

Prof. dr hab. inż. Jacek Rynkowski  
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej  
Politechniki Łódzkiej

Łódź, 2015.08.12

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr **Pawła Przemysława Boronia** p.t.

**„An influence of speciation of transition metal species introduced into zeolites on their catalytic activity in the processes of nitrogen oxides conversion”**

Praca doktorska mgr **Pawła Przemysława Boronia** została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem prof. Lucjana Chmielarza oraz w Laboratorium Reaktywności Powierzchni Uniwersytetu Piotra i Marii Curie i CNRS w Paryżu pod kierunkiem prof. Stanisława Dźwigaja.

Rozprawa dotyczy zeolitów typu BEA (w dużo mniejszym stopniu także ZSM-5 i MOR), modyfikowanych metalami przejściowymi żelazem, kobaltem oraz miedzią i testowanych jako katalizatory w reakcjach konwersji tlenków azotu, przede wszystkim rozkładu  $N_2O$  oraz selektywnej redukcji NO amoniakiem. Tematyka rozprawy jest aktualna, z jednej strony ze względu na wzrastające znaczenie tego typu układów w katalizie heterogenicznej, z drugiej zaś ciągle poszukiwania katalizatorów unieszkodliwianie szkodliwych dla atmosfery tlenków azotu.

Celem pracy była ocena wpływu różnych form (specjacji) występowania wybranych metali w zeolicie na aktywność materiałów we wspomnianych wyżej reakcjach konwersji tlenków azotu.

Bardzo szeroki zakres pracy obejmował:

- otrzymanie dealuminowanej, wysokokrzemowej formy zeolitu BEA oraz preparatykę kilkunastu serii modyfikowanych materiałów zeolitowych, zarówno w formie dealuminowanej jak i niedealuminowanej, zawierających zróżnicowane ilości żelaza lub kobaltu a także układy Fe-Cu oraz Co-Cu, z wykorzystaniem różnych metod, w tym opracowanej przez jednego z promotorów pracy – prof. S. Dźwigaja tzw. dwuetapowej postsyntezy,

- charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów, przede wszystkim w aspekcie określenia sposobu rozmieszczenia i zróżnicowanych form metalicznych w strukturze zeolitu z wykorzystaniem licznych metod instrumentalnych:
  - BET, XRD, TEM, TPD<sub>NH<sub>3</sub></sub>, FTIR (charakterystyka ogólna i kwasowość),
  - DR UV – Vis, DRIFT, TPR, XPS, Spektroskopia Mössbauera <sup>57</sup>Fe, XANES, EXAFS (natura centrów i stan metali w zeolicie),
- przeprowadzenie testów katalitycznych.

Przedstawiona do oceny rozprawa, napisana w języku angielskim, jest bardzo obszerna, liczy 255 ponumerowanych stron. Jej układ jest nietypowy. Po spisach treści, rysunków oraz tabel (spis rysunków i tabel można było chyba pominąć, biorąc pod uwagę, że wszystkie były podpisane w tekście) następuje 14 kolejnych rozdziałów.

W rozdziałach 1 i 2 autor przedstawił zagadnienia związane z klasyfikacją, budową i metodami syntezy zeolitów. Omówił również znaczenie zeolitów w katalizie. Rozdział 3 poświęcony jest problemom zanieczyszczenia powietrza tlenkami azotu oraz metodom ich unieszkodliwiania. Trzy pierwsze rozdziały stanowią dobre wprowadzenie w ogólną tematykę pracy. Autor starannie przeanalizował dane literaturowe, uwzględniając także najnowsze światowe doniesienia i w sposób kompetentny omówił najważniejsze zagadnienia, dotyczące tematyki podjętych badań. Rozdział 4, zatytułowany „Metody charakteryzacji” (*Characterization methods*) zawiera podstawy fizyczne metod wykorzystanych w pracy, opis stosowanej aparatury oraz informacje, dotyczące sposobu przeprowadzenia doświadczeń i wstępnego przygotowania próbek katalizatorów. W rozdziale 5 (*Catalysts preparation*) opisana została preparatyka katalizatorów badanych w pracy.

Rozdziały 6-14 zawierają wyniki badań. Mają one formę quasi - publikacji. Wszystkie zawierają część eksperymentalną (*Experimental*), wyniki (*Results*), odnoszące się do charakterystyki fizykochemicznej, wyniki aktywności katalitycznej (*Catalytic activity*) oraz odnośniki literaturowe. Żaden z omawianych rozdziałów nie zawiera wprowadzenia literaturowego, bezpośrednio związanego z jego treścią, brak jest również podsumowania i wniosków, wynikających z badań. Rozdziały 6-10 oparte są bezpośrednio, a właściwie stanowią gorsze kalki 5 publikacji w bardzo dobrych czasopismach (*Appl. Catal. B Env.* – 2, *Catal. Tod.* – 2, *Micropor. Mesopor. Mat.* - 1), w których mgr Boroń jest pierwszym autorem. Są to wprawdzie prace wieloautorskie ale, jak można sądzić, udział pozostałych, poza promotorami pracy, współautorów polegał na wykonaniu i częściowej interpretacji wyników badań próbek doktoranta z wykorzystaniem instrumentarium badawczego, dostępnego w różnych ośrodkach naukowych, w

których mgr Boroń odbywał staże, lub z którymi współpracował. Przy tak szerokim zakresie badań i mnogości zastosowanych metod jest oczywiste, że nie wszystkie eksperymenty mogły być przeprowadzone przez samego doktoranta. Uważam więc, że wspomniane publikacje powinny być włączone do pracy, choćby w formie aneksu, natomiast w samej pracy autor, oprócz przedstawienia materiału nieopublikowanego (rozdziały 11-14), powinien zwrócić większą uwagę na dyskusję całości badań oraz przedstawienie najważniejszych wniosków. Zastosowany układ i kompozycja pracy są bardzo niefortunne, ponieważ:

- brak jest przekonującej motywacji planowanych badań oraz jasno przedstawionego celu i zakresu pracy,
- w poszczególnych rozdziałach występują liczne powtórzenia, dotyczące zarówno opisu preparatyki, metodyki eksperymentów, jak również samych wyników. Wyniki badań, zarówno fizykochemicznych jak i katalitycznych, niektórych próbek katalizatorów, np.  $\text{Fe}_{1,0}\text{SiBEA}$ ,  $\text{Co}_{1,0}\text{SiBEA}$ ,  $\text{Cu}_{1,0}\text{SiBEA}$  i in., a także ilustrujące je rysunki i tabele są przedstawione i opisane kilkakrotnie w różnych rozdziałach,
- oddzielne spisy literatury po każdym rozdziale nie wydają się racjonalne, ponieważ większość odnośników powtarza się kilkakrotnie w spisach poszczególnych rozdziałów. Mimo zmniejszonej czcionki, w obecnej formie literatura cytowana w pracy przedstawiona jest na 20 stronach,
- jak już wspomniano, brak jest w pracy przekonującego podsumowania oraz zarówno szczegółowych jak i uogólniających wniosków, wynikających z wykonanych badań, szczególnie w kontekście zawartego w tytule celu pracy. Zamieszczone na niespełna 5 stronach, na końcu pracy uwagi (*Concluding remarks*) są w istocie jej streszczeniem.

Pomimo zasygnalizowanych uchybień w sposobie przedstawienia i dyskusji wyników należy podkreślić, że rozprawa zawiera ogromny materiał doświadczalny. Przebadana została bardzo duża liczba spreparowanych przez doktoranta różnymi metodami próbek modyfikowanych zeolitów, badanych również jako katalizatory, z wykorzystaniem różnorodnych technik badawczych, w tak dużej liczbie rzadko spotykanych w rozprawach doktorskich. Większość wyników została właściwie zinterpretowana. Jak już wspomniano, na podkreślenie i uznanie zasługuje fakt, że znaczna część wyników została już opublikowana w serii 5 publikacji w znakomitych czasopismach katalitycznych (sumaryczny IF ok. 22).

Do najważniejszych dokonań pracy należy zaliczyć:

- zdefiniowanie rodzaju i pozycji jonów żelazowych i kobaltowych, wprowadzanych do struktury zeolitów BEA, uwarunkowanych metodą preparatyki i ilością wprowadzonego metalu,
- powiązanie specjacji (formy występowania jonów metali w zeolicie) z aktywnością katalityczną badanych próbek katalizatorów w reakcji rozkładu  $N_2O$  oraz SCR  $NO/NH_3$ . Wskazanie najbardziej efektywnych katalitycznie form dla obu typów badanych katalizatorów (żelazowych i kobaltowych),
- określenie wpływu dodatku miedzi w układach Fe-Cu oraz Co-Cu w zeolicie BEA na strukturę otrzymanych układów i ich aktywność katalityczną w badanych reakcjach,
- wykazanie i wyjaśnienie wpływu kwasowości badanych katalizatorów na ich aktywność w reakcjach  $DeNO_x$ ,
- stwierdzenie zróżnicowanego wpływu rodzaju zeolitu (BEA, ZSM-5, MOR) na aktywność otrzymanych z nich katalizatorów żelazowych i kobaltowych oraz powiązanie uzyskanych wyników z kwasowością i strukturą badanych układów,
- Podjęcie próby wyjaśnienia mechanizmu reakcji SCR  $NO/NH_3$  w oparciu o wyniki badań temperaturowo-programowanej desorpcji oraz temperaturowo-programowanej reakcji powierzchniowej  $NH_3$  oraz  $NO$ .

Mimo bardzo bogatej dokumentacji, recenzowana praca doktorska zawiera, jak każda rozprawa naukowa, elementy dyskusyjne. Największe wątpliwości dotyczą bardzo prawdopodobnych zmian w strukturze badanych próbek w wyniku procesów, przebiegających w wysokich temperaturach. Ostatnim etapem preparatyki wszystkich próbek było ich odparowanie pod próżnią w temperaturze 353 K. Wg opisu zastosowanej metodyki, w pomiarach XRD, FTIR, XPS, XANES, EXAFS, spektroskopia Móssbauera, DR UV-Vis, DRIFT, TPR próbki nie zostały poddane żadnej wstępnej obróbce, poza odgazowaniem, jedynie w przypadku BET i pomiarów FTIR z adsorpcją pirydyny w temperaturze podwyższonej, odpowiednio 623 i 750 K. Przed FTIR z adsorpcją  $CO$ ,  $TPD_{NH_3}$  oraz testami aktywności katalitycznej przemywano próbki w zróżnicowanych atmosferach i temperaturze w zakresie 725-823 K. Jedynie zdjęcia TEM zostały wykonane, jak nieprecyzyjnie określono w pracy po etapie redukcji, (TPR?).

Rodzi się pytanie czy uprawnione jest wiązanie natury centrów metalicznych w próbkach modyfikowanych zeolitów z przebiegiem i charakterem profili TPR czy też wynikami aktywności katalitycznej? Procesy te, prowadzone w wysokich (aż do 1120 K w przypadku TPR) temperaturach, w atmosferze gazów redukcyjnych ( $H_2$  w TPR) lub reakcyjnych ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NH_3$ ), mogły prowadzić do istotnych zmian w budowie katalizatorów, w szczególności postaci i pozycji w strukturze zeolitów jonów (cząstek) metalu. Wydaje się, że ponowne scharakteryzowanie po procesie TPR i testach reakcyjnych, wybranych, najbardziej reprezentatywnych katalizatorów choćby przy pomocy kilku, spośród stosowanych technik (np. XRD dla próbek z wyższą zawartością metali, XPS, TPR w cyklu kolejnych pomiarów TPO-TPR) byłoby pomocne w wyjaśnieniu zasygnalizowanych wątpliwości.

Edycja pracy jest bardzo staranna. Rysunki i tabele są czytelne i opisane poprawnie. Choć nie czuję się wystarczająco kompetentny do oceny angielskiego tekstu pod kątem językowym, mogę stwierdzić, że praca napisana jest poprawnie a dostrzeżone błędy stosunkowo nieliczne. Warto jednak w tym miejscu przypomnieć, że zgodnie z przywołaną poniżej ustawą, praca doktorska napisana w języku obcym, powinna być opatrzona streszczeniem w języku polskim.

Reasumując pragnę stwierdzić, że pomimo przedstawionych w recenzji uwag krytycznych (dotyczących w głównej mierze formalnej strony przygotowania pracy) oraz dyskusyjnych, mgr Paweł Boroń przedstawił wartościową rozprawę doktorską, zawierającą nowe, oryginalne informacje, przede wszystkim w zakresie specjacji metali w modyfikowanych żelazem, kobaltem i miedzią zeolitach typu BEA oraz możliwości ich wykorzystania w katalizie heterogenicznej. Wykazał przy tym umiejętność prowadzenia na wysokim poziomie badań naukowych z wykorzystaniem wielu nowoczesnych i trudnych metod instrumentalnych.

**Nie mam wątpliwości, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania, stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. (z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnoszę więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej autora do publicznej obrony.**

