



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

Kraków, 26.09.14

RECENZJA

pracy doktorskiej mgra Piotra Woszczyńskiego zatytułowanej
*„Metoda wyznaczania gęstości energii powierzchniowej katalizatorów techniką
odwróconej chromatografii gazowej”*

wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej,
pod opieką promotorską prof. dr hab. Ludwika Komorowskiego

Poznanie szczegółowej struktury powierzchni katalizatorów heterogenicznych wraz z jej możliwie pełną ilościową charakterystyką energetyczną należy bez wątpienia to najbardziej istotnych zagadnień poznawczych współczesnej katalizy, warunkujących w znaczny sposób zrozumienie związków pomiędzy ich budową, właściwościami adsorpcyjnymi a reaktywnością.

Przy opisie niejednorodnych powierzchni ciał stałych wykorzystuje się zazwyczaj funkcję rozkładu energii adsorpcji, która opisuje ich niejedność względną (względem wybranego adsorbentu) i powiązana jest najogólniej z eksperymentalną izotermą adsorpcji przez całkowite równanie Fredholma pierwszego rodzaju. Ze względu na fakt, iż jest to równanie źle uwarunkowane, jego rozwiązanie wymaga regularyzacji i zastosowania specjalnych metod analitycznych bądź numerycznych, aby otrzymać stabilne rozwiązania. W tym kontekście wybór tematyki rozprawy doktorskiej pana mgra Piotra Woszczyńskiego należy uznać za trafny, aktualny i ambitny. Jego praca poświęcona jest bowiem opracowaniu metody wyznaczania gęstości energii powierzchniowej katalizatorów z wykorzystaniem techniki odwróconej chromatografii gazowej. Zastosowanie tej metody w badaniach katalitycznych w Polsce jest wciąż rzadkie, a ilościowa interpretacja wyników - daleka od rutynowego działania - wymaga opanowania zaawansowanych metod numerycznych.

Manuskrypt, w klasycznym podziale na część literaturową i doświadczalną, liczy 127 ponumerowanych stron, pogrupowanych na 8 rozdziałów, uzupełnionych wykazem literatury

i dwoma aneksami. Spis cytowanej literatury zawiera 104 odnośniki, w większości w sposób adekwatny oddających stan aktualnej wiedzy w tej tematyce badań. Pewne zastrzeżenia mogą budzić zbyt liczne odnośniki do częściowo zdezaktualizowanych podręczników akademickich w języku polskim oraz rozpraszające uwagę zbyt szczegółowe tabele z mnóstwem niekoniecznie potrzebnej informacji. Odnosząc się do strony formalnej manuskryptu, przedstawiony tekst jest napisany w sposób zwięzły i dość łatwy w lekturze. Pod względem edytorskim rozprawa została przygotowana poprawnie, z nielicznymi błędami typograficznymi i wyróżnia się czytelnym formatem, lecz niezbyt dopracowaną szatą graficzną (niektóre rysunki są mało czytelne, a dobór kolorów dość przypadkowy).

We wprowadzeniu, poprzedzonym spisem treści, streszczeniem oraz indeksem używanych akronimów, Doktorant przedstawia tematykę badawczą oraz ogólny cel przedłożonej dysertacji: *”opracowanie prostej, szybkiej i taniej metody pomiarowej pozwalającej na ocenę struktury powierzchni katalizatorów i zmian, jakie zachodzą na ich powierzchni pod wpływem różnych czynników”*, wskazując na jej metodologiczne ukierunkowanie. Precyzyjne wypunktowanie szczegółowych celów operacyjnych z pewnością ułatwiłoby lepsze zrozumienie założeń poznawczych pracy.

Część literaturowa liczy 5 rozdziałów rozbitych na podpunkty. Pierwszy z nich (dość niefortunnie połączony z Wprowadzeniem), poświęcono krótkiemu omówieniu podstawowych parametrów chromatograficznych oraz metod wyznaczania izoterm adsorpcji na podstawie analizy pasm GC. Kolejny rozdział 2. dotyczy przeglądu danych literaturowych na temat oddziaływania powierzchni katalizatorów z adsorbatem. W moim odczuciu w ogólnych zarysach ta część pracy została napisana poprawnie, jednakże zawiera ona spore fragmenty ujęte w sposób za mało syntetyczny, bez wyraźnego uwypuklenia istoty zagadnienia. Przykładowo, Doktorant poświęcił wiele miejsca omówieniu dość historycznych prac z lat 60-tych ubiegłego wieku. Co prawda na str. 14. wspomniane zostały możliwości wykorzystania metod chemii kwantowej, jednak brakuje szerszego odniesienia się do ich kluczowej roli we współczesnym modelowaniu procesów powierzchniowych.

Następny, znacznie krótszy rozdział 3., poświęcony został omówieniu zagadnienia heterogeniczności powierzchni. Wątpliwości budzi tutaj wyróżnienie fizycznych i chemicznych źródeł niejednorodności, w moim rozumieniu są to raczej różne aspekty tej samej rzeczywistości, a podział taki w istocie poznawczo niewiele wnosi. Rozdział ten zyskałby na klarowności przez syntetyczne podsumowanie omawianych tutaj zagadnień.

Rozdział 4. Doktorant przeznaczył na omówienie funkcji gęstości energii - kluczowego zagadnienia niniejszej pracy doktorskiej. Przedyskutowane zostały ograniczenia wynikające z matematycznej postaci całkowitego równia Fredholma, oraz najprostsze rozwiązania oparte na przybliżeniu kondensacyjnym i przybliżeniu prostokątnej funkcji gęstości energii oraz jądrze opartym na lokalnej izotermie Langmuira (z pominięciem oddziaływań lateralnych) i Fowlera-Guggenheima (z uwzględnieniem oddziaływań lateralnych pomiędzy cząsteczkami adsorbentu). Bardziej zaawansowane metody zostały jednak omówione bardzo zdawkowo i zasadniczo ograniczają się do odwołania do szczegółowych monografii, ze szkodą dla merytorycznej wagi tego rozdziału.

Przegląd technik eksperymentalnych, stosowanych do wyznaczania funkcji gęstości energii, stanowi treść obszernego rozdziału 5. Omówione zostały metody oparte na pomiarach statycznych, kalorymetrycznych, programowanej termodesorpcji oraz chromatografii gazowej (odwróconej i z zatrzymaniem przepływu). Niestety również w tym rozdziale Doktorant ogranicza się do omówienia najprostszych zagadnień, odsyłając czytelnika do literatury w przypadkach bardziej złożonych. Część literaturową pracy kończy rozdział 6., w którym Doktorant dokonał przeglądu wybranych prac dotyczących wyznaczania widm energii typowych sorbentów i nośników.

W podsumowaniu literaturowej części dysertacji, należy podkreślić, iż pomimo wspomnianych mankamentów (*semper in altum*) stanowi ona dość zgrabne i zwarte wprowadzenie do tematyki rozprawy i wskazuje na rozpoznanie przez Doktoranta głównych nurtów badawczych w tej dziedzinie.

Zestaw eksperymentalny, stosowane materiały, metody analizy chromatogramów oraz uzyskane wyniki zostały omówione w części doświadczalnej w obszernym rozdziale 7. Wyniki eksperymentalne zostały opisane w sposób zwarty, a najbardziej istotne dane zebrane w licznych tabelach. Pewną wadą tego rozdziału jest jednak zbyt duża rozwlekłość przez podawanie nadmiernej liczby szczegółów technicznych, wartości parametrów pośrednich lub wtórnych, które nie wnoszą istotnego wkładu dla głównego tematu pracy. Na podkreślenie zasługuje podrozdział 7.4, w którym w szczegółowy sposób wyjaśniono techniczne aspekty procedur matematycznych stosowanych przez Doktoranta do obróbki i analizy danych chromatograficznych, metod kalibracji oraz wyznaczania funkcji rozkładu gęstości energii. Niestety brak wyjaśnienia wszystkich symboli, kolizja oznaczeń oraz brak jednostek utrudnia szczegółową analizę przytoczonych wzorów. W rozdziale 7.7.3-4 przy omawianiu sposobu prezentacji wyników (widma energetyczne na Rys. 29-32) brak właściwie dyskusji, z czego

wynikają drastyczne różnice pomiędzy zastosowanymi metodami kalibracji obserwowane dla 1,4-dioksanu (Rys. 32). Podobna uwaga dotyczy pozostałych podrozdziałów (7.8.3-4, 7.9.3-4), gdzie zachowano również podział na prezentacje wyników oraz ich pobieżne omówienie, bez próby pogłębionej analizy. Można oczekiwać, że w pracy ukierunkowanej metodologicznie, takie zagadnienia będą przedyskutowane szczegółowo.

Opracowana przez Doktoranta metoda została zastosowana do wyznaczania rozkładu gęstości energii dla dwóch rodzajów katalizatorów – klinoptylolitu i spinelu kobaltowo-cynkowego – poddanych różnemu traktowaniu chemicznemu. Uzyskane wyniki przedstawiono w formie rozplecionych widm energetycznych i obszernych tabel oraz, dla lepszej przejrzystości obserwowanych zmian energetycznych i zmian stężeń, wykresów słupkowych. Zaobserwowano niewielkie zmiany położenia pasm (energii) oraz znacznie dramatyczniejsze zmiany ich intensywności pod wpływem działania kwasów solnego i siarkowego oraz EDTA. Dobór tych reagentów wydaje się być dość przypadkowy, stąd pojawia się trudność w wyciąganiu bardziej szczegółowych wniosków, dotyczących przypisania obserwowanych pasm do konkretnych centrów.

W świetle powyższych wyników, ciekawsze rezultaty otrzymano w przypadku badań katalizatorów spinelowych, gdzie Doktorant podjął udaną próbę korelacji widm energetycznych z ich kwasowością oraz aktywnością w reakcji rozkładu cykloheksanolu. Racjonalnego doboru cząsteczek sond dokonano na podstawie ich wartości pK_a , co zasługuje na podkreślenie. Przeprowadzone badania wykazały, że kwasowość całkowita rośnie ze stężeniem centrów aktywnych. Natura tej korelacji jest jednak niejasna, biorąc pod uwagę strukturę powierzchni spinelu oraz fakt, że zastosowane cząsteczki sondy próbują centra zasadowe (*vide* str. 96). Bardziej złożone korelacje zaobserwowano w przypadku konwersji cykloheksanonu. Stosunek cykloheksanonu do cykloheksenu maleje ze stężeniem centrów aktywnych dla pasma 4 (etanol), pasma 2 (aceton), pasma 1 (cykloheksanol), natomiast rośnie dla pasma 2 i 4 (2-propanol), co jest wynikiem dość nieoczekiwanym. Pasma 2 i 4 bowiem znacznie różnią się energią, zatem również naturą chemiczną centrów, stąd rodzi się pytanie na jakich centrach właściwie zachodzi reakcja katalityczna? Co oznacza spadek aktywności katalitycznej ze wzrostem liczby centrów aktywnych (rys. 53, 54)? Wątpliwości tych nie rozwiewa interpretacja wyników na str. 85. *„różnice wartości energii oraz liczby centrów aktywnych na widmach energetycznych otrzymanych w wyniku oddziaływań różnych sond, prawdopodobnie wynikają z różnic wynikających zarówno z mocy kwasowej jak i z budowy przestrzennej adsorbatów. Przykładowo prosta, liniowa cząsteczka etanolu wskazująca na 3 grupy centrów zasadowych, a rozbudowana przestrzennie cząsteczka heksanolu tylko na*

jedną grupę centrów". Dekonwolucja widm energetycznych dla etanolu na 5 pasm (rys. 53), a dla cykloheksanolu na 4 pasma (rys. 56) sugeruje nam sytuację raczej odmienną.

Końcowe podrozdziały poświęcono zbadaniu wpływu pre-adsorpcji wody i etanolu na zmianę właściwości kwasowo-zasadowych badanych spineli, zachowując analogiczną metodę analizy uzyskanych danych i opisową formę ich dyskusji. Interpretacje uzyskanych wyników epitomizują w dość spekulatywny sposób rysunki 61-67. Zaproponowane dyskusyjne formy adsorpcji trudno jest jednoznacznie wywieść opierając się jedynie na danych adsorpcyjnych i bez wątplenia wymagają one potwierdzenia metodami spektroskopowymi wspomaganymi przez obliczenia kwantowo-chemiczne.

Zauważone elementy dyskusyjne, które chciałbym przedyskutować w trakcie obrony pracy:

1. Jaka jest zaleta określania stałej detektora FID, jeśli dysponujemy krzywymi kalibracyjnymi dla poszczególnych adsorbatów. Wydzielanie liczby atomów węgla we wzorze (49) nie jest przekonywujące. Z czego wynikają tak duże różnice w kształcie widma energetycznego w zależności od metody kalibracji (Rys. 30-32).
2. Jaki cel miały pomiary temperaturowe adsorpcji, a w związku z tym, jaka jest przyczyna niemonotonicznych zmian pojemności monowarstwy (a_m) i obserwowanej rozbieżności wartości parametru C (tabela 4 na str. 50) dla pomiarów w różnych temperaturach?
3. Dekonwolucja widm energetycznych przedstawionych na Rys 37-40, ze względu na dużą szerokość pasm, wskazuje na znaczną niejednoznaczność końcowych wyników. Metryka oparta na współczynniku dopasowania R^2 jest prawdopodobnie zbyt mało czuła ze względu na szумы i prowadząc do wielu alternatywnych rozwiązań (różnej liczby pasm) wyraźnie zawodzi. O ile zasada minimalizacji liczby pasm nie budzi większych wątpliwości, to przyjęcie jako dodatkowego kryterium wartości współczynnika dopasowania R^2 w zakresie 0.98-0.99, jest dość dyskusyjne. Być może bardziej skuteczna byłaby tutaj funkcja celu oparta na maksymalnej entropii. Chciałbym poznać również opinię Doktoranta, na ile tak duże rozmycie energetyczne pasm (*vide* rys. 53 na str. 82, gdzie pasmo 4 rozmywa się na cały zakres widma energetycznego) jest uzasadnione heterogenicznością centrów aktywnych i ich oddziaływania z adsorbatem. W tym kontekście, jaka jest interpretacja fizyczna poszczególnych pasm, jeśli ich energie znacznie nakładają się na siebie.

4. Wyznaczone zmiany energetyczne centrów aktywnych pod wpływem różnego traktowania adsorbentu są niezwykle małe poniżej 2kJ/mol (porównywalne ze średnią energią termiczną w temperaturze pomiaru chromatograficznego). Do jakiego stopnia są one istotne?

Nie jest intencją recenzenta wytykanie wszystkich potknięć i niedociągnięć, gdyż nie wpływają one znacząco na końcową pozytywną ocenę merytoryczną przedstawionej pracy. Wynika to raczej z formalnego obowiązku niż z chęci wytykania błędów.

W podsumowaniu, stwierdzam, iż przedstawione w rozprawie wyniki wskazują, że mgr Woszczyński opracował zaawansowany warsztat badawczy pozwalający na ilościowe wyznaczenie widm gęstości energii dla adsorbentów i materiałów katalitycznych na podstawie pomiarów chromatograficznych. Udało mu się uzyskać znaczące metodologicznie rezultaty, a na podkreślenie zasługują procedury obliczeniowe w języku R do ilościowej analizy danych. Szkoda jednak, że Doktorant nie pokusił się o próbę pogłębionej, krytycznej dyskusji uzyskanych wyników, co jest widoczną słabością części aplikacyjnej niniejszej rozprawy.

Reasumując chciałbym stwierdzić, że przedstawioną mi do recenzji rozprawa spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, dlatego też wnoszę o dopuszczenie mgra Piotra Woszczyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Zbigniew Sojka