

Prof. dr hab. Artur Michalak
Zakład Chemii Teoretycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. +48-12-686-2381
fax. +48-12-686-2750
e-mail: michalak@chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 28 sierpnia 2018

Wydział Chemii

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Macieja Gierady

zatytułowanej

**„Katalizator $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ – modelowanie form
powierzchniowych oraz studia nad mechanizmem
polimeryzacji etylenu”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Macieja Gierady przygotowana została w Katedrze Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych Instytutu Chemii i Technologii Organicznej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki, pod promotorską opieką dr hab. inż. Jarosława Handzlika, prof. PK. Badania prowadzone w ramach doktoratu były częściowo finansowane w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki *Preludium*, kierowanego przez Doktoranta.

Badania Doktoranta przeprowadzone w ramach przewodu doktorskiego dotyczą bardzo aktualnej tematyki badawczej związanej z teoretycznym modelowaniem własności katalizatora Philipisa ($\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$) dla polimeryzacji etylenu, w szczególności struktury form powierzchniowych, a także badaniami mechanistycznymi, tj. modelowaniem możliwych reakcji elementarnych w procesie polimeryzacji oraz możliwych ścieżek redukcji katalizatora etylenem i tlenkiem węgla. Pomimo faktu, że własności katalityczne katalizatorów Philipisa zostały odkryte już w latach 50-tych XX wieku, w ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania tymi układami, przejawiający się publikacją wyników badań dotyczących tej tematyki przez wiodące zespoły badawcze w dziedzinie katalizy. Tym niemniej, mechanizm powstawania centrów aktywnych, szczegółowy opis mechanizmu polimeryzacji oraz procesu

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

redukcji katalizatora nadal nie został jednoznacznie określony. W tym kontekście **wybór tematyki doktoratu jest bardzo trafny: kompleksowe badania teoretyczne przeprowadzone przez mgr inż. Macieja Gieradę w ramach jego przewodu doktorskiego, z zastosowaniem metod DFT w podejściu klasterowym oraz periodycznym, wypełniają istniejącą lukę literaturową.**

Rozprawa doktorska mgr inż. Macieja Gierady została przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru 5 artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych (łączna wartość współczynnika oddziaływania, IF > 24), opatrzonych komentarzem Autora, z załączonymi oświadczeniami Doktoranta i współautorów dotyczących określenia jego wkładu pracy. Pierwsza praca, opublikowana w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny* (IF = 0,4) stanowi przegląd literaturowy, cztery kolejne opublikowane w *Journal of Catalysis* (3 prace; IF ok. 7) oraz *Topics in Catalysis* (IF = 2.4) są pracami oryginalnymi przedstawiającymi wyniki badań Doktoranta. Wszystkie prace stanowiące podstawę rozprawy zostały już opublikowane (w l. 2015-2018), przeszły zatem proces recenzji i spełniły wysokie wymagania stawiane w renomowanych czasopismach międzynarodowych, zarówno co do poziomu merytorycznego, jak i językowego oraz edytorskiego. Poziom wszystkie czterech publikacji jest zatem, oczywiście, bez zarzutu.

Pierwsza spośród prac stanowiących podstawę doktoratu, D1, „*Zastosowanie oraz struktura form powierzchniowych układów katalitycznych Cr/SiO₂*” (*Przem. Chem.* 94, 2015, 900-905) opublikowana została przez Doktoranta wraz z Promotorem. Praca ta stanowi bardzo ciekawie i kompetentnie napisany przegląd literaturowy dotyczący badanych katalizatorów, ze szczególnym naciskiem położonym na aktualny stan wiedzy, co do struktury form powierzchniowych. Zgodnie ze złożonymi oświadczeniami współautorów, Doktorant był odpowiedzialny za „*opracowanie koncepcji artykułu, przegląd literaturowy, opracowanie tekstu i przygotowanie do druku, korespondencja z edytorem, przygotowanie odpowiedzi na recenzje*”, można więc uznać jego wkład za dominujący.

Praca D2, “*Reduction of chromia-silica catalyst: A molecular picture*” (*J. Catal.* 340, 2016, 122-135) przedstawia wyniki badań Doktoranta dotyczących struktury form powierzchniowych katalizatora CrO_x/SiO₂ w oparciu o obliczenia DFT, w podejściu periodycznym oraz klasterowym. Zgodnie z oświadczeniami współautorów, Doktorant był głównym autorem części teoretycznej, w rozwoju zastosowanych modeli uczestniczył również prof. Frederik Tielens, natomiast za uzupełniające badania eksperymentalne odpowiedzialny był prof. Piotr Michorczyk. W pracy tej została szczegółowo i w bardzo systematyczny sposób przeanalizowana stabilność termodynamiczna monomerycznych i dimerycznych form chromu, z uwzględnieniem tak form zredukowanych, jak i utlenionych. Do najważniejszych wyników tej części rozprawy doktorskiej należy wykazanie, że monomeryczne formy Cr(VI) są bardziej stabilne, niż formy dimeryczne; redukcja dominujących form monomerycznych do Cr(IV) jest enegetycznie bardziej korzystna, niż dalsza redukcja do Cr(II), natomiast redukcja form

dimerycznych Cr(VI) może przebiegać poprzez układy zawierające atom metalu na różnych stopniach utlenienia, prowadząc ostatecznie do Cr(III) i Cr(II). Doktorant wykazał także, że dla niektórych form w obecności pary wodnej możliwa jest ich hydratacja. Warto podkreślić, że obliczenia Doktoranta pozwoliły także na nową interpretację istniejących, wcześniejszych wyników eksperymentalnych.

Prace D3 i D4 dotyczą całościowego badania mechanizmu procesu polimeryzacji, z uwzględnieniem różnych form powierzchniowych, diskutowanych wcześniej w pracy D2. Praca D3, „*Operando Molecular Spectroscopy During Ethylene Polymerization by Supported CrO_x/SiO₂ Catalysts: Active Sites, Reaction Intermediates, and Structure-Activity Relationship*” (*Top. Catal.* 59,2016, 725-739) powstała we współpracy z grupą eksperymentalną prof. Israela E. Wachsa. Doktorant był głównym autorem części publikacji przedstawiającej wyniki teoretyczne. Najważniejszym wynikiem tej pracy jest propozycja nowego mechanizmu w oparciu o formę Cr(III)-OH, w którego pierwszym etapie dochodzi do wytworzenia struktur Cr-(CH₂)₂-CH=CH₂ oraz Cr-CH=CH₂, która stanowi właściwe centrum aktywne katalizatora. Wyniki badań eksperymentalnych zaprezentowane w publikacji potwierdzają mechanizm postulowany przez Doktoranta podstawie jego obliczeń teoretycznych. W pracy D4, „*Active sites formation and their transformations during ethylene polymerization by the Phillips CrO_x/SiO₂ catalyst*” (*J. Catal.* 352, 2017, 314-328), autorstwa jedynie Doktoranta i Promotora, przedstawione zostały wyniki badań teoretycznych mające na celu systematyczne porównanie różnych, alternatywnych mechanizmów poszczególnych etapów procesu polimeryzacji, tj. inicjacji, propagacji oraz terminacji, z udziałem możliwych form Cr(II), Cr(III)-OH i Cr(V). **Należy podkreślić, że zakres wykonanych badań teoretycznych jest imponujący.**

Ostatnia praca w cyklu, D5, „*Computational insights into reduction of the Phillips CrO_x/SiO₂ catalyst by ethylene and CO*” (*J. Catal.* 359, 2018 261-271) dotyczy stosunkowo mało zbadanego, lecz ważnego procesu redukcji katalizatora przez etylen oraz CO. Praca ta przedstawia wyniki badań wyłącznie teoretycznych, autorstwa jedynie Doktoranta i Promotora; zgodnie z oświadczeniami, udział Doktoranta należy uznać za dominujący. W publikacji tej przeanalizowanych zostało wiele możliwych ścieżek procesu redukcji katalizatora; praca stanowi pierwsze studium teoretyczne badanego procesu. **Również w tym przypadku zakres przeprowadzonych badań jest imponujący.**

Przejdę teraz do omówienia tekstu komentarza przedłożonego przez Doktoranta. Całość obejmuje 33 strony tekstu (nie licząc spisu treści oraz streszczenia w języku polskim i angielskim). **Całość jest napisana poprawnym tekstem, w sposób zwarty i przejrzysty; przedstawiony tekst czyta się z przyjemnością.** W rozdziale wstępnym (*Wstęp*, 5 stron) Autor dokonuje przeglądu literaturowego dotyczącego katalizatorów Philipsa. Warto podkreślić, że przedstawione wprowadzenie stanowi rozszerzenie i uzupełnienie publikacji przeglądowej D1, poprzez uwzględnienie prac, które ukazały się w ostatnich latach. W

kolejnych rozdziałach zwięźle sformułowane są cele pracy oraz przedstawiona jest lista publikacji stanowiącej jej podstawę. Główny rozdział (*Opis dokonania badawczego, 20 stron*) stanowi bardzo dobrze napisany przewodnik po publikacjach stanowiących podstawę pracy. W ostatniej części (*Podsumowanie i wnioski*) wypunktowane są najważniejsze wyniki Doktoranta oraz najważniejsze wnioski. Całość kończy lista bibliograficzna obejmująca 131 pozycji, głównie prace oryginalne. **Dobór cytowanej literatury świadczy o doskonałej orientacji Autora w reprezentowanej dziedzinie wiedzy.**

Przedstawiona dokumentacja zawiera także oświadczenia współautorów oraz krótkie **podsumowanie dorobku naukowego mgr inż. Macieja Gierady, który na tym etapie kariery należy uznać za wybitny.** Doktorant jest współautorem także 4 artykułów naukowych (w *Phys. Chem. Chem. Phys., J. Catal., ChemCatChem, J. Organomet. Chem.*, łączny IF > 16) spoza cyklu przedstawionego w ramach rozprawy doktorskiej; **jego łączny dorobek obejmuje zatem 9 prac (IF > 40); prace te były już cytowane 44 razy** (wg. *Web of Science*). Jest on również autorem i współautorem 4 rozdziałów w opracowaniach zbiorowych. Na podkreślenie zasługuje także duża liczba wystąpień konferencyjnych (45), w tym 18 komunikatów ustnych prezentowanych osobiście. Z uznaniem należy odnotować również wizyty naukowe i staże w ośrodkach zagranicznych, w tym kilku miesięczny staż w Vrije Universiteit Brussel, a także uzyskane nagrody i stypendia oraz działalność organizacyjną - aktywność w środowisku doktorantów PK. .

Podsumowując, **moja ocena badań naukowych przeprowadzonych w ramach przewodu doktorskiego mgr inż. Macieja Gierady, przedstawionych w pięciu publikacjach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej jest zdecydowanie pozytywna.** Doktorant podjął aktualną tematykę badawczą, wykazał kompetencję w prowadzeniu zaawansowanych obliczeń teoretycznych z zastosowaniem zaawansowanych metodologii w podejściu klasterowym i periodycznym, dla złożonych układów molekularnych. **Wyniki pracy uważam za bardzo wartościowe, ciekawe i wnoszące wkład do nauki.**

Przedstawiony w publikacjach materiał badawczy spełnia przyjęte wymagania stawiane zwyczajowo pracom doktorskim, jak i wymagania ustawowe 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. Dlatego, wnioskuję o dopuszczenie pana mgr inż. Macieja Gierady do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny oraz imponujący zakres przeprowadzonych badań, wnioskuję o wyróżnienie pracy.



Prof. dr hab. Artur Michalak