobów wiedzy w zakresie zagadnień podnoszonych w pracy, ale są w pełni reprezentatywne i adresują właściwie opisywane wątki. Autorka nie ustrzegła się jednak popełnienia kilku błędów. Pominę w tym miejscu wypunktowanie uchybień edycyjnych, jak również pewnych kontrowersji terminologicznych, które są związane z niepoprawnym wykorzystaniem zapożyczeń z języka angielskiego. Wspomnę natomiast o niejasnym przekazie związanym ze Schematem 2, zamieszczonym na stronie 23, na którym jako produkt pośredni pojawia się związek będący równocześnie substratem procesu. Byłoby znacznym ułatwieniem dla czytelnika, gdyby nad strzałkami umieszczono najistotniejsze warunki zachodzenia poszczególnych etapów. Z zaskoczeniem

odnotowałem również sformułowaną na stronie 20 definicję biodiesla jako „mieszankę estrów monoalkalicznych z długim łańcuchem kwasu tłuszczowego”, gdyż uważałem dotąd ten rodzaj paliwa za mieszaninę estrów metylowych i etylowych wyższych kwasów tłuszczowych.

Podniesione w recenzji pytania i zgłoszone kilka linii powyżej drobne uchybienia nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę pracy doktorskiej mgr Kaliny Grzelak. Uważam, że Doktorantka wykazała się odpowiednią sprawnością w poruszaniu się po złożonych zagadnieniach związanych z obszarem badań materiałowych i katalitycznych. Przedstawiła pracę, która z pewnością, jako cechująca się znacznym potencjałem nowości naukowej, znajdzie zainteresowanie wśród specjalistów zajmujących się wykorzystaniem tlenkowych faz aktywnych. Na podkreślenie zasługuje bogaty dorobek zgromadzony przez Doktorantkę w krótkim okresie odbywania studiów doktoranckich, zwłaszcza współautorstwo w 9 publikacjach naukowych (w 6 z nich pojawia się jako pierwszy autor, co świadczy dobitnie o stopniu Jej zaangażowania w przygotowanie artykułów), jak również 11 wystąpieniach konferencyjnych w formie komunikatów ustnych i posterów (w 8 przypadkach przedstawianych osobiście). Uczestniczyła w realizacji 3 projektów finansowanych ze środków NCN, w tym w jednym w roli kierownika (ponieważ w dokumentacji nie podano tytułów projektów i programów, w ramach których zostały one przyznane, domyślam się jedynie, że Doktorantka zrealizowała własny projekt Preludium).

Wobec wszystkich podniesionych powyżej faktów, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). W związku z tym, zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauk Chemicznych UAM z wnioskiem o dopuszczenie mgr Kaliny Grzelak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę nowatorski charakter i wysoki poziom merytoryczny przedstawionej dyskusji, osadzonej na bogatej bazie zebranych wyników, jak również wartościowy dorobek naukowy Doktorantki wnoszę o wyróżnienie przygotowanej przez Nią pracy doktorskiej przy założeniu, że spełnione są pozostałe wymogi stawiane pracom wyróżnianym na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.



Piotr Kuśtroński