

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, 6 czerwca 2019

Wydział Chemii

### **Rekomendacja**

**w sprawie wniosku o przyznanie dr. inż. Maciejowi Gieradzie  
Nagrody Prezesa Rady Ministrów za wyróżniającą rozprawę  
doktorską zatytułowaną  
*„Katalizator  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  – modelowanie form  
powierzchniowych oraz studia nad mechanizmem  
polimeryzacji etylenu”***

Rozprawa doktorska dr 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. W przewodzie doktorskim dr. inż. Macieja Gierady miałem przyjemność pełnić funkcję recenzenta.

**Rozprawa doktorska dr. inż. Macieja Gierady została przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru 5 artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych (łączna wartość współczynnika oddziaływania,  $\text{IF} > 24$ ), opatrzonych komentarzem Autora, z załączonymi oświadczeniami Doktoranta i współautorów dotyczących określenia jego wkładu pracy. Pierwsza praca, opublikowana w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny* ( $\text{IF} = 0,4$ ) stanowi przegląd literaturowy, cztery kolejne opublikowane w *Journal of Catalysis* (3 prace;  $\text{IF}$  ok. 7) oraz *Topics in Catalysis* ( $\text{IF} = 2,4$ ) są pracami oryginalnymi przedstawiającymi wyniki badań Doktoranta.**

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

Badania dr. inż. Macieja Gierady przeprowadzone w ramach przewodu doktorskiego dotyczyły bardzo aktualnej tematyki badawczej związanej z teoretycznym modelowaniem własności katalizatora Philipsa ( $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ ) 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 Philipsa 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 redukcji katalizatora nadal nie został jednoznacznie określony. W tym kontekście **wyбір tematyki doktoratu jest bardzo trafny: kompleksowe badania teoretyczne przeprowadzone przez dr inż. Macieja Gieradę w ramach jego przewodu doktorskiego, z zastosowaniem metod DFT w podejściu klasterowym oraz periodycznym, wypełniają istniejącą lukę literaturową.**

Pierwsza spośród prac stanowiących podstawę doktoratu, D1, „*Zastosowanie oraz struktura form powierzchniowych układów katalitycznych  $\text{Cr}/\text{SiO}_2$* ” (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  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  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  $\text{Cr(VI)}$  są bardziej stabilne, niż formy dimeryczne; redukcja dominujących form monomerycznych do  $\text{Cr(IV)}$  jest energetycznie bardziej korzystna, niż dalsza redukcja do  $\text{Cr(II)}$ , natomiast redukcja form dimerycznych  $\text{Cr(VI)}$  może przebiegać poprzez układy zawierające atom metalu na różnych stopniach utlenienia, prowadząc ostatecznie do  $\text{Cr(III)}$  i  $\text{Cr(II)}$ . 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  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  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  $\text{Cr(III)-OH}$ , w którego pierwszym etapie dochodzi do wytworzenia struktur  $\text{Cr-(CH}_2)_2\text{-CH=CH}_2$  oraz  $\text{Cr-CH=CH}_2$ , 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  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  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  $\text{Cr(II)}$ ,  $\text{Cr(III)-OH}$  i  $\text{Cr(V)}$ . **Należy podkreślić, że zakres wykonanych badań teoretycznych jest imponujący.**

Ostatnia praca w cyklu, D5, „*Computational insights into reduction of the Phillips  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  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.**

**Warto wspomnieć także, że całkowity dorobek naukowy dr. inż. Macieja Gierady w momencie obrony doktoratu obejmował jeszcze cztery inne artykuły naukowe (w *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *J. Catal.*, *ChemCatChem*, *J. Organomet. Chem.*, łączny IF > 16), spoza cyklu przedstawionego w ramach rozprawy doktorskiej; jego łączny dorobek w chwili obecnej obejmuje 12 prac; prace te były już cytowane 75 razy. Jest on również autorem i współautorem 4 rozdziałów w opracowaniach zbiorowych. W mojej opinii dorobek naukowy dr. inż. Macieja Gierady na tym etapie kariery należy uznać za wybitny. 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 dr. 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. Dlatego gorąco popieram wniosek o nagrodę Nagrody Prezesa Rady Ministrów za wyróżniająca rozprawę doktorską dla dr. inż. Macieja Gierady.**



Prof. dr hab. Artur Michalak