



Kraków, 28.08.2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. inż. Macieja Gierady
pt. „Katalizator $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ – modelowanie form powierzchniowych oraz studia nad
mechanizmem polimeryzacji etylenu”
wykonanej w Katedrze Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych
Instytutu Chemii i Technologii Organicznej
na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki
pod kierunkiem dr hab. inż. Jarosława Handzlika, prof. PK**

Układ $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ znany jest jako katalizator Phillipsa od lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Służył początkowo jako przemysłowy katalizator do syntezy polietylenu wysokiej gęstości (PE-HD, high-density polyethylene), a następnie również jako katalizator do produkcji liniowego polietylenu niskiej gęstości (PE-LLD, linear low-density polyethylene). Obecnie szacuje się, że przy jego wykorzystaniu produkowana jest około połowa światowej produkcji polietylenu wysokiej gęstości, która sięga rocznie ok. 38 milionów ton (dane na rok 2014, wg The Essential Chemical Industry (ECI) – online: <http://www.essentialchemicalindustry.org/>). Mimo jego szerokiego zastosowania oraz wielu lat intensywnych badań podstawowych, struktura elektronowa centrów powierzchniowych katalizatora Phillipsa, jak i sam mechanizm polimeryzacji etylenu, przez szereg lat nie zostały zbadane. Miały na to wpływ niskie stężenie centrów aktywnych na powierzchni katalizatora, heterogeniczność powierzchni amorficznej krzemionki, zmienność stanów spinowych jonów Cr oraz ich możliwe formy koordynacyjne (monomery, dimery, zmienna liczba grup okso dołączonych do jonu Cr).

Podejmując prace nad niniejszą rozprawą, Doktorant podjął próbę wyjaśnienia choćby części z obecnych w literaturze niewiadomych dotyczących form jonów Cr obecnych na powierzchni krzemionki, ich wzajemnych transformacji (szczególnie w fazie aktywacji katalizatora), jak i samego mechanizmu polimeryzacji etylenu.



Rozprawę doktorską stanowi spójny tematycznie zbiór pięciu artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowych posiadających współczynnik wpływu Impact Factor (IF), znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR): jedna praca (**D1**) w *Przemysle Chemicznym*, jedna praca w *Topics in Catalysis* (**D3**) oraz trzy prace w *Journal of Catalysis* (**D2**, **D4**, **D5**). Artykuły opatrzone są obszernym komentarzem, który przedstawia główne tezy oraz krytyczne omówienie najważniejszych osiągnięć prezentowanej pracy doktorskiej. Wszystkie z pięciu artykułów są pracami wieloautorskimi, w czterech (**D1**, **D2**, **D4**, **D5**) Doktorant jest pierwszym autorem, w jednym (**D3**) wymieniony jest na drugim miejscu wśród listy autorów. W pracy **D1** pełni rolę autora korespondencyjnego. Dołączone do rozprawy oświadczenia współautorów jasno wskazują na indywidualny wkład mgr. inż. Macieja Gierady w przygotowanie omawianych prac. Jego udział polegał na opracowaniu koncepcji artykułów (**D1**, **D2**, **D4**, **D5**), wykonaniu przeglądów literatury (**D1**, **D3**, **D4**, **D5**), przeprowadzeniu obliczeń DFT (**D2**, **D3**, **D4**, **D5**), opracowaniu i interpretacji uzyskanych wyników (**D2**, **D3**, **D4**, **D5**), udziale w przygotowaniu manuskryptów (**D1**, **D2**, **D3**, **D4**, **D5**) oraz odpowiedzi na uwagi recenzentów (**D1**, **D2**, **D3**, **D4**, **D5**). Nie można mieć zatem wątpliwości, że Doktorant zdobył warsztat badawczy w zakresie prowadzonych prac oraz wykazał umiejętności upowszechniania otrzymanych wyników.

Praca **D1** to typowa praca przeglądowa przedstawiająca zastosowania przemysłowe układu $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ oraz informacje dotyczące struktur form powierzchniowych chromu na amorficznej krzemionce. Wobec faktu, że w ostatnich latach prowadzone są intensywne badania zmierzające do scharakteryzowania centrów aktywnych katalizatora Phillipsa, część hipotez zawartych w artykule **D1** (opublikowanym trzy lata temu) została zweryfikowana lub/i pojawiły się nowe. Doktorant uwzględnił te zmiany w zamieszczonym do rozprawy komentarzu. Uważam, iż fakt że praca została opublikowana w języku polskim znacznie ograniczył jej widoczność wśród międzynarodowej społeczności naukowej, niemniej przybliżył problemy badawcze związane z układem $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ szerszej grupie inżynierów i techników przemysłu chemicznego w Polsce.



Artykuły **D2-D4** to prace oryginalne, przedstawiające wyniki wykonanych przez doktoranta obliczeń, w przypadku **D2** i **D3** uzupełnionych wynikami badań doświadczalnych.

W publikacji **D2** Doktorant podjął próbę wyjaśnienia natury zredukowanych centrów Cr na powierzchni krzemionki oraz sposobu ich powstawania. Badania teoretyczne, prowadzone zarówno w modelu klasterowym jak i periodycznym, uzupełniono o wyniki badań uzyskanych metodą spektroskopii odbicia promieniowania UV-vis (UV-vis DRS).

Praca **D3** jest w przeważającej części pracą doświadczalną, w której zastosowano szereg technik spektroskopowych celem wyjaśnienia przemian zachodzących na powierzchni katalizatora Phillipsa podczas polimeryzacji etylenu. Dane eksperymentalne zestawione są z wynikami obliczeń DFT przeprowadzonymi przez mgr. inż. Macieja Gieradę. Zaproponował on dwa nowe mechanizmy reakcji polimeryzacji etylenu, w tym jeden uwzględniający możliwość występowania formy Cr(III) jako centrum aktywnego. Było to pierwsze doniesienie w literaturze na ten temat.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że publikacje **D2** i **D3** są wynikiem współpracy z grupami doświadczalnymi. Dowodzi to umiejętności współpracy, szczególnie na linii eksperyment – teoria, bardzo cenionej w pracy naukowej i dobrze wróży dalszemu rozwojowi kariery naukowej Doktoranta.

Artykuł **D4** jest rozwinięciem badań teoretycznych zapoczątkowanych przy pracach nad publikacją **D3**. Opisuje szereg możliwych mechanizmów inicjacji, propagacji i terminacji reakcji polimeryzacji etylenu na centrach aktywnych zawierających jony Cr na różnych stopniach utlenienia (II, III, V). W pracy tej zwrócono uwagę na możliwość oddziaływania defektów powierzchniowych krzemionki z centrami Cr prowadzących do tworzenia centrów aktywnych polimeryzacji i/lub ich prekursorów.

Ostatnia praca z cyklu, **D5**, poświęcona jest teoretycznym studiom nad mechanizmem redukcji katalizatora Phillipsa. Wyniki przeprowadzonych obliczeń wskazują na najbardziej prawdopodobną ścieżkę redukcji etylenem powierzchniowych jonów Cr(VI), która już wcześniej została zaproponowana na podstawie wyników prac doświadczalnych przez Bakera i Carricka, lecz nie została potwierdzona przez teoretyczne badania mechanistyczne. W pracy



też zaproponowano mechanizmy redukcji katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ przez CO. Jest to pierwsza praca teoretyczna poświęcona temu zagadnieniu.

Opublikowane prace znalazły oddźwięk w środowisku naukowym; prace **D2**, **D3** i **D4** są cytowane łącznie 29 razy (dane wg Web of Science Core Collection z dnia 27.08.2018). Pokazuje to, że tematyka badawcza wybrana przez Doktoranta i jego Promotora jest aktualna.

Uzyskane w trakcie przygotowywania rozprawy doktorskiej wyniki są opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, zostały więc już poddane wnikliwej recenzji merytorycznej. Poniżej zatem wymieniam moje pytania, które nasunęły mi się po lekturze prac **D1-D5** oraz dołączonego do nich komentarza:

1. Czym podyktowany był wybór funkcjonałów użytych do obliczeń? W pracy **D2** użyto funkcjonału PW91, zaś w pracach **D3**, **D4**, **D5** funkcjonału PBE0.
2. Doktorant w swoich pracach używa dwóch modeli amorficznej krzemionki – struktury amorficznej krzemionki opracowanej przez Frederika Tielensa, oraz opartej o strukturę krystaliczną krystobalitu. Jakie są plusy i minusy użycia obydwu modeli?

Podsumowując, w mojej opinii, praca doktorska mgr. Inż. Macieje Gierady zasługuje na bardzo dobrą ocenę, której nie umniejszają lekkie niedociągnięcia językowe zauważalne w komentarzu do przedstawionych artykułów, jak np. skrótowe określenie „policzenie mechanizmu”.

W swojej rozprawie Doktorant przedstawił oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego, dowodząc umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Obszerna praca przeglądowa **D1**, krytyczny opis wykonanych badań zamieszczony w autoreferacie, jak również współautorstwo pozostałych prac, nie wchodzących do zbioru stanowiącego podstawę pracy doktorskiej, pokazują, że mgr inż. Maciej Gierada posiada szeroką ogólną wiedzę teoretyczną w dziedzinie, będącej przedmiotem rozprawy doktorskiej.



Stwierdzam zatem, że przedstawiona mi rozprawa doktorska pana mgr inż. Macieja Gierady pt. „Katalizator $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ – modelowanie form powierzchniowych oraz studia nad mechanizmem polimeryzacji etylenu” spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003 nr 65 poz. 595, z późniejszymi zmianami - Dz. U. 2017 poz. 1789) i wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Macieja Gierady do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę szeroki zakres badań, ich jakość, aktualność i oddźwięk jaki wywołują w środowisku naukowym wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pana mgr. inż. Macieja Gierady.

dr hab. Dorota Rutkowska-Żbik