

Warszawa, 19 stycznia 2015

Prof. dr hab. Jacek Michalik
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej
mgr Tomasza Mazura

Badanie heterogenicznych adduktów małych cząsteczek z intrazeolitycznymi jonami niklu metodami elektronowego rezonansu paramagnetycznego fali ciągłej i impulsowej spektroskopii korelacyjnej oddziaływań nadsubtelnych

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Zbigniewa Sojki
na wydziale Chemii UJ w Krakowie

Przedmiotem pracy doktorskiej mgr Tomasza Mazura były badania paramagnetycznych adduktów małych cząsteczek gazowych – NO, O₂, CO, C₂H₄ i C₂H₂ z kationami niklu w zeolitach ZSM-5 i BEA. Poznanie geometrii oraz struktury elektronowej i spinowej takich kompleksów ma istotne znaczenie dla wyjaśnienia mechanizmów selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) NO_x na centrach metalicznych. SCR jest szeroko stosowana do zmniejszania zawartości NO_x w spalinach przemysłowych. W ostatnich latach po wprowadzeniu w licznych krajach limitów określających poziom emisji NO_x procesy technologiczne oparte o SCR są intensywnie rozwijane. Niewątpliwym sukcesem tej technologii jest zastosowanie na dużą skalę katalizatorów opartych o proces SCR do oczyszczania spalin w dużych silnikach Diesla. Katalizator taki zainstalowany na wylocie gazów spalinowych nie tylko wyraźnie zmniejsza emisję NO_x, ale obniża również zużycie paliwa.

Mimo tych sukcesów wdrożeniowych mechanizmy złożonych procesów chemicznych, które prowadzą do rozkładu NO_x i emisji nieszkodliwych produktów gazowych, takich jak N₂, H₂O

i CO₂ są poznane w niewystarczającym stopniu, aby umożliwić dalszym rozwój technologii SCR. Tematyka rozprawy jest więc bardzo aktualna i ważna dla poprawy efektywności katalizatorów *deNO_x*. Jest ona rozwinięciem badań nad strukturą elektronową i spinową kompleksów metali przejściowych stanowiących centra aktywne w układach o rozwiniętej powierzchni prowadzonych od szeregu lat w zespole prof. dr hab. Zbigniewa Sojki przy użyciu spektroskopii EPR.

W swoich badaniach Autor poza klasyczną spektroskopią EPR fali ciągłej (CW-EPR) szeroko stosuje również spektroskopię HYSCORE (spektroskopia korelacyjna podpoziomów nadsubtelnych) będącą jednym z wariantów pulsowej spektroskopii EPR. Umożliwia ona pomiar bardzo słabych sprzężeń magnetycznych w obrębie sfery koordynacyjnej jonu metalu. W obu przypadkach wnioski strukturalne formułowane są w oparciu o parametry eksperymentalnych widm EPR bądź HYSCORE oraz wyniki obliczeń DFT.

Rozprawa napisana w języku angielskim liczy 193 strony i jest podzielona na 11 rozdziałów poprzedzonych krótkim streszczeniem i wstępem. Jest przygotowana z wielką dbałością pod względem edytorskim. Każdy rozdział poprzedzony jest krótkim opisem zagadnień w nim poruszanych i w przemyślny sposób podzielony na podrozdziały, co bardzo ułatwia studiowanie materiału. Również część ilustracyjna – rysunki i struktury cząsteczkowe przedstawione są w przejrzysty sposób. Mam natomiast krytyczne uwagi odnośnie prezentacji widm EPR. Brakuje mi na nich oznaczeń linii należących do tego samego centrum, co zdecydowanie utrudnia podążanie za wywodami Autora w tekście. Podaje dwa przykłady:

- Na stronie 106 autor pisze, że w próbce Ni-ZSM-5 poddanej redukcji CO po adsorpcji najpierw O₂, a następnie NO pojawia się charakterystyczny sygnał Ni-O₂ i odwołuje się do rys. 8.4c. Na rysunku tym dominuje widmo Ni-NO i bez oznaczeń linii charakterystycznych dla Ni-O₂ trudno doszukać się udziału tego sygnału w widmie na rys.8.4c.
- Na rys. 7.1 dominuje intensywne widmo EPR przedstawione na rys.7.1b, które w ogóle nie jest omawiane w rozdziale 7. Natomiast nieoznaczone sygnały Ni⁺, które są omawiane w tekście, nie są łatwo rozpoznawalne.

Na część literaturową rozprawy składają się 4 rozdziały poświęcone kolejno opisowi struktury i własności zeolitów, metodom katalitycznego rozkładu tlenków azotu ze szczególnym uwzględnieniem metod selektywnej redukcji katalitycznej (SCR), podstawą spektroskopii EPR z opisem metod pulsowych oraz metodom obliczeniowym DFT stosowanym w pracy. W rozdziale dotyczącym metod SCR Autor przedstawia zarówno znaczenie tych metod dla zmniejszenia zanieczyszczeń NO_x jak i ich ograniczenia oraz

w przekonujący sposób uzasadnia konieczność głębszego poznania mechanizmów procesów katalitycznych dla poprawy wydajności i stabilności katalizatorów SCR. Rozdział poświęcony spektroskopii dokumentuje głęboką wiedzę Autora o oddziaływaniach magnetycznych związanych z elektronowym rezonans paramagnetycznym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego w postaci fali ciągłej i pulsów mikrofalowych. Na podkreślenie zasługuje klarowność opisu spektroskopii HYSCORE zarówno pod względem metodycznym jak i interpretacyjnym uzyskana dzięki właściwemu doborowi materiału ilustracyjnego oraz przykładów pokazujących jak subtelne oddziaływania magnetyczne można rejestrować tą techniką.

Część doświadczalna pracy zawiera wszystkie niezbędne informacje o przygotowaniu próbek i warunkach prowadzeniu pomiarów CW-EPR i HYSCORE, które są przydatne w trakcie dyskusji wyników w dalszych rozdziałach.

Cel pracy, sformułowany w krótkim oddzielnym rozdziale, jest jasno sprecyzowany jako poznanie struktury elektronowej i spinowej produktów przejściowych procesu de-NO_x-SCR w zeolitach Ni-ZSM-5 i Ni-BEA. Autor dodatkowo w tym rozdziale definiuje cele cząstkowe, które stanowią zagadnienia badawcze omawiane w kolejnych rozdziałach poświęconych badaniom własnym.

W pierwszym z tych rozdziałów omawiane są metody redukcji zeolitów Ni-ZSM-5 i Ni-BEA, reakcje prowadzące do powstawania jednowartościowego nikielu oraz struktura centrów Ni⁺. Jednowartościowe centra nikielu powstają w wyniku redukcji zeolitu tlenkiem węgla w 673 K lub aktywacji zeolitu w 773 K. Przy wyższych temperaturach aktywacji zachodzi reakcja dysproporcjonowania z powstaniem Ni²⁺ i Ni⁰. Powołując się na literaturę Autor podaje, że atomy nikielu aglomerują tworząc domeny ferromagnetyczne. Proces utleniania i aglomeracji jest częściowo odwracalny i w obecności CO ponownie obserwuje się Ni⁺, jednak w ilości około 60% niższej. Mam wątpliwości czy to domeny ferromagnetyczne ulegają ponownemu utlenianiu. Wydaje mi się, że łatwiej tej reakcji powinny ulegać nanocząstki metaliczne, które mogą się stabilizować w komorach i kanałach zeolitów.

Analiza widm EPR Ni⁺ w badanych zeolitach wskazuje, że w ZSM-5 stabilizują się dwa topologicznie różne centra Ni⁺ o wyraźnie różnych populacjach, natomiast w BEA tylko jeden. Z obliczeń DFT wynika, że Ni⁺ w dominującym centrum w ZSM-5 jest skoordynowany z 4 sieciowymi atomami tlenu pierścienia 6-członowego. Oznaczałoby to usytuowanie nikielu w pozycji β poza kanałem głównym. To jest jednak mój wniosek. Autor nie analizuje lokalizacji tego centrum w kanałach sieci. Dotyczy to także lokalizacji innych

adduktów Ni^+ z małymi adsorbatami. Czy można określić pozycje kationów niklu w kanałach ZSM-5 i BEA, które sprzyjają powstawaniu i reorganizacji takich adduktów ?.

W rozdziale 8 Autor przedstawia wyniki badań nitrozylowych adduktów niklu. Analiza widm EPR wskazuje na powstawanie co najmniej dwóch adduktów o wartościach współczynnika g typowych dla konfiguracji $3d^9$. Potwierdzają to wyniki HYSCORE, na podstawie których wykazano, że w obu adduktach ligand jest koordynowany poprzez atom azotu. Na podstawie obliczeń DFT została przedstawiona zoptymalizowana struktura cząsteczkowa adduktu Ni-NO, w której wiązanie N-O jest pod kątem około 127° do wiązania Ni-N. Rozumiem, że obliczenia DFT nie pozwalają na ustalenie dokładnej geometrii każdego z dwu centrów rozróżnialnych w pomiarach EPR.

Po adsorpcji O_2 na Ni^+ - ZSM-5 rejestrowane jest widmo o wartościach współczynnika g sugerujących addycję O_2^- do kationu Ni^+ . Hipotezę tę Autor zweryfikował przeprowadzając eksperymenty EPR z tlenem wzbogaconym w izotop ^{17}O , które pozwoliły również ustalić, że oba tleny związane z niklem są równorzędne tworząc addukt o geometrii bihapto, η^2 . Struktura ta została potwierdzona obliczeniami DFT, które jednocześnie wykazały, że gęstość spinowa jest równomiernie rozłożona między atom niklu i dwa atomy tlenu.

Celem badania efektów adsorpcji etylenu na Ni^+ - ZSM-5 było poznanie adduktów niklu z cząsteczkami reduktorów węglowodorowych stosowanych w procesie CRS. Rejestrowane po adsorpcji C_2H_4 sygnały EPR o symetrii ortorombowej reprezentują addukty Ni^+ z jedną lub dwoma cząsteczkami etylenu. Intensywność sygnału kompleksu dimerowego rośnie wraz z ciśnieniem adsorbowanego gazu i temperaturą. Bardzo ważne rezultaty dla poznania mechanizmu CRS przyniosły eksperymenty, podczas których adsorbowano NO na zeolicie ZSM-5 z utworzonym wcześniej centrum $\text{Ni}^+-\text{C}_2\text{H}_4$. Widmo EPR ulega wówczas stopniowemu przekształceniu, a wartości współczynnika g nowego sygnału sugerują, że dochodzi do przyłączenia grupy cyjankowej do Ni^+ . Badania HYSCORE jednoznacznie potwierdziły tę hipotezę. Według zaproponowanego mechanizmu rodnik $\cdot\text{CN}$ powstaje w wyniku przyłączenia NO do podwójnego wiązania etylenu, natomiast wiązanie między Ni^+ a $\cdot\text{CN}$ jest utworzone w wyniku sparowania spinów paramagnetycznego kationu i rodnika. Identyfikacja tego adduktu oraz ustalenie jego struktury z pewnością należą do najważniejszych osiągnięć rozprawy. W podwyższonej temperaturze reaguje on bowiem z cząsteczką NO tworząc CO i N_2 , końcowe produkty procesu CRS.

Ostatnim układem omawianym w pracy doktorskiej są addukty CO z Ni^+ w ZSM-5. Na podstawie wartości tensorów g i $A(^{13}\text{C})$ widm EPR rejestrowanych po adsorpcji ^{12}CO i ^{13}CO

pod różnymi ciśnieniami Autor zidentyfikował kompleksy zawierające od jednego do czterech ligandów CO. W przypadku adduktów polikarbonylkowych strukturę elektronową i magnetyczną można było ustalić w oparciu o widma CW-EPR, w których oddziaływania nadsubtelne z ^{13}C są rozdzielone, natomiast dla Ni-CO konieczne były pomiary HYSCORE. Na podstawie obliczeń DFT Autor ustalił, że w addukcie Ni-CO jednowartościowy nikiel jest związany z dwoma sieciowymi atomami tlenu oraz z CO poprzez atom węgla tworząc konfigurację w kształcie litery T.

W podsumowaniu badań własnych Autor dokonuje krótkiego uogólnienia procesów wiązania małych cząsteczek do kationów niklu w zeolitach. I tak w przypadku NO i $^*\text{CN}$ wiązanie to tworzy się w wyniku sparowania spinów, a w przypadku O_2 poprzez proces przeniesienia elektronu. Dołączenie nowego ligandu może prowadzić zarówno do zmiany całkowitej liczby koordynacyjnej niklu (CO, $^*\text{CN}$, NO) jak i pozostawić ją niezmienną (O_2 , C_2H_4). Te informacje nie są możliwe do uzyskania innymi technikami badawczymi.

Moja ocena rozdziałów rozprawy przedstawiających badania własne Doktoranta jest bardzo wysoka. O ich wysokim poziomie naukowym decyduje ranga uzyskanych wyników oraz sposób prowadzenia dyskusji świadczący o głębokiej wiedzy w dziedzinie spektroskopii EPR, katalizy heterogennej i chemii teoretycznej.

Za najważniejsze osiągnięcia rozprawy uważam ustalenie, że produktem przejściowym procesu CRS na zeolitach niklowych jest addukt Ni-CN oraz przypisanie adduktowi Ni- O_2 zupełnie nowej struktury magnetycznej.

Dorobek publikacyjny mgr Tomasza Mazura jest wyróżniający – wśród czterech pozycji są dwie publikacje zamieszczone w Journal of the American Chemical Society oraz rozdział w książce „Local Characterization: Inorganic Materials Series” wydanej przez Wiley – VCH Verlag GmbH. Ranga tych publikacji najlepiej świadczy o poziomie badań Doktoranta.

Na wyróżnienie zasługuje również bardzo poprawny język angielski, w którym rozprawa jest napisana.

Biorąc pod uwagę wagę tematyki rozprawy, jej zakres i wartość poznawczą stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (D.U.R.P. Nr. 65, poz.65, Roz. 3, Art. 26 wraz z późniejszymi uzupełnieniami) i dlatego wnoszę o dopuszczenie mgr Tomasza Mazura do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie ze względu na wysoki poziom badań przedstawionych w rozprawie, wyróżniające osiągnięcia publikacyjne oraz głęboką wiedzę umożliwiającą twórcze wykorzystanie nowoczesnych technik EPR stawiam wniosek o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.



Jacek Michalik