

Kraków, 1.06.2017

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Pauli Janus

pt. „Repliki węglowe typu CMK-3: synteza oraz modyfikacje powierzchniowe w kierunku wygenerowania aktywności katalitycznej w utleniającej dehydrogenacji etylobenzenu”

Praca doktorska Pani mgr Pauli Janus pt. „Repliki węglowe typu CMK-3: synteza oraz modyfikacje powierzchniowe w kierunku wygenerowania aktywności katalitycznej w utleniającej dehydrogenacji etylobenzenu” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

OCENA WYBORU TEMATYKI

Tematem pracy są nowoczesne materiały węglowe, które można zastosować jako katalizatory utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu. Tematyka jest bardzo aktualna wobec faktu, iż praca dotyczy zarówno nowej drogi otrzymywania replik węglowych, materiałów o nietypowych właściwościach teksturalnych, jak i badania właściwości tych nowoczesnych materiałów. Dodatkową zaletą przeprowadzonej pracy jest poszukiwanie możliwości zastosowania badanych materiałów w procesie już stosowanym w przemyśle na dużą skalę przy wytwarzaniu produktu, który ma szerokie zastosowanie w dalszych procesach.

OCENA MERYTORYCZNA PRACY

Przedstawiona do oceny praca zawiera 253 strony tekstu, 7 stron z zestawieniem dorobku naukowego, 117 rysunków (w tym 14 w Części Teoretycznej i 103 w Części Doświadczalnej) oraz 39 tabel (4 w Części Teoretycznej, 34 w części Doświadczalnej, w tym 4 w Dodatku). Praca ma typowy układ i składa się z 7 rozdziałów:

Rozdz 1: Założenia pracy i streszczenie wyników

Rozdz 2: Wstęp literaturowy

Rozdz 3: Opis metodyki badań

Rozdz 4: Wyniki badań własnych

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 20 66, +48 12 617 21 55, fax +48 12 617 45 47
e-mail: wpebiuro@agh.edu.pl



Rozdz 5: Podsumowanie i Wnioski

Rozdz 6: Rekomendacje do dalszych badań

Rozdz 7: Dodatek

Założenia i cel pracy zostało jasno i precyzyjnie sformułowane.

Wstęp literaturowy (rozdz 2) przedstawia krótko właściwości styrenu, metody jego otrzymywania - zarówno technologie stosowane w przemyśle, jak i prowadzone na skalę laboratoryjną badania nad wprowadzaniem procesu odwodornienia etylobenzenu w obecności ditlenku węgla. W następnej kolejności Autorka zajęła się alternatywnym do opisanych, procesem utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu. Przedyskutowała mechanizm reakcji i zestawiała na podstawie literatury wyniki aktywności katalitycznej dla szeregu badanych katalizatorów, z których znaczna część oparta jest na materiałach węglowych (karbonizat poliakrylonitrylu, węgiel aktywny, nanorurki, węgiel hierarchiczny, CMK-1, CMK-2). Autorka podkreśliła znaczenie badań nad mezoporowatymi katalizatorami węglowymi, które można modyfikować na szereg sposobów. Pozwala to na zmiany, obejmujące zarówno chemię powierzchni (rodzaj i typ grup powierzchniowych), jak i teksturę. W aspekcie celu pracy zmiana właściwości powierzchni jest istotna ze względu na to, iż przyjmuje się, że centrum aktywnym w badanej reakcji są grupy karbonylowo/chinonowe. Tekstura z kolei ma istotne znaczenie ze względu na możliwość występowania ograniczeń dyfuzyjnych.

Dalsza część przeglądu literaturowego obejmuje opis mezoporowatych materiałów węglowych: ich symetrii, syntezy, możliwości zmiany chemizmu powierzchni oraz wybranych zastosowań. Za szczególnie wartościowe uważam dokładne prześledzenie metodyki w zakresie (a) twardego odwzorowania (na bazie odpowiedniego twardego templaty, łącznie z analizą formowania takich materiałów), następczego formowania kompozytów organiczno-krzemionkowych, oraz usuwania nieorganicznego templaty, oraz (b) miękkiego odwzorowania opartego na oddziaływaniu między termoutwardzalnymi polimerami a termicznie degradowalnymi surfaktantami lub kopolimerami blokowymi. Autorka zajęła się ponadto szczegółowo budową replik typu CMK otrzymanych na bazie twardych templatów (SBA, KIT). W rozdz.2.2.3 opisano powierzchniowe modyfikacje materiałów węglowych. Należy tu zaznaczyć, że rozdział ten omawia tylko pewną liczbę wybranych publikacji. Tematyka modyfikacji chemizmu powierzchni materiałów węglowych jest natomiast bardzo szeroko. A zatem, powinno być w tym rozdziale zaznaczone, iż są to wybrane lub przykładowe publikacje, podobnie jak to zaprezentowano w przypadku zastosowań CMK-n i węgla aktywnych.

Części literaturowa i doświadczalna opatrzone są osobnymi spisami literaturowymi (odpowiednio 219 i 115 pozycji). Nie jestem pewna, czy jest to dobry pomysł. Część literaturowa ma na celu przedstawienie bazy wiedzy dotyczącej badanego tematu. Część doświadczalna powinna jednak ustosunkować się do istniejącej wiedzy, a zatem część doświadczalna powinna w znacznym stopniu odwoływać się również do publikacji omawianych w części literaturowej. Do obowiązku recenzenta należy też podanie liczby prac cytowanych w bibliografii. Jeśli jest ona rozdzielona na dwie części to jest to co najmniej trudne bez wersji elektronicznej.

Podsumowując, mimo podanych uwag, **uważam Część Literaturową za cenną i dobrze oddającą obecny stan literatury.**

Część Doświadczalna obejmuje badania własne Autorki. W rozdz. 3 opisana została bardzo szczegółowo preparatyka replik węglowych. Jest to rozdział szczególnie ważny, gdyż zastosowano nową metodę preparatyki, która została zastrzeżona patentami: polskim, USA i EU. Opisano ponadto badane w pracy metody modyfikacji – utleniania HNO_3 i H_2O_2 , oraz grafityzacji. Rozdział zawiera również opis metod charakterystyki,

których użyto do analizy struktury, tekstury i chemii powierzchni badanych replik węglowych. Metody te obejmują: niskotemperaturową sorpcję azotu, dyfrakcję promieni rentgenowskich XRD, analizę termiczną w formie tradycyjnej TG i sprzężoną ze spektroskopią w zakresie podczerwieni TG-FT-IR, termoprogramowaną desorpcję TPD, spektroskopię fotoelektronów XPS oraz transmisyjną mikroskopię elektronową TEM. Ten dobór metod pozwolił na wyciągnięcie szeregu interesujących wniosków diskutowanych w rozdziale 4. W rozdz. 3 opisano również szczegółowo sposób prowadzenia badań katalitycznych i użytą w tym celu aparaturę.

W rozdziale 3 zabrakło mi natomiast:

- a. Zestawienia tabelarycznego wszystkich preparowanych i badanych replik. Takie zestawienie znacznie ułatwiłoby czytelnikowi poruszanie się w ogromie materiału, który zawiera praca. Każdy rozdział preparatywny zawiera wprawdzie nomenklaturę otrzymanych próbek, ale dalej próbki te otrzymują różne dodatkowe symbole, które są zwykle trudne do śledzenia.
- b. Niektórych szczegółów; np. w opisie metody TPD użytej do określenia rodzaju i ilości powierzchniowych ugrupowań tlenowych zabrakło mi informacji nt. analizowanych liczb masowych m/e. Ponadto wydaje mi się, że istotne byłoby podanie informacji, w jaki sposób Autorka analizowała grupy CO. CO jest fragmentem CO₂, a zatem ważne jest podanie sposobu analizy odpowiedniego piku, w jakiej części pochodzi on od CO₂, a w jakiej od CO.
- c. W rozdziale 4 opisano również badania widm Ramana. W rozdziale 3 nie ma natomiast na ten temat żadnej informacji. Nie wiadomo zatem, na jakiej aparaturze i w jakich warunkach wykonano te pomiary. Podobnie w rozdziale 4 omówiono profile termoprogramowanego uleniania (TPO). Również w tym przypadku brak opisu metodyki w rozdziale 3.

Rozdział 4 szeroko opisuje wyniki badań, zaczawszy od przygotowania twardego templat (SBA-15). Określone zostały parametry teksturalne i strukturalne próbek na kolejnych etapach: templat – kompozyty węglowo-krzemionkowe- repliki węglowe typu CMK-3. Zaproponowany został model wypełnienia porów SBA-15 polialkoholem furfurylowym. Badania udowodniły skuteczność nowej zaproponowanej w pracy metody syntezy replik węglowych na drodze polireakcji rozpuszczalnikowo-strącaniowej. Metoda ta okazała się jednak nieskuteczna przy zastosowaniu poliakrylonitrylu jako źródła węgla. W rozdziale 4.1.3. porównano też właściwości fizykochemiczne replik węglowych wykonanych na bazie metody tradycyjnej z zastosowaniem sacharozy i metody zaproponowanej w omawianej pracy (z polialkoholu furfurylowego). Otrzymane repliki CMK-3 były porównywalne. W związku z uzyskaną skutecznością nowej, prostszej metody, w rozdz.4.1.4. przeprowadzono badania optymalizacji parametrów syntezy, a w rozdziale 4.1.5 przedyskutowano mechanizm syntezy. Jako podsumowanie rozważań nad preparatyką i charakterystyką badanych replik węglowych należy uznać rozdział 4.2., w którym przebadano właściwości katalityczne otrzymanych materiałów w procesie utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu, ze zwróceniem szczególnej uwagi na wpływ zawartości grup tlenowych na rozważany proces. Ilość i rodzaj grup tlenowych analizowano metodami TPD i XPS. Przebadano również repliki po reakcji katalitycznej, celem określenia zmian strukturalnych i teksturalnych.

Rozdział 4.3 omawia charakterystykę fizykochemiczną replik węglowych modyfikowanych czynnikami utleniającymi (HNO₃, H₂O₂) , CO₂ oraz poprzez grafityzację. Przebadana została również dokładnie reakcja utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu na tak modyfikowanych materiałach.

W rozdziale 6 umieszczono podsumowanie i wnioski, z których do szczególnie istotnych należy zaliczyć:

1. Propozycję nowej metody preparatyki replik węglowych CMK-3, która jest prostsza i mniej czaso- i energochłonna w porównaniu do metody tradycyjnej.
2. Ustalono mechanizm wprowadzania polialkoholu furfurylowego na powierzchnię szerokoporowatego SBA-15
3. Powiązano metody preparatyki i modyfikacji replik węglowych z rodzajem i ilością powierzchniowych grup tlenowych. Ilość i rodzaj tych grup z kolei wpływa na aktywność i selektywność w reakcji utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu. Dodatkowo takie badania potwierdzają słuszność postulowanego mechanizmu zakładającego aktywność katalityczną par chinon/hydrochinon.
4. Określono rolę aktywacji replik węglowych z fazy ciekłej w procesie tworzenia grup tlenowych. Potwierdzono, iż modyfikacje HNO_3 wprawdzie przyczyniają się do wytworzenia większej ilości grup powierzchniowych, ale prowadzenie tego procesu w wyższych temperaturach i przy większych stężeniach kwasu powoduje znaczną destrukcję struktury replik. Łagodniejsza modyfikacja roztworami H_2O_2 umożliwia natomiast zachowanie struktury charakterystycznej dla replik węglowych CMK-3. Wzrost ilości grup tlenowych przy równoczesnej destrukcji struktury repliki ma negatywny wpływ na aktywność katalityczną.
5. Modyfikacja czynnikiem gazowym prowadzi do zwiększenia mikroporowatości i powierzchni właściwej, ale pozwala na zachowanie mezoporowatości.
6. Proces grafityzacji powoduje powstanie większej ilości domen grafitowych, ale związane jest to z destrukcją struktury CMK-3. Towarzysząca procesowi grafityzacji redukcja zawartości ugrupowań tlenowych obniża znacznie aktywność katalityczną w rozważanej reakcji.

Podsumowując **praca zawiera bogaty materiał doświadczalny i wnosi istotne nowe informacje do badań nad nietypowymi materiałami węglowymi**, zarówno w obszarze ich preparatyki, charakterystyki, jak i zastosowania katalitycznego.

UWAGI O CHARAKTERZE DYSKUSYJNYM

Każda dobra praca skłania czytającego do pewnych pytań i uwag o charakterze dyskusyjnym. Szczegółowa analiza tekstu nasunęła mi następujące pytania dotyczące Części Doświadczalnej:

1. Str 77, l +4 (podobnie str 104, l+3): materiały kalcynowano w 550°C przez 10 godz, stosując wolny narost temperatury $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Z tego opisu nie wynika, czy materiał podgrzewano od temperatury x (jakiej?) do 550°C z podanym przyrostem temperatury, czy najpierw podgrzano, a następnie utrzymywano przez 10 godzin w wymienionej temperaturze.
2. Str 83: jaki był zakres doświadczalny wykonanej izotermy? Z przedstawionych wykresów izoterm można się domyślić, iż wykonano te izotermy również w zakresie tzw. niskich ciśnień. Dlaczego nie określono zatem objętości mikroporów również z równania Dubinina-Radushkevicha, a tylko z metody alfa?
3. W opisie badań właściwości otrzymanych replik węglowych Autorka poświęciła dużo uwagi badaniu rodzaju grup powierzchniowych, których obecność jest istotna dla przebiegu reakcji utleniającego odwodornienia etylobenzenu do

styrenu. Autorka m.in. wykonała badania rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS). Mam w związku z tym kilka uwag:

- a. jaka jest dokładność metody? Czy Autorka oceniła błąd? Podanie np. w Tabeli 4-10 (str 157) liczb do drugiego miejsca po przecinku, wobec faktu niż pik C 1s jest gładki po stronie wyższych liczb wiążących raczej nie uzasadnia takiej dokładności. Podobną uwagę można odnieść do pików O1s. Wpływa to potem na wnioski w tekście, gdyż usunięcie choćby jednego miejsca po przecinku może te liczby w znaczący sposób zmienić. Stąd dyskusja na str 156 oparta na liczbach do drugiego miejsca po przecinku i wypływające z niej wnioski wydają się zbyt daleko idące. Można jedynie zgodzić się, iż widoczne są pewne trendy, bez podawania aż tak dokładnych liczb. Wydaje mi się, że w takich rozważaniach byłoby również pomocne podanie parametru O/C [% at/%at].
 - b. Nie do końca rozumiem, jak policzone zostało CO/CO₂ dla XPS (tabela 4-10). Z obliczenia $1,17/0,18 = 6,5$, ale w tym obliczeniu nie uwzględniono grup OH. CO jest również produktem rozkładu grupy fenolowej (C-OH).
 - c. Str 180 punkt (i): „zawartość ugrupowań zawierających pierwiastek tlen...w przypadku zwiększenia stężenia roztworu HNO₃ w obrębie jednej temperatury modyfikacji nie zaobserwowano widocznych zmian”. Jeśli podsumujemy ilość grup zawierających tlen z tabeli 4-19 np. dla T=70°C to sumaryczna ilość grup zawierających tlen (z pików O1s) wynosi 10,32; 6,98 i 9,28 %, odpowiednio dla stężenia HNO₃ odpowiednio 20, 40 i 65 %. Podobnie analogicznie ilość grup obliczona z analizy C1s wynosi 9,82; 6,54; 8,03 %. Podany wniosek nie jest zatem słuszny.
 - d. Dla CMK modyfikowanych w procesie grafityzacji nie rozważano wpływu rozkładu Fe₂O₃ na proces. XPS pozwala na wyciągnięcie pewnych jakościowych wniosków nt. rozkładu materiału wprowadzonego do układu (na powierzchni zewnętrznej czy też w porach).
4. Tabela 4-14. Jaka jest dokładność oznaczenia stopnia konwersji? Pytanie to powstaje przy rozważaniu dwóch stwierdzeń: (a) ze str 168, linijka -11 do -9 „dla niższego stosunku etylobenzenu do tlenu można jednak zauważyć spadek selektywności do styrenu”. W tabeli 4-14 selektywność do styrenu wynosi (po 6 godz) 94,5 i 94,4 % odpowiednio dla stosunku ETB:O₂ równym 1:1 i :3. (b) tabela 4-15 i dyskusja na str 173, linijka +6 do +7: „Jednak po 6 h testu katalitycznego różnice (np. selektywności do styrenu) są zaniedbywalne”. W tabeli 4-15 odpowiednie liczby wynoszą 96,3 i 94, 5%. Nasuwa się stąd wniosek, że albo w przypadku (a) nie ma różnicy (a nie że zauważalny jest niewielki spadek) lub wniosek dla (b) jest nieprawidłowy.
5. W tekście występuje pewna ilość błędów językowych lub gramatycznych oraz wyrażeń przetłumaczonych wprost z języka angielskiego, podczas gdy w tym ostatnim przypadku, istnieją ogólnie przyjęte polskie odpowiedniki. Np. nie „charakteryzacja” tylko „charakterystyka; nie „dehydrogenacja” tylko „odwodornienie”; w przypadku podawania danych liczbowych dotyczących aktywności katalitycznej badanych materiałów nie „konwersja” tylko „stopień konwersji”; nie „dekompozycja” tylko „rozkład” itp.

Przedstawione uwagi krytyczne i pytania mają charakter polemiczny i nie podważają mojej pozytywnej oceny o rozprawie Pani mgr Pauli Janus.



OCENA KONCOWA

Przedstawiona do oceny praca Pani mgr Pauli Janus pt. „Repliki węglowe typu CMK-3: synteza oraz modyfikacje powierzchniowe w kierunku wygenerowania aktywności katalitycznej w utleniającej dehydrogenacji etylobenzenu” stanowi oryginalny dorobek naukowy Doktorantki. Tematyka badań jest istotna z punktu widzenia otrzymywania nowych, ulepszonych katalizatorów do procesów przemysłowych. Praca zawiera ważny pod względem naukowym materiał, prace doświadczalne zostały bardzo dobrze zaplanowane i poprawnie opracowane. Zestawiony na końcu pracy dorobek naukowy Doktorantki jest bardzo znaczący. Szczególnie istotne są nowe rozwiązania, które znalazły swój wyraz z patentach dotyczących nowych metod preparatyki.

Przedstawiona do oceny praca potwierdza możliwości prowadzenia przez mgr Paulę Janus dalszych samodzielnych badań naukowych. Stwierdzam zatem, iż rozprawa doktorska mgr Pauli Janus 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. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie Pani Pauli Janus do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Teresa Grybeli
e-mail: grybeli@agh.edu.pl

Teresa Grybeli