

Prof. dr hab. Andrzej Kotarba  
Grupa Chemii Powierzchni i Materiałów  
Zakład Chemii Nieorganicznej  
kotarba@chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

Kraków, 07.06.2015

## RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr inż. Daniela Smykowskiego**

p.t.: „**Modelowanie molekularne katalizatorów  
do redukcji ditlenku węgla**”

wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej

promotorzy pracy: **dr hab. inż. Jerzy Szczygieł,**

**dr inż. Bartłomiej Szyja**

Wydział Chemii

We współczesnym, technologicznie rozwijającym się świecie dynamicznie wzrasta zapotrzebowanie na energię. Obecnie zdecydowaną większość energii ludzkość czerpie z paliw kopalnych: węgiel kamienny, ropa naftowa, gaz ziemny, co skutkuje emisją do atmosfery dwutlenku węgla. Choć intensywnie poszukiwane są możliwości wykorzystania alternatywnych źródeł energii z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że emisja dwutlenku węgla produkowanego przez człowieka będzie w najbliższej przyszłości wzrastać. Problem eliminacji rosnącej emisji CO<sub>2</sub> staje się więc jednym z ważniejszych wyzwań dla chemii i inżynierii środowiska. W tym kontekście obserwuje się intensyfikację badań zarówno w zakresie podstawowym, jak i aplikacyjnym. Duże nadzieje wiąże się z opracowywaniem ścieżek katalitycznej redukcji dwutlenku węgla, które w przemyśle należą do najwydajniejszych i najtańszych.

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

W chwili obecnej do opracowywania nowych układów katalitycznych coraz częściej wykorzystuje się metody chemii obliczeniowej. Symulacje takie stwarzają możliwości wniknięcia w mechanizm reakcji na poziomie molekularnym i identyfikację najtrudniejszych jej etapów. Te z kolei dostarczają istotnych racjonalnych przesłanek do projektowania nowych efektywnych układów katalitycznych. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Daniela Smykowskiego dołącza bezpośrednio do tego nurtu badań. Praca poświęcona jest badaniom procesów adsorpcji oraz reakcji dwutlenku węgla na wybranych centrach katalitycznych stosując metody modelowania molekularnego.

Praca zawiera 135 ponumerowanych stron i jest zredagowana w nietypowym układzie, wymuszonym przez rozległą tematykę i kilka wątków badawczych. Otwierający pracę rozdział wprowadzający zawiera przegląd najważniejszych wątków tematycznych związanych z emisją CO<sub>2</sub> do atmosfery, możliwościami jej ograniczania i ścieżek utylizacji CO<sub>2</sub> oraz ogólny przegląd możliwości modelowania procesów fizykochemicznych. Następujący po nim rozdział 2 zawiera opis i wyniki symulacji składów równowagowych mieszanin reakcyjnych dla reakcji uwodornienia dwutlenku węgla.

Po tych dwóch rozdziałach o charakterze wprowadzającym, następują cztery rozdziały (rozd. 3-6), z których każdy poświęcony jest innemu układowi katalitycznemu i stanowi niezależną całość. W każdym zatem znaleźć można zarówno opis problemu badawczego, stosowanego modelu i warsztatu obliczeniowego, uzyskane wyniki, ich interpretację i dyskusję oraz krótkie podsumowanie. Wspólną osią tematyczną opisanych badań, zgodną z tytułem pracy, jest dostarczenie podstaw teoretycznych do projektowania katalizatorów utylizacji dwutlenku węgla. Tak skonstruowana praca odzwierciedla rzadko spotykany na poziomie doktoratu schemat, ponieważ stanowi on ogromne wyzwanie dla Autora. (Taki układ pracy jest przeważnie

spotykany w rozprawach habilitacyjnych). Każdy z czterech rozdziałów wymagał bowiem innego modelu obliczeniowego i metodycznego. I tak, w rozdz. 3.1 opisano adsorpcję dwutlenku węgla na zeolicie typu DOH funkcjonalizowanym wybranymi kationami metali Zn, Ni, Pd (DFT/SIESTA). Rozdział 3.2 poświęcono modelowaniu adsorpcji dwutlenku węgla na wybranych typach zeolitów zawierających klastery Ir<sub>4</sub> (Monte Carlo/Accelrys Materials Studio/Sorption). W rozdz. 4 opisano badanie mechanizmów uwodornienia dwutlenku węgla na jednym z wybranych układów: fojazyt zawierający klastery Ir<sub>4</sub> (DFT/VASP, NEB). Rozdział 5 dotyczy badań aktywności katalitycznej kompleksów kleszczowych rutenu w reakcji uwodornienia dwutlenku węgla do kwasu mrówkowego (DFT/Gaussian). Rozdział 6 poświęcono zbadaniu procesu elektroredukcji CO<sub>2</sub> na powierzchni elektrody Cu/Ni (DFT/VASP).

W każdym więc rozdziale Autor dokonuje wprowadzenia w model obliczeniowy, omawia wyniki, oraz krótko je podsumowuje bowiem w następnym rozdziale pojawiają się nowe wątki badawcze. Zadanie to niełatwe, wymaga bowiem zręcznej selekcji i doboru informacji niezbędnych do zrozumienia kontekstu badawczego danego rozdziału oraz istoty przeprowadzonych w nim badań, unikając jednocześnie powtórzeń. Autor poradził sobie z tym problemem dość dobrze. Rozdziały stanowią w pewnym sensie autonomiczne zagadnienia i tak też mogą być czytane i analizowane.

Wyniki w każdym z rozdziałów są stosunkowo dobrze udokumentowane, ich prezentacja jest jasna i przekonywująca, szata graficzna rysunków i wykresów poprawna. Przyjęte założenia i uproszczenia są racjonalne, a dyskusja wyników spójna. Warto nadmienić, że wyniki badań zawarte w każdym z rozdziałów stanowią podstawę publikacji w renomowanym czasopiśmie naukowym, poświęconym chemii obliczeniowej (*Journal of Molecular Graphics and Modelling*), czy katalizie (*ACS Catalysis*). Świadczy to o wysokiej jakości uzyskanych w ramach pracy wyników (Doktorant jest pierwszym autorem w trzech publikacjach).

Do najciekawszych wyników i osiągnięć pracy należy zaliczyć:

1. Wykonanie badań nad procesami adsorpcji i katalitycznej redukcji dwutlenku węgla metodami modelowania molekularnego dla szerokiego zbioru układów katalitycznych (hetero i homo) i uzyskanie zbioru dobrze udokumentowanych, spójnych wyników.
2. Sprawdzenie wpływu funkcjonalizacji zeolitu poprzez wprowadzenie kationów  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  oraz klasterów irydu  $\text{Ir}_4$  na procesy adsorpcji i sorpcji  $\text{CO}_2$ .
3. Wykazania aktywności klasterów  $\text{Ir}_4$  w uwodornieniu dwutlenku węgla oraz kluczowej roli wody dla przebiegu reakcji katalitycznej.
4. Przeprowadzenie analizy aktywności katalitycznej nowych kompleksów kleszczowych rutenu Ru-CNC w reakcji uwodornienia  $\text{CO}_2$  (potwierdzonej następnie wynikami eksperymentalnymi).

W pracy natrafić można na kilka drobnych błędów, anglicyzmów i niezręczności. Są one jednak, jak na prace doktorską, rzadkie. Za największe niedociągnięcie edycyjne pracy uważam pewne zamieszanie w tytułach rozdziałów. Tytuł rozdziału powinien precyzyjnie odzwierciedlać jego treść. Dlatego też tytuły podrozdziałów 1.1.2.1 i 1.1.2.2 (Kataliza heterogeniczna, Kataliza homogeniczna) uważam za błędne. Co więcej, takich samych tytułów użyto odpowiednio dla części A i B pracy. Chociaż rozdziały 3-6 mają podobną strukturę tylko w rozdz. 4 można znaleźć wyróżniony cel (podrozdz. 4.1). Co prawda na początku pracy wprowadzono rozdział „Cel i zakres pracy” jednak nie podano w nim żadnego celu (poza tytułem, słowo „cel” nie pada w nim ani raz). Tym bardziej wskazanie, w każdym z rozdziałów, celów operacyjnych ułatwiłoby zrozumienie zamiarów Autora. Z obowiązku recenzenta wspomnę też, że w lwiej części pracy (od str. 44) wszystkie legendy i opisy osi na prezentowanych wykresach są zamieszczone w języku angielskim.

Całościowo praca stoi na wysokim poziomie merytorycznym, bez wątplenia zawiera nowe elementy dotyczące wiedzy na temat mechanizmów adsorpcji i katalitycznej redukcji dwutlenku węgla. Mgr inż. Daniel Smykowski wykazał rzadkie, na tym etapie kariery, szerokie umiejętności w prowadzeniu badań z zastosowaniem szeregu metod, modeli i programów obliczeniowych na różnym poziomie teorii opisu zjawisk fizyko-chemicznych. Umiejętności modelowania układów katalitycznych na poziomie molekularnym, stochastycznym i termodynamicznym przekształcają Doktoranta w zaawansowanego badacza w obszarze zastosowania metod obliczeniowych do symulacji procesów powierzchniowych.

Zagadnienia, które chciałbym przedyskutować z Autorem w trakcie obrony:

1. Na jakiej podstawie wybrano odległości CO<sub>2</sub>-kation zamieszczone w Tabeli 3.1 (str. 47)? Dlaczego brak jest korelacji pomiędzy podanymi odległościami i wartościami energii adsorpcji?
2. Proszę o wyjaśnienie znaczenia punktów na krzywych Ir-C oraz Ir-O na Rysunku 3.11 (str. 64). Czy suma podwojonej wartości Ir-O i Ir-C nie powinna równać się wartości energii referencyjnej?
3. Proszę o podanie cech katalizatora do redukcji CO<sub>2</sub>, które Autor uważa za najistotniejsze z praktycznego punktu widzenia. Jak można je sparametryzować? Które z parametrów są dostępne na drodze obliczeniowej, a gdzie jesteście zdani na wyniki eksperymentów?
4. Wartość wyników symulacji polega na ich możliwościach predykcyjnych. Jakie badania eksperymentalne weryfikujące wyniki uzyskane w pracy zaproponowałby Autor?

**W podsumowaniu stwierdzam, że mgr inż. Daniel Smykowski przedstawił ciekawą rozprawę doktorską, zawierającą rozległe i bardzo interesujące wyniki z wyraźnymi elementami nowości naukowej. W mojej opinii spełnia ona wszelkie wymagania, zarówno formalne, jak**

i zwyczajowe, określone przez art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (D.U.R.P., nr 65, poz. 595, roz. 3, art. 26). Wnoszę więc do Rady Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

A. Kotarba