

## Oponentský posudek disertační práce Ing. Petra Kleina "NMR Spectroscopy of Cations in Extra-framework Sites in Zeolites"

V disertační práci Ing. Petra Kleina je zpracováno téma určení pozic mimomřížkových kationtů a struktur jejich okolí v některých typech zeolitů metodami založenými na nukleární magnetické rezonanci. Byla studována detailní struktura zejména ferrieritů a v menší míře chabazitů. Zaměření práce pokládám za aktuální nejen vzhledem k potenciálním aplikacím získaných poznatků při objasnění katalytických a sorpčních vlastností uvedených materiálů, ale i z hlediska vývoje NMR experimentálních technik pevné fáze a interpretací získaných výsledků metodami kvantové fyzikální chemie. Výsledky práce byly publikovány ve významných odborných časopisech a na konferencích.

Předložená disertační práce je rozdělena do 10 kapitol. V prvních dvou kapitolách disertant uvádí přehled dosavadních poznatků o některých vlastnostech vybraných strukturních typů zeolitů, zejména s ohledem na strukturu těchto krystalických mikroporézních látek, a objasňuje složitost problematiky určení poloh mimomřížkových kationtů. Ve třetí rozsáhlé kapitole (21 stran) jsou popsány fyzikální základy použitých experimentálních metod NMR. Ve čtvrté stručné kapitole jsou uvedeny cíle práce, kde postrádám jasné vymezení hranice mezi doposud existujícími poznatky a předpokládaným přínosem práce. V páté kapitole jsou popsány použité vzorky zeolitů a experimentální NMR techniky použité v experimentální části práce. Šestá kapitola je věnována výsledkům a jejich diskuzi. V sedmé kapitole jsou shrnuty výsledky práce. V závěrečné části práce jsou obsaženy odkazy, seznam autorem publikovaných prací a dodatky.

Disertační práce Ing. Petra Kleina představuje poměrně rozsáhlý soubor experimentálních dat získaných v časově náročných ssNMR experimentech a jejich interpretaci na základě kvantově-mechanických modelů. Hlavním přínos práce spatřuji ve vývoji a použití metod ssNMR k objasnění detailní struktury okolí mimomřížkových kationtů prakticky významných zeolitů (FER, CHA). Tyto informace jsou nezbytné k detailnímu objasnění sorpčních a katalytických vlastností těchto materiálů.

Poznámky k předložené práci dělím na formální a na náměty k diskuzi.

Po formální stránce text obsahuje některé nepřesnosti a chyby:

1. Nízká kvalita některých obrázků (např. Obr. 37, str. 75).
2. Nedokončená věta str. 80.
3. Nedostatečný komentář k obrázkům 41, 42 a 43 na str. 81-83.
4. Neúplné citace, např. odkazy 22 (str. 101), 44 (str. 102), 61 (str. 105), dále odkazy str. 105-106.
5. Nejednotná symbolika pro vektorové veličiny (font bold str. 32), šipky nad symboly veličin (str. 33).

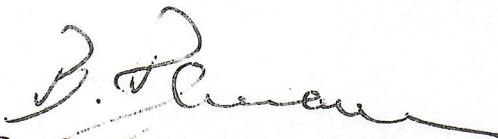
Následující připomínky necht' slouží jako podklad k diskuzi :

1. Poměrně malé rozdíly v chemických posunech u Li-FER vzorků (Obr. 31 na str. 66, Tabulka 1 na str. 67) dávají vzniknout otázce, s jakou přesností lze tyto posuny určit. Je rovněž pozoruhodné, že rezonanci R3 (-0.55 ppm) poskytuje pouze vzorek Li-FER/30 a nikoliv relativně podobný Li-FER/27 (Obr. 32, str. 67). Je pro tento jev nějaké vysvětlení ?
2. V návaznosti na předchozí diskuzní námět se naskytá otázka jakými parametry a podmínkami přípravy zeolitických materiálů lze strukturu mimo mřížkových kationtových míst ovlivnit a jaká je reprodukovatelnost přípravy těchto zeolitických materiálů z hlediska možnosti přípravy zeolitů se stejným nebo podobným zastoupením různých struktur mimo mřížkových kationtů.
3. Li-FER sorbent by mohl být podle autora vhodný materiál pro zachycování CO<sub>2</sub> (str. 49). Jak by se mohla lišit sorpční kapacita materiálů vykazující různé zastoupení struktur uvedených na str. 68, např. T1B převládající ve vzorku Li-FER/30 je značně odlišná od struktur převládajících ve vzorku Li-FER/27. Je totiž známo, že sorpční kapacity některých zeolitů (např. typ MFI) se shodným obsahem a druhem vyměněného kationtu a shodným poměrem Si/Al vykazují značně rozdílné saturační sorpční kapacity pro stejný druh adsorbátu (např. CO<sub>2</sub>).
4. Může být rezonance s posunem 0 o vzorku Na-FER/20 (Obr. 44, str. 85) způsobena přítomností NaNO<sub>3</sub> ?
5. Závěrečné konstatování na str. 88 říká, že <sup>23</sup>Na ssNMR nelze použít pro určení polohy Al v 8-četném kruhu, ale lze určit zastoupení sodíku v odlišných kruzích. V Dodatku A (str. 108 a dále) jsou popsány teoretické výpočty Na-FER systému, umožňující navrhnout odpovídající struktury (polohy Al a Na<sup>+</sup>) jako v případě Li-FER. Je možné prezentovat tyto teoretické výsledky a porovnat je s experimentem ?

### **Závěr**

Doktorská disertační práce Ing. Petra Kleina představuje originální příspěvek k poznání detailní struktury prakticky významných zeolitických materiálů. Výše uvedené poznámky a připomínky nesnižují celkovou kvalitu předložené práce. ***Doporučuji proto přijmout předloženou disertační práci Ing. Petra Kleina k obhajobě v oboru Anorganická technologie (studijní program Chemie a chemická technologie).***

V Praze 15. listopadu 2018

  
Doc. Ing. Bohumil Bernauer, CSc.

## Posudek disertační práce Ing. Petra Kleina: NMR Spectroscopy of Cations in Extra-framework Sites in Zeolites

Zeolity bezesporu patří mezi materiálové stálice. Jejich široké aplikační zakotvení jako změkčovadel vody v pracích prášcích, jako „zelených“ katalyzátorů, jako sorbentů, iontoměníčů a separátorů se zdá být neotřesitelné. Na druhé straně však vědce neustále fascinuje krásná, pestrá, ale složitá architektura zeolitových struktur. Na zeolitových strukturách je stále co řešit, takže zaměření předložené dizertace na stanovení mezimřížkových pozic alkalických kationtů v modelových zeolitech metodou NMR spektroskopie v pevné fázi je aktuální téma. Mezimřížkové kationty, spolu s distribucí a rozmístěním atomů hliníku v zeolitových hlinitokřemičitanových sítích, totiž výrazně ovlivňuje katalytické vlastnosti těchto materiálů. Pro studium byly zvoleny modelové struktury dehydratovaných ferrieritů lithných a sodných s vysokým obsahem křemíku, ale rozdílnou distribucí Al ve skeletu. Pro potvrzení nalezených kationtových pozic byly porovnány parametry NMR spekter získaných experimentálně a vypočtených kvantově-chemicky. Obecně bylo dosaženo dobré shody. V další části práce byl zkoumán vliv kationtu na koordinaci Al v dehydratovaných chabazitech lithných, sodných a draselných. Také zde bylo dosaženo pozoruhodných výsledků.

Prvních 50 stran dizertace je věnováno poněkud delšímu úvodu, popisu zeolitových struktur a vysvětlení principů NMR spektroskopie, se zvláštním zaměřením na techniky ssNMR. Druhých 50 stran dizertace je věnováno vymezení cílů práce, popisu použitých materiálů a metod a především dosaženým výsledkům a diskusi. Nezbytný závěr práce, z kterého vyplývá, že cílů práce bylo dosaženo, je doplněn o použitou literaturu a soupis autorových publikací, které se přímo vztahují k tématu dizertace (3) a ostatní (14). Bohužel, u řady těchto ostatních prací vypadl rok publikování (str. 106), takže nelze posoudit, zda vznikly v průběhu doktorského studia nebo ještě před ním. Dizertace je sepsána ve velmi slušné angličtině.

Můj pohled na předloženou dizertaci vychází z pozice experta v RTG difrakční krystalografii. Z tohoto hlediska je práce až nekriticky zaměřena na neotřesitelnou víru pouze v ssNMR techniky. Na jedné straně dávám autorovi za pravdu, protože experimentální část práce je zaštitěna špičkovou laboratoří NMR spektroskopie Ing. Jiřího Bruse Dr., ÚMCH AV ČR, ovšem na druhé straně bych uvítal větší rozhled. Místo dlouhého, až učebnicového popisu principů NMR spektroskopie bych ocenil kritické srovnání současných metod pro výzkum struktury zeolitů: ssNMR – RTG difrakce – UV-Vis spektroskopie – případně dalších (FTIR spektroskopie) + kvantově-chemické výpočty. Výhody, nevýhody a perspektivu těchto technik pro řešení zeolitových struktur. K této námitce by se měl autor v rozpravě při obhajobě vyjádřit především.

V práci jsem našel následující nedostatky:

Str. 14: S větou „..... main commercial applications of zeolites: in detergents....“ lze polemizovat, protože, přesně vzato, zeolity nejsou detergenty.

Souhrn dole : u tetraedrického aniontu Al je chybně uveden náboj, nikoliv  $\text{AlO}_4^-$ , ale správně  $\text{AlO}_4^{5-}$ .

Str. 17 nahoře: Konstatování že, RTG difrakce patří mezi spektroskopické metody, je hrubě chybné.

Při citaci literatury na konci věty je správně např. ... are not frequent<sup>31</sup>. A nikoliv .... frequent.<sup>31</sup>

V zápisu chemických vzorců ferrieritu (str. 20) a chabazitu (str. 21), nelze při uvedení nábojů přítomných kationtů opomenout i kompenzující náboje aniontů.

Str. 20: Při zápisu orthorombické buňky se neuvádí kolmé úhly mezi jejími hranami. Ty definatoricky vyplývají ze symetrie.

Str. 20: Je zvykem uvádět symboly krystalografických rovin v kulatých závorkách (hkl) a nikoliv v hranatých. Hranaté závorky jsou vyhrazeny krystalografickým směrům [uvw].

Str. 21: Přesně vzato, takto formulovaná elementární buňka není trigonální, ale hexagonální s trigonální symetrií (ovšem, ne všechny trigonální prostorové grupy lze popsat hexagonálními buňkami)

Vedle toho předkládám (kromě již zmíněného porovnání metod pro určení struktury zeolitů) i další dotazy a náměty k diskusi:

Výsledek celé práce jasně ilustrují obr. 33 (str. 68) a 49 (str. 93), které zobrazují pozice kationtů v "mezimřížkových" polohách. Pozice kationtů jsou zde vyjádřeny velikostí jejich kontaktů (v Å) k "mřížkovým" atomům kyslíku. Na rozdíl od NMR krystalografie, která považuje za "mřížkové" pouze atomy zeolitových sítí (Si,Al,O), RTG krystalografie zahrnuje do "mřížkových" atomů i kationty, protože spoluvytvářejí RTG difrakční obraz. V RTG krystalografii jsou pozice všech "mřížkových" atomů standardně vyjádřeny jako frakční koordináty  $x,y,z$  vztažené ke zvolenému souřadnému systému (elementární buňce). Tím dochází mezi NMR krystalografií a RTG krystalografií k terminologickému zmatku.

V předložené práci, např. na obr. 33 u levé poslední struktury dole, vyhovuje daným kontaktům i druhá možná konfigurace: kontakty 2.01 nahoře a 2.45 a 2.22 dole. Tím by se ale kation  $\text{Li}^+$  vzdálil od atomu Al ve srovnání s nakreslenou první konfigurací (totéž poslední struktura vpravo). Lze určit, která konfigurace bude správná ?

Pozice "mezimřížkových" kationtů, vyjádřené meziatomovými kontakty, jsou v předložené práci uvedeny na dvě desetinná místa. To znamená, že směrodatná odchylka zřejmě postihuje právě druhé desetinné místo. Lze z ssNMR spekter vůbec určit směrodatné odchylky kontaktů ?

I přes uvedené nedostatky a diskusi vyvolávající otázky hodnotím předloženou disertaci Ing. Petra Kleina kladně a doporučuji ji k obhajobě. Dosažené výsledky jsou přínosem.



## Posudek disertační práce „NMR spectroscopy of cations in extra-framework sites in zeolites“ Ing. Petra Kleina

Práce kolegy Kleina je věnována komplikované a aktuální problematice studia pozic mimomřížkových kationtů v zeolitech. Kolega Klein ve své disertační práci použil pro získání informací o pozicích mimomřížkových kationtů v Li- a Na-FER zeolitech s různým Si/Al poměrem a M-CHA zeolitu (M=Li, Na, K) pokročilých technik NMR spektroskopie pevné fáze. Práce je sepsána na 109 stranách. Je opatřena úvodní statí a krátkým shrnutím základních faktů o NMR spektroskopii v pevné fázi a o zeolitech a problematice určování distribucí hliníku v mřížce a koordinace mimomřížkových kationtů, které čítají 35 stran. Druhou částí disertace je popis cílů práce a vlastních výsledků čítající 49 stran. Výsledky práce byly publikovány ve třech odborných článcích v renomovaných odborných časopisech (2x Journal of Physical Chemistry C, 1x Chemical Communication), přičemž u dvou z nich je kolega Klein prvním autorem, nikoliv však korespondujícím. Při čtení práce mě nejvíce zklamala hlavní část nazvaná „Results and Discussion“, která obsahuje popis dosažených výsledků interpretovaných pomocí DFT simulací, prováděných kolegou Sklenákem, avšak diskuze výsledků v kontextu faktů a jejich interpretací publikovaných jinými autory v bohaté literatuře věnující se této problematice je, dle mého soudu, velmi omezená a není jí věnována dostatečná pozornost. I popis vlastních výsledků a jejich propojení s teoretickými simulacemi je, na některých místech práce, nejasný a zasloužil by rozsáhlejší komentář. K práci mám tedy řadu komentářů a dotazů, na které by bylo vhodné při obhajobě reagovat a prodiskutovat je.

- 1) Strana 60: V obrázku 26 jsou uvedena spektra Li-FER/20 měřená při 303 a 260K. Disertant konstatuje, že měření při 260K je výhodnější než při 303 K, aniž by jasně vysvětlil proč. Pozice pásů jsou mírně odlišné, takže na první pohled není možné rozhodnout zda pološířky pásů, či jejich rozlišení je při 260K lepší než při 303K. Co tedy vedlo k tomuto závěru?
- 2) Obr. 31 na straně 66 zobrazuje spektra Li-FER zeolitů s výsledky fitů. Nezdá se, že by při dekonvoluci byly parametry spektrálních signálů konstantní (pozice, pološířka). V textu však o podmínkách simulací a dekonvolucí také mnoho informací není. Mohl by disertant upřesnit metodologii, kterou použil?

- 3) Obrázek 34, strana 69 – V disertaci je uvedeno, že souhlas mezi experimentálními daty a teoretickými výpočty a simulacemi je velmi dobrý a díky tomu bylo možno signály interpretovat a přiřadit různým pozicím kationtů. Nicméně mě zarazí, že ve zmiňovaném obrázku jsou přiřazení spektrálních signálů R2 a R3 ke kationtovým pozicím T1B a T2B prohozeny aniž by to bylo řádně komentováno a předloženy důvody a důkazy pro tuto interpretaci. Tím je zároveň také částečně zpochybněn zmiňovaný souhlas mezi teorií a experimentem. Požádal bych disertanta o podrobnější komentář a vysvětlení výše uvedených skutečností.
- 4) Podle výsledků DFT výpočtů prezentovaných v obrázku 33 na straně 68 je Li v pozici T1B dvou-koordinované. Tato skutečnost není v práci komentována ani diskutována. Je tento závěr v souladu s jinými studiemi?
- 5) Obrázky 41-43 zobrazují výsledky dekonvolucí  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spekter Na-FER zeolitů. Grafy obsahují signál při chemických posunech -20 až -70 ppm, který má obvykle velmi komplikovaný tvar naznačující, že se skládá z několika signálů. Tento signál však není v textech nikde zmíněn a chemické posuny větší než -25 ppm nejsou uvedeny ani v Tabulce 3 na straně 84. Bez tohoto signálu by však nebylo možné obalovou křivku experimentálních spekter popsat. Nemělo by se stávat v textech tohoto typu, že tak podstatná informace nebude náležitě komentována a diskutována. Předpokládám, že to kolega Klein při obhajobě napraví.
- 6) Obrázek 45 na straně 87 zobrazuje pozice spektrálních signálů získaných dekonvolucí spekter a hodnoty chemických posunů vyplývající z teoretických výpočtů. Souhlas mezi teorií a experimentem není zcela zřejmý, velmi často se experimentální data vyskytují mezi teoretickými hodnotami a přiřazení signálu jedné či druhé interpretaci tak není na první pohled zřejmé. Bohužel ani text disertace nepřináší informace o tom, jak byla interpretace prováděna a na základě jakých kritérií bylo přiřazení provedeno. Předpokládám, že se k tomu kolega Klein při obhajobě vyjádří a problematiku ozřejmí.
- 7) Poslední část disertace se věnuje  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spektroskopii na M-CHA zeolitech. Studované vzorky měly Si/Al rovno 2,2, ale teoretické výpočty byly prováděny na modelech obsahujících pouze jeden atom Al v jednotkové cele, tedy s Si/Al poměrem 35. Proč byl zvolen takto rozdílný model? Jaká úskalí mohou vyvstat při interpretaci? Ocenil bych při obhajobě diskuzi tohoto problému.

Mimo výhrad a dotazů týkajících se vědeckých aspektů disertační práce nebylo možné si nevšimnout také některých formálních nedostatků předložené práce, svědčící o malé pozornosti při sepisování práce. Ty nemají vliv na hodnocení vědecké závažnosti předložené práce, a tudíž není třeba se k nim v rozpravě při obhajobě vyjadřovat, nicméně je zde uvádím pro studenta, aby se jim mohl příště vyvarovat.

- i) Velmi častou chybou v závěrečných pracích studentů je nevhodné definování cílů práce. Bohužel ani kolega Klein se jim nevyvaroval. Kapitola 4 „Aim of the Study“ začíná větou: „The aim of this study is to employ techniques of solid-state NMR spectroscopy for analysis ...“ Cílem ale není použít, či využít, nějaké techniky, ale získat informace o něčem (v tomto případě o pozicích mimomřížkových kationtů v zeolitech) a NMR je jen nástroj, který se použil.
- ii) V tabulce 2 a obrázku 34 na straně 69 jsou uvedeny kationtové pozice s označením T3 a T4, nicméně v textu na straně 70 jsou uvedeny jako T3A a T4A. Navíc se text odkazuje na Obr. 2, což je zřejmě chybný odkaz.
- iii) Na straně 80 je odstavec zakončen neúplnou větou, která končí v půli (This procedure is very exacting, but „
- iv) Citace uvedené na konci práce mají také řadu nedostatků, např. v citaci 22 chybí název práce, v citacích 13 a 44 chybí rok, v citacích 34 a 35 jsou špatně zobrazeny znaky a citace 36 je neúplná (uvedeny pouze autoři, zbytek citace chybí).

Upřímně musím konstatovat, že mě disertační práce trochu zklamala. Tím ale nechci snižovat kvalitu vědecké studie a získaných výsledků. O kvalitě vypovídá skutečnost, že všechny tři práce obsahující výsledky disertace prošly náročným recenzním řízením v renomovaných odborných časopisech a první z nich je velmi dobře citována (40 citací). Problém spatřuji spíše v nedostatečné preciznosti a pozornosti věnované přípravě disertace. Vzhledem k nestandardně dlouhé době studia kolegy Kleina bych očekával, že práce bude po tak dlouhém čase věnovaném její přípravě vycizelovaná a propracovaná do všech detailů. Na druhou stranu je třeba zmínit, že student splnil všechny požadavky kladené na vědeckou úroveň disertace, a tudíž tento svůj posudek uzavírám konstatováním, že **práce splňuje všechny náležitosti nezbytné k tomu, aby mohla být doporučena k obhajobě**, a pevně věřím, že výše zmíněné dotazy, komentáře a výhrady kolega Klein při rozpravě vysvětlí a prokáže tak svoji způsobilost pro získání titulu doktor.

V Pardubicích dne 10. 12. 2018



Prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.