

Kraków 11 08 2015

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr Pawła Przemysława Boroña pt „An influence of speciation of transition metal species introduced into zeolites on their catalytic activity in the process of nitrogen oxides conversion”

Przedłożona do recenzji praca doktorska pt. An influence of speciation of transition metal species introduced into zeolites on their catalytic activity in the process of nitrogen oxides conversion”, wykonana na Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod opieką prof. Lucjan Chmielarza (Wydział Chemii UJ) oraz Prof. Stanisława Dźwigaja (Pierre and Marie Curie University, Francja) wpisuje się w zakres badań dotyczących poszukiwania efektywnych katalizatorów do usuwania tlenków azotu z atmosfery, tzw. proces DeNO_x. Badania nad katalizatorami dla tych procesów zalicza się do zagadnień z zakresu „katalizy w ochronie środowiska”. Potwierdza to, że badań wykonane przez Doktoranta dotyczą bardzo ważnego i aktualnego zagadnienia.

Procesy katalityczne usuwania tlenków azotu tzw. procesy SCR (selective catalytic reduction of nitrogen oxides) badane są od dawna, testowano bardzo wiele różnorodnych katalizatorów, min. nośnikowe katalizatory metaliczne jak i tlenki metali przejściowych w różnych konfiguracjach jak i wpływ wielu promotorów. Pośród licznych katalizatorów tlenkowych badano katalizatory na podstawie m.in. tlenku chromu, vanadu, żelaza, kobaltu, miedzi. Pomimo szeroko prowadzonych badań i dużej różnorodności badanych układów katalitycznych, uzyskanie katalizatora o wysokiej aktywności w jak najniższej temperaturze reakcji konwersji tlenków azotu jak i charakteryzującego się stabilną aktywnością (efekty dezaktywacji) stanowi trudny i skomplikowany problem.

W obecnej pracy podjęto badania dotyczące katalizatorów na podstawie jonów Fe, Co i Cu, które wprowadzone zostały do różnych matryc zeolitowych. Aktywność tych katalizatorów testowana była w dwu reakcjach, konwersji N₂O oraz selektywnej redukcji NO amoniakiem w obecności tlenu (SCR process). W reakcjach tych istotną rolę odgrywają zarówno centra redoksove, wpływające na wiązanie, konwersje NO, jak i centra kwasowe warunkujące reaktywność cząsteczek amoniaku. Powoduje to stosunkowo wysoki stopień skomplikowania zagadnienia centrów aktywnych od strony właściwości katalizatora. Celem badań wykonanych w ramach obecnej pracy stało się określenie roli obecności jonów metali Co, Cu i Fe wprowadzonych do zeolitów na aktywność katalizatorów w reakcjach konwersji tlenków azotu. Pod pojęciem „roli” rozumieć należy ilość jak i sposób wiązania jonów tych metali w matrycach zeolitowych. Do badań stosowane były trzy zeolity, BEA, ZSM-5 oraz mordenit (MOR), różniące się modulem krzemowym (Si/Al), stężeniem i mocą centrów kwasowych jak i strukturą. Stosując te zeolity przeprowadzono syntezę szeregu katalizatorów stosując trzy podstawowe metody syntezy, impregnację, wymianę jonową oraz metodę syntezy 2-etapową nazwaną „post-synthesis method”. Metody impregnacji i wymiany jonowej są to metody dobrze znane i od dawna stosowane w szeregu badaniach w celu wprowadzenia jonów metali do zeolitów. Na metodę „post-synthesis method” składają się dwa etapy, pierwszy to wstępne usunięcie pewnej części atomów glinu ze struktury zeolitu, które można określić jako „dealuminacja” zeolitu, prowadzone poprzez traktowanie wyjściowego zeolitu kwasem azotowym w kontrolowanych warunkach. Do tak uzyskanych

materiałów zeolitycznych zubożonych w atomy Al wprowadzane są następnie jony metali przejściowych. Analiza danych literaturowych pokazuje, że metoda ta opracowana w grupie Prof. Dźwigaja została z powodzeniem zastosowana do syntezy katalizatorów na osnowie zeolitu BEA zawierającego jony V, Co, Fe, Cu jak i Cr. Cechą szczególną tej metody jest możliwość uzyskania katalizatorów zawierających „izolowane centra aktywne- jony metali przejściowych”, gdyż jony te umiejscawiają się w lukach strukturalnych wytworzonych po usunięciu atomów Al. Tego typu rozkład centrów aktywnych jest szczególnie interesujący, gdyż preparaty syntezowane metodami impregnacji zawierają zwykle różnorodne formy, m.in. jony metali w strukturach tetradecnych, oktaedrycznych jak i w różnym stopniu zagregowane tlenki metali przejściowych. Katalizatory V-BEA zawierające tego typu izolowane centra aktywne wykazały bardzo interesujące właściwości w reakcji utleniającego odwodornienia propanu, preparaty Fe-BEA charakteryzowała wysoka aktywność w reakcjach utleniania CO oraz selektywnej redukcji NO alkoholami i propanem.

Metoda ta zastosowana została również w obecnej pracy do syntezy katalizatorów Fe, Co i Cu na osnowie zeolitu BEA. W ten sposób Doktorant wzbogacił opisane już w literaturze katalizatory tlenkowe na osnowie Fe, Co, Cu o nowy rodzaj katalizatorów dla procesu DeNO_x. Uzyskano 2 serie katalizatorów dla materiałów BEA różniących się zawartością Al, a więc modulem krzemowym, Si/Al = 100 i Si/Al = 1000, każda seria obejmowała katalizatory zawierające jony Fe lub Co o zawartości 1, 4 i 9 % wag. W konsekwencji uzyskano bardzo szeroki zestaw katalizatorów, obejmujący ponadto katalizatory syntezowane metodami wymiany jonowej, impregnacji oraz na osnowie zeolitów ZSM-5 i mordenitu. Kolejną grupę stanowiły katalizatory na osnowie zeolitu BEA, które oprócz Fe lub Co zawierały dodatkowo jony Cu.

Z jednej strony obrazuje to jak bardzo szerokie badania zostały wykonane przez Doktoranta, z drugiej pokazuje jednak jak mozolną pracę musi wykonać czytelnik, aby prawidłowo przeanalizować wyniki dotyczące badań tak dużej liczby katalizatorów, które różnią się bardzo niewiele w nazwach-skrótach wprowadzonych przez autora, a różnią się zasadniczo w swoich właściwościach fizykochemicznych jak i katalitycznych. Przedłożona praca została przygotowana w języku angielskim, jest bardzo obszerna gdyż obejmuje aż 255 stron, nie mniej jednak nie zawiera ani jednej Tabeli umożliwiającej szybkie i łatwe porównanie właściwości nośników zeolitycznych czy też katalizatorów lub sumującej wyniki aktywności katalitycznej. Nie zawiera również typowego dla prac doktorskich Wstępu, który znakomicie przygotowuje czytelnika do lektury pracy. Uzyskane wyniki są niezwykle obszerne i przedstawione są w formie dużej liczby, 76 rysunków, których spis zamieszczony został na początku Pracy. Praca przygotowana jest bardzo starannie, z zachowaniem tradycyjnego układu, zawiera część literaturową, doświadczalną, opis wyników oraz podsumowujące wnioski. W bardzo bogatej i starannie przygotowanej części literaturowej (55 stron) dominują informacje dotyczące zeolitów, ich syntezy, rodzajów, właściwości, itd. Opisane są również zagadnienia dotyczące procesu katalitycznego usuwania tlenków azotu jak i skrótowo przedstawione zagadnienia doboru katalizatorów dla tych procesów. Rodzaj informacji zawartych w tej części, sposób ich dyskusowania wskazują na dużą wiedzę i dojrzałość naukową Doktoranta. Część doświadczalna (21 stron) zawiera opis syntezy katalizatorów oraz podstawy teoretyczne metod, które zostały zastosowane przez Doktoranta do charakteryzacji właściwości fizykochemicznych katalizatorów. Katalizatory charakteryzowane były zarówno pod kątem poznania „formy” jonów metali wprowadzonych do zeolitów (m.in. UV-VIS, FT-IR, XPS, EXAFS, TPR, spektroskopia Mossbaurea) jak i ich właściwości kwasowych (sorpcja CO, NH₃, pirydyny). Rozdział przedstawiający uzyskane wyniki stanowi aż 157 stron, a wnioski końcowe to tylko 5 stron. Ta krótka charakteryzacja pracy oddaje ogrom pracy wykonanej przez Doktoranta, która zaowocowała już opublikowaniem tylko części uzyskanych przez niego wyników w 4 publikacjach w liczących

się czasopismach *Appl. Catalysis B* (2013), *Catalysis Today* (2014), *Microporous and Mesoporous Materials* (2015) oraz *Catalysis Today* (2014), w druku.

Należy wyraźnie podkreślić, że szerokie spektrum technik zastosowanych do charakteryzowania katalizatorów zawierających trzy różne jony, Fe, Co i Cu wymusiły konieczność zapoznania się przez Doktoranta z bardzo rozległym materiałem dotyczącym danych nt. częstości pasm w widmach UV-VIS, energii wiązań BE (XPS), częstości pasm w widmach FT-IR dla wiązań z CO, NO, itd.

Nie mniej jednak, pomimo tych oczywistych i niepodważalnych zalet przedłożonej Pracy, niepisany obowiązek recenzenta jest sformułowanie również krytycznych uwag. Bardzo ogólne, całościowe spostrzeżenie nasuwające się w trakcie lektury Pracy wydaje się wskazywać, że przy tak obszernym i rozległym materiale konieczne jest pewne usystematyzowanie wyników, wniosków, a tego zabrakło. Jednym z przejawów jest brak Tabel, zbierających właściwości materiałów zeolitów jak i katalizatorów, ich powierzchnie właściwe, moduł krzemowy, stężenie centrów kwasowych (TPD NH_3) przed i po wprowadzeniu jonów metali. Przy bardzo rzetelnym opisie uzyskanych wyników np. widm FT-IR, UV-VIS, profili TPD, TPR, danych XPS, itd, niejednokrotnie zbyt szczegółowym, zabrakło całościowego podsumowania danego zagadnienia. Operowanie w tekście wyłącznie skrótami nazw katalizatorów, bez podsumowania powoduje że czytelnikowi jest bardzo trudno sprostać zrozumieniu np. form kationów metali w danym zeolicie. Poszczególne serie katalizatorów Fe, Co i Fe-Cu oraz Co-Cu opisane są w oddzielnych rozdziałach, nie mniej jednak po przeczytaniu trudno jest spamiętać, która synteza na którym zeolicie skutkowałą jaką formą jonów metali, gdyż brak podsumowania, a czytelnik ginie w szczegółach. Uwagi te, aczkolwiek w pewnym stopniu krytyczne, powinny przede wszystkim stanowić wskazówkę dla działań przyszłościowych Doktoranta. Szczególnie bardzo dotkliwie odczuwa się brak porównania właściwości katalizacyjnych w konwersji N_2O i redukcji NO pomiędzy katalizatorami zawierającymi jony Co lub Fe, jak i dla serii SiBEA i serii AlSiBEA. Każda z tych serii opisana jest oddzielnie, stanowi pewną całość samą dla siebie, też nie wypełni podsumowaną i zinterpretowaną. Wyjątkiem jest Rozdział 5, w którym Autor porównał aktywność katalizatorów Fe, Co i Cu o takiej samej zawartości jonów metalu, 1 wt %, syntezowanych metoda dwu-etapową, czyli zawierających izolowane centra.

Np. wyniki dotyczące serii katalizatorów zawierających jony Fe, Rys. 7.13 i Rys. 7.14. W reakcji konwersji N_2O , katalizator Fe1SiBEA syntezowany metoda „post-synthesis” jest tylko nieznacznie aktywniejszy od pozostałych zawierających 4 i 9 wt % Fe, które to wykazują taką samą aktywność. W serii Fe-AlSiBEA, aktywność wszystkich katalizatorów, niezależnie od zawartości a więc i formy jonów Fe jest taka sama, a spośród katalizatorów syntezowanych innymi metodami, preparat uzyskany przez wymianę jonową (3 % Fe) wykazuje najwyższą aktywność, znacznie przewyższającą aktywność uznawanego za najlepszy, preparatu syntezowanego metoda dwu-etapową. Czy Autor jest pewien, że powtarzane wielokrotnie stwierdzenie (3 razy, str. 128) sugerujące wysoką aktywność jako wynik obecności izolowanych centrów („isolated framework tetrahedral metal centres”) jest w pełni uzasadnione ?. Dodatkowo nasuwa się pytanie o termiczną stabilność tych centrów, w sytuacji, gdy maksymalne konwersje tlenków azotu osiągnane są w temp. 300 – 400°C.

Podobne zależności obserwuje się w drugiej reakcji (Rys. 7.14). Można również zapytać, które katalizatory, serii SiBEA ($\text{Si}/\text{Al} = 1000$) czy serii AlSiBEA ($\text{Si}/\text{Al} = 100$) wykazują lepszą aktywność, czy też jest ona taka sama. Zamieszczenie tego typu wyników na jednym rysunku powinno dostarczyć jednoznacznej odpowiedzi, co oczekuje się ze zostanie przedyskutowane w trakcie publicznej obrony.

Inne relacje aktywności zostały uzyskane dla katalizatorów Co (Rys. 10.10 i 10.11). W reakcji konwersji N_2O katalizator z centrami izolowanymi Co1SiBEA wykazuje najniższą aktywność, niższą od preparatów o większej zawartości kobaltu (4 i 9 wt %). Podobnie ja w

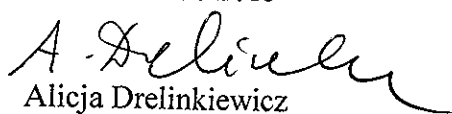
serii Fe, najaktywniejszy jest katalizator uzyskany inną metodą, metoda impregnacji. Dla reakcji redukcji NO, słusznie autor wnioskuje, (str. 182), że najwyższe konwersje NO uzyskane dla katalizatorów zawierających 4 i 9 wt % Co są wynikiem współobecności pseudo-tetraedrycznych i oktaedrycznych centrów Co(II) i wiąże to z właściwościami kwasowymi centrów Lewisa. Bardzo ciekawe wydaje się dlatego zestawienie, porównanie aktywności serii Co i Fe wraz z ich właściwościami kwasowymi (mol NH₃ na mol Fe, Co).

W ostatniej części pracy Doktorant przeprowadził bardzo cenne pomiary dla serii Fe i Co, które pozwoliły na potwierdzenie, który z mechanizmów reakcji NO + NH₃ prezentowanych w literaturze jest prawdziwy. Doświadczenia te obejmowały eksperymenty TPD-NO i TPD-NH₃ uzupełnione badaniami FT-IR dla zaadsorbowanych reagentów. Te bardzo interesujące i cenne wyniki nie znalazły jednakże uznania u Autora. Opis uzyskanych widm jest bardzo skrótowy pomimo tego, że istnieją bardzo duże różnice w adsorpcji NH₃ na katalizatorach serii-Fe zawierających taką samą ilość Fe (1 wt %), a różniących się metodą syntezy. Prawdopodobnie analiza tych wyników i powiązanie ich z wynikami uzyskanymi w typowych testach katalitycznych reakcji NO + NH₃ dostarczą kolejnej porcji nowych i ciekawych rezultatów.

Nasuwa się również pytanie dotyczące otoczenia „izolowanych” jonów metali w strukturze katalizatorów na osnowie zeolitu BEA. Np. dane zawarte w Tabeli 7.1 pokazują, że wprowadzenie nawet 1 % wt, Fe (podobnie dla Co i Cu) powoduje zauważalny spadek powierzchni właściwej zeolitu SiBEA z 789 do 714 m²/g, a wraz ze wzrostem zawartości Fe, spadek powierzchni właściwej zwiększa się. Analogiczny efekt spadku powierzchni właściwej obserwuje się dla drugiej serii AISIBEA, zawierającej zeolit zubożony w Al w mniejszym stopniu. Wg. danych zwartych na Rys. 2.4, jon metalu (Fe, Co, Cu) umiejscawia się w luce wytworzonej po usunięciu jonu Al, co zasadniczo nie powinno powodować zmiany powierzchni właściwej. Można ponadto zapytać, jak następuje zoobjętnienie sieci zeolitu, gdy w miejsce jonu Al³⁺ wprowadzone zostają jony Co²⁺ lub Cu²⁺. Można ponadto pomyśleć co stanowi sferę koordynacyjną jonów metalu w uzyskanych układach jon metalu-zeolit? czy są to wyłącznie grupy OH z zeolitu?, być może przeliczenie wyników z adsorpcji NH₃ na g katalizatora, mol Fe (Co, itd), które wyrażone są jako mol/m² dostarczy pewnych sugestii.

Zamieszczone powyżej uwagi, które mają charakter zasadniczo polemiczny/przyszłościowy w niczym nie umniejszają wysokiej wartości uzyskanych wyników, uzupełniających już istniejącą wiedzę o nowy rodzaj katalizatorów tlenki metali przejściowych – zeolit dla procesów DeNO_x. Praca ta w pełni zasługuje na moją bardzo wysoką ocenę. Poparciem niech będzie też fakt, że część wyników uzyskanych przez Doktoranta została już opublikowana, w bardzo ważnych czasopismach katalitycznych (łączny IF = 7.43 + 3.45 + 3.89 + 3.89 = 18.7). Moim zdaniem może to stanowić podstawę do podjęcia dyskusji na temat wyróżnienia Pracy. W konsekwencji, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona przez Pana mgr Pawła Przemysława Boronia praca doktorska „An influence of speciation of transition metal species introduced into zeolites on their catalytic activity in the process of nitrogen oxides conversion” spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym. Wobec powyższego stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Boronia do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków 11 08 2015


Alicja Drelinkiewicz