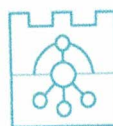


dr hab. inż. Piotr Michorczyk, prof. PK
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Zespół Technologii Organicznej i Katalizy Przemysłowej
piotr.michorczyk@pk.edu.pl

Kraków 15.09.2024



Wydział Inżynierii
i Technologii Chemicznej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **Pani mgr inż. Pauliny Jagódki**

pt. "Szkielety metalo-organiczne do katalitycznej konwersji CO₂".

*(wykonana na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki
Wrocławskiej z dnia 10.07.2024)*

1. Informacje ogólne

Praca poświęcona jest tematyce sieci metaloorganicznych (MOF) sfunkcjonalizowanych w celu nadania im pożądanych właściwości katalitycznych. Jako bazę wybrano trzy sieci metaloorganiczne, tj. HKUST-1, MIL-100(Fe) oraz PCN-222, które po modyfikacjach scharakteryzowano fizykochemicznie i katalitycznie. Jako cel strategiczny przyjęto funkcjonalizację w kierunku nadania materiałom MOF właściwości katalitycznych w reakcjach z ditlenkiem węgla prowadzących do utworzenia organicznych węglanów oraz metanolu. Tematyka utylizacji ditlenku węgla dobrze wpisuje się w aktualne trendy badawcze. W szczególności chemiczne zagospodarowanie ditlenku węgla w wielkotonażowym procesach może mieć mierzalny, choć w dalszym ciągu niewielki, wpływ na ograniczenie jego emisji do atmosfery. Pomijają aspekt ekologiczny, ditlenek węgla ze względu na nieograniczoną dostępność może stać się w niedalekiej przyszłości bazowym surowcem węglowym dla syntezy organicznej i nie tylko. Aktualnie główną przeszkodą w powszechnym zastosowaniu jest termodynamiczna stabilność i kinetyczna bierność oraz zwykle duże rozproszenie ditlenku węgla czyniąc z niego kosztowny energetycznie pod względem separacji i aktywacji reagent. Istotną rolę w poszukiwaniu nowych dróg chemicznego zagospodarowania ditlenku węgla odgrywiają katalizatory. W szczególności obiecujące są nowe katalizatory heterogeniczne o uporządkowanej strukturze na poziomie nanometrycznym, charakteryzujące się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą jednorodną strukturą porów oraz zdefiniowaną strukturą selektywnych katalitycznych centrów.

Praca doktorska Pani mgr inż. Pauliny Jagódki wpisuje się w nurt badań nad opracowaniem nowej grupy katalizatorów na bazie metaloorganicznych sieci dla procesów syntezy chemicznej bazujących na ditlenku węgla. Doktorantka pod opieką promotora Pani dr hab. inż. Agaty Łamacz przeprowadziła z sukcesem złożone syntezy kompozytów zawierających w swoim składzie wybrane materiały typu MOF, ich kompleksową charakterystykę fizykochemiczną i katalityczną.

2. Ocena formalna

Recenzowana praca doktorska ma formę klasyczną, tj. składa się z części literaturowej, eksperymentalnej oraz wyników i dyskusji połączonych razem. Całość dopełniają umieszczone w odpowiednich miejscach pracy słowa kluczowe, spis treści, streszczenia pol./ang., podsumowania rozdziałów, wnioski, cytowana literatura oraz prezentacja dorobku Doktorantki. Do pracy dołączono również spis rysunków i tabel oraz obszerny załącznik z przeglądem metod syntezy wybranych materiałów MOF i właściwości katalitycznych różnych materiałów katalitycznych opisanych w literaturze. Pod względem objętości, praca doktorska liczy łącznie 240 stron. Proporcje części literaturowej do badawczej wyważono prawidłowo, czyli ok 1:3. Praca została napisana starannie, zrozumiałym językiem naukowym z niewielką liczbą potknięć edytorskich.

3. Ocena merytoryczna

W części wprowadzającej (Rozdział 1) Doktorantka przedstawiła informacje powiązane wyłącznie z tematem rozprawy doktorskiej. Stopień uszczegółowienia oraz treść opisanych zagadnień literaturowych jest adekwatny do przeprowadzonych w późniejszej części badań własnych. We wprowadzeniu do tematyki Doktorantka wyodrębniła zasadniczo pięć wątków. Pierwsze dwa dotyczą emisji antropogenicznego ditlenku węgla oraz ogólnych sposobów jego wychwytu. Trzeci wątek znacznie szerzej poruszany dotyczy klasyfikacji, metod syntezy i zastosowań sieci metaloorganicznych. Wątek ten zamyka podrozdział poświęcony materiałom MOF badanym przez Doktorantkę. Z kolei, dwa ostatnie wątki dotyczą katalitycznych zastosowań materiałów na osnowie MOF w reakcjach cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów oraz konwersji z wodorem do metanolu. W tej części pracy znalazłem niewielką liczbę potknięć i niezręczności. Przykładowo, na stronie 25 w opisie procesu mineralizacji omyłkowo jako przedstawicieli ziem rzadkich przedstawiono wapń i magnez, które należą do metali ziem alkalicznych (tzw. Berylowce). W opisie chemicznych metod konwersji ditlenku węgla ominięto grupę procesów utleniającego odwodornienia węglowodorów, np. etylobenzenu do styrenu dla którego znane są już instalacje pilotażowe. Z kolei, w przypadku zastosowań metanolu warto by było też wspomnieć o syntezie biodiesla w reakcji transestryfikacji.

Po wstępie w Rozdziale 2 Doktorantka zdefiniowała cel, postawiła hipotezy badawcze i skrótowo w punktach opisała zakres badań wykonanych w pracy. Za cel główny postawiła sobie określenie właściwości katalitycznych wybranych zmodyfikowanych materiałów MOF.

W część eksperymentalnej pracy opisano sposoby syntezy i modyfikacji sieci metaloorganicznych, użyte techniki badawcze do ich charakterystyki fizykochemicznej oraz procedury pomiarów katalitycznych. Preparatykę katalizatorów opisano w stopniu uszczegółowienia wystarczającym do ich odtworzenia w innych laboratoriach. Również użyte techniki fizykochemiczne opisano dostarczając niezbędnych informacji dla eksperymentatora. Jedynie w opisie do analiz

chromatograficznych zabrakło mi informacji czy za pomocą chromatografu gazowego Gida 18.3 oznaczano obok metanu i ditlenku węgla również tlenek węgla?

W rozdziale 5 opisanym jako Dyskusja wyników Doktorantka przedstawia łącznie wyniki badań, dyskusje i podsumowania. Rozdział ten został podzielony na cztery podrozdziały dotyczące charakterystyki fizykochemicznej i katalitycznej:

- Kompozytów HKUST-1 z tlenkiem grafenu dla reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów,
- kompozytów HKUST-1 z tlenkiem grafenu zawierających dodatkowo miedź i cer w reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do tlenku styrenu,
- materiałów na bazie MIL-100(Fe) dla reakcji cykloaddycji ditlenku węgla do epoksydów,
- materiałów na bazie szkieletów PCN-222 dla reakcji uwodornienia ditlenku węgla do metanolu.

Każdy z podrozdziałów ma podobny schemat, tzn. wprowadzenie, analizy fizykochemiczne, następnie badania katalityczne, charakterystyka materiałów po procesach i na końcu podsumowanie wyników i wnioski.

W podrozdziale 1 opisano kompozyty HKUST-1 z tlenkiem grafenu i cząstkami miedzi. W części poświęconej analizom fizykochemicznym Doktorantka określiła skład fazowy na bazie analizy XRD, morfologię w oparciu o mikroobrazowania SEM i TEM, skład chemiczny w objętości techniką ICP i powierzchniowy technikami XPS i FTIR. Ponadto, zbadano stabilność termiczną na bazie analizy termogravimetrycznej. Na podstawie analizy porównawczej próbek dowiodła skuteczności preparatyki oraz różnic w właściwościach fizykochemicznych kompozytów otrzymanych metodą solwotermalną z i bez mieszania. W końcowej części przedyskutowano właściwości katalityczne w reakcji syntezy węglanów. Analiza tej części badawczej doprowadziła mnie do kilku uwag oraz pytań, na które chciałbym uzyskać odpowiedź:

- W badaniach aktywności katalitycznej wyznaczano wartości TOF, które odniesiono do zawartości metalu w próbkach (równanie 9 str. 90). Z zestawienia na rysunku 48 można wyciągnąć wnioski, że za aktywność kompozytów będzie odpowiedzialna nie tylko miedź lecz również inne składowe kompozytów. Kolejnym problemem z liczeniem wartości TOF jest dostępność metalu (miedzi). Z przeprowadzonych badań wynika, że miedź w próbkach występuje zarówno w formie rozproszonej jak i zagglomeryzowanej, co oznacza, że część w tych zaglomeryzowanych nie będzie dostępna dla reagentów. Proszę w tym miejscu o komentarz własny Doktorantki odnośnie sensowności liczenia wartości TOF w przypadku materiałów niehomogenicznych. Czy nie można by w obliczeniach zastąpić TOF np. aktywnością specyficzną odniesioną do masy katalizatora?
- Jak wzrost temperatury wpływał na udział produktów ubocznych w trakcie reakcji ditlenku węgla z tlenkiem etylenu?
- Doktorantka dowiodła na podstawie analiz XRD, niskotemperaturowej adsorpcji azotu i spektroskopii FTIR, że próbki po obu procesach addycji ditlenku węgla do epoksydów ulegają dezaktywacji

nieodwracalnej. Porównanie wydajności obu węglanów w trzech cyklach zdaje się potwierdzać problemy z regeneracją katalizatorów. Mając na uwadze ten problem czy próbowano porównać jak heterogeniczne klasyczne katalizatory zachowują się w cyklach? Czy w podobny sposób tracą aktywność? Czy można w jakiś sposób odzyskać (przynajmniej częściowo) aktywność? Czy wydłużenie czasu reakcji pozwoli uzyskać większe przereagowania?

W kolejnym podpunkcie nr 2 Doktorantka kontynuuje tematykę addycji ditlenku węgla do tlenku styrenu. W badaniach zastosowała również materiał z rodziny HKUST-1, na bazie którego tym razem syntezowała kompozyt z tlenkiem grafenu zawierającym dodatkowo miedź i cer. Podobnie jak poprzednio materiały gruntownie scharakteryzowano wykorzystując szeroki warsztat technik fizykochemicznych. Tym razem dodatkowo analizy poszerzono o badania temperaturowej redukcji wodorem (TPR-H₂) oraz desorpcji amoniaku (TPD-NH₃) i ditlenku węgla (TPD-CO₂) celem identyfikacji odpowiednio centrów redoksowych i kwasowych/zasadowych. Obie z technik dostarczyły informacji zarówno jakościowych jak i ilościowych o w/w centrach. Ponadto, poszerzono znacząco paletę eksperymentów katalitycznych o badanie wpływu czasu reakcji, masy użytego katalizatora, stosunku molowego katalizator/kokatalizator oraz ciśnienia CO₂ (całkowitego) przy jakim prowadzono proces. Do tej części badań mam następujące uwagi/zapytania do Doktorantki:

- Doktorantka przypisała, co pozostaje w zgodzie z literaturą maksima redukcyjne poniżej 350 °C redukcji Cu²⁺ o różnym stopniu wyeksponowania i polimeryzacji, natomiast maksimum przy 375 °C do desorpcji gazów emitowanych z próbki w trakcie termicznej degradacji. Czy maksimum to nie może być związane z redukcją miedzi w matrycy HAKU-1 lub z oboma procesami jednocześnie, tj. redukcją miedzi i emisją gazów.

- Jaką rolę poza generowaniem dodatkowej powierzchni właściwej pełnił cer? Czy analizowano wpływ modyfikacji na selektywność do wszystkich produktów? Czy powstawały inne produkty poza SC?

W kolejnym 3 podrozdziale (ostatnim poświęconym procesom addycji ditlenku węgla do epoksydów) doktorantka zbadała przydatność matrycy MIL-100(Fe) modyfikowanych cynkiem. Wybór materiału był motywowany dużą otwartością jego kanałów i stabilnością termochemiczną. Analogicznie jak poprzednio scharakteryzowano materiały fizykochemicznie (przed i po reakcji) oraz katalitycznie w reakcjach addycji ditlenku węgla do tlenku propylenu i styrenu. Do tej części badań mam następujące uwagi:

- Z badań termogravimetrycznych (Rys.79) wynika, że najbardziej intensywna dekompozycja próbek (z emisją gazów) zachodzi w zakresie temperatur 300-400 °C, podczas gdy w badaniach TPR przypisano rozkład i redukcje (Fe²⁺ do Fe⁰) do maksimum pojawiającego się w temperaturze powyżej 450 °C. Jak można wyjaśnić to przesunięcie w temperaturze rozkładu matrycy? Czy może mieć ono związek z różnicami w naroście temperatury lub atmosfery redukującej/utleniającej? Czy Doktorantka

próbowała wykonać test TPD choćby dla samej matrycy, ale bez adsorpcji cząsteczki sądy (w jakiej temperaturze następuje rozkład matrycy bez dostępu tlenu)?

- Podobnie jak miało to miejsce we wszystkich poprzednich badaniach, w cyklach katalizator ulega dezaktywacji, a analizy fizykochemiczne dowodzą największych zmian w powierzchni właściwej. Pojawia się więc ponownie pytanie odnośnie dezaktywacji i regeneracji katalizatorów. Czy Doktorantka próbowała wyjaśnić przyczyny dezaktywacji? Czy brak refleksu od płaszczyzny [111] świadczyć może o degradacji matrycy MOF czy jej „zapychaniu” reagentami? Jak zmieniają się parametry matrycy po moczeniu jej wyłącznie, np. octanie etylu lub DMF?

W końcu ostatnia część badawcza poświęcona jest zastosowaniu modyfikowanych cerem i miedzią sieci metaloorganicznych typu PCN-222. Ten ostatni z badanych materiałów MOF przetestowano pod kontem aktywności w reakcji syntezy metanolu z ditlenku węgla i wodoru. PCN-222 oraz jego modyfikacje charakteryzują się powierzchnią właściwą zbliżoną do $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ oraz bardzo jednorodną strukturą mezoporów o średniej wartości średnicy $2.9\text{-}3.3 \text{ nm}$, co wskazuje na duże potencjał szczególnie w przypadku rozwiązań katalitycznych. Co prawda powierzchnia właściwa zmniejsza się po impregnacji miedzią, nie mniej jednak w dalszym ciągu wynosi powyżej $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Główną niewiadomą w tej części rozprawy jest stopień przereagowania oraz selektywność do pozostałych produktów reakcji. Z zestawień tabelarycznych (Tabela Z2) wynika, że pomimo użycia stechiometrycznej proporcji $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$ uzyskano wręcz znikome stopnie konwersji ditlenku węgla (dla najlepszego materiału $\text{Cu@PCN-22(A)} < 0.125\%$, a dla pozostałych $< 0,01\%$). Skąd tak małe przereagowania pomimo silnego rozwinięcia powierzchni właściwej oraz silnego zdyspergowania miedzi? W porównaniu z innymi materiałami, np. ze zwykłym Cu-ZrO_2 aktywność syntezowanych sieci z miedzią jest o co najmniej rząd wielkości mniejsza.

W podsumowaniu wyników i dyskusji, chciałbym nadmienić, że przedstawiona praca zawiera bardzo dobrze opisany bogaty materiał badawczy. Moje powyższe uwagi i zapytania mają charakter polemiczny. Ciąg zaproponowanych eksperymentów jest logiczny, a uzyskane wyniki poprawnie zinterpretowane. Niewątpliwie za najbardziej cenne osiągnięcie Doktorantki można uznać opracowanie serii katalizatorów zawierających w swoim składzie sieci metaloorganiczne o strukturze i porowatości kontrolowanych na poziomie molekularnym. Istotnym osiągnięciem jest też próba znalezienia nowej grupie materiałów zastosowań katalitycznych w nowoczesnej syntezie chemicznej bazującej na ditlenku węgla jako jednym z kluczowych surowców.

Uważna lektura pracy wykazała niewielką liczbę uchybienia natury edytorskiej. Dostrzeżone błędy i niejasności zestawiam poniżej:

- na rysunku nr 100 opis wskazuje, że przedstawiono wydajność (STY) i selektywność, podczas gdy na prawej osi „y” zestawiono wydajności przeliczone na zawartość miedzi w katalizatorze.

- str. 180 „CO2.”

- w opisie definicji TOF na str.90 podano, że „ n_{metal} ” oznacza liczbę moli metalu. Należałoby doprecyzować, którego z metali lub czy wszystkich.

- w opisie definicji selektywności na str.91 zdefiniowano n_{prod} jako liczbę moli produktów należałoby doprecyzować jakich produktów (CH_4 , CO)?

Z dołączonego do pracy doktorskiej dorobku naukowego wynika, że Doktorantka jest współautorem 4 publikacji, z czego dwie mają związek z tematykom niniejszej pracy. Pierwsza praca dotyczy preparatyki i charakterystyki materiałów kompozytowych na bazie HKUST-1 z grafenem/tlenkiem grafenu, a ostatnia w zestawieniu czwarta serii materiałów HKUST-1 z cerem do dopalania CO. Pozostałe prace dotyczą badań poświęconych reakcji konwersji metanu z ditlenkiem węgla do gazu syntezowego (tzw. suchego reformingu). Mając na uwadze strukturę rozdziałów przypuszczam, że w najbliższym czasie pojawią się kolejne publikacje z współautorstwem Doktorantki dotyczące pozostałych przebadanych materiałów MOF. Ponadto, swoje wyniki badań Doktorantka prezentowała aktywnie (osobiście) na licznych konferencjach krajowych i zagranicznych. Była też nagrodzona za osiągnięcia naukowe Stypendium Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. W przedstawionym dorobku brak informacji na temat udziału w projektach oraz stażach naukowych. W podsumowaniu uważam, że pod względem dorobku naukowego i aktywności naukowej doktorantka spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora.

4. Podsumowanie

Recenzowana praca doktorska Pani mgr inż. Pauliny Jagódki przedstawia badania stanowiące oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Doktorantka przeprowadziła szereg złożonych i wieloetapowych syntez, badań fizykochemicznych oraz testów katalitycznych osiągając cel jakim było opracowanie formuły nowych katalizatorów na bazie MOF dla wybranych procesów konwersji ditlenku węgla. Wykazała się bardzo dobrym przyswojeniem metod preparatyki zaawansowanych materiałów ich charakterystyki fizykochemicznej i katalitycznej.

Mając na uwadze powyższe stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska w pełni spełnia kryteria stawiane kandydatom w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020r poz.85 z późn. zm.). Wnioskuje więc do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr Pauliny Jagódki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

