



Poznań, 24.05.2017 r.

Prof. UAM dr hab. Robert Pietrzak  
Pracownia Chemii Stosowanej  
Tel. 61 829 1581  
E-mail: pietrob@amu.edu.pl

## 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”**

Rozprawa doktorska mgr Pauli Janus została zrealizowana w Zakładzie Technologii Chemicznej, Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Piotra Kuśtrowskiego. Recenzowana rozprawa dotyczy opracowania nowej uproszczonej procedury syntezy mezoporowatych replik węglowych typu CMK-3, a następnie modyfikacji powierzchni otrzymanych uporządkowanych materiałów węglowych w celu poprawy ich aktywności katalitycznej w reakcji utleniającej dehydrogenacji etylobenzenu do styrenu.

Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar technologii związany z syntezą nowoczesnych materiałów funkcjonalnych jakimi są uporządkowane materiały węglowe i ich zastosowaniem w procesach adsorpcyjnych oraz katalitycznych i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora, a dotyczących syntezy,

1



charakterystyki i aplikacyjnego zastosowania szeroko pojętych materiałów porowatych. Przedmiot pracy doktorskiej jest niezwykle interesujący, ponieważ dotyczy bardzo istotnego aspektu i to zarówno z punktu naukowego jak i przemysłowo-technologicznego, a mianowicie optymalizacji powszechnie znanych syntez materiałów porowatych, które to mogą następnie przyczynić się do ulepszenia i poprawy konwersji surowców organicznych w obecnie stosowanych technologiach wielkotonażowych.

Porowate materiały węglowe cieszą się w ostatnim czasie ogromnym zainteresowaniem u przedstawicieli zarówno środowiska przemysłowego, jak i naukowego. Uporządkowane węgle charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami chemicznymi, fizykochemicznymi i elektrycznymi. Materiały te posiadają wiele zastosowań w katalizie, magazynowaniu i przetwarzaniu energii oraz nanotechnologii. Są wykorzystywane jako adsorbenty w procesach odzyskiwania rozpuszczalników, rozdzielania gazów oraz oczyszczania powietrza, wody i gazów przemysłowych. Ponadto zauważa się także wyraźny wzrost zainteresowania tego typu materiałami w farmacji i medycynie jako adsorbentów związków biologicznie czynnych (np. aminokwasów, leków, witamin).

Istnieje wiele możliwych dróg syntezy mezoporowatych węgli, w których otrzymuje się materiały o określonej objętości i rozkładzie porów oraz wymaganych właściwościach fizykochemicznych. W syntezie tradycyjnej, zwanej powszechnie metodą twardego odwzorowania, początkowo do otrzymywania węgli mezoporowatych stosowano jako matryce stałe porowate materiały nieorganiczne, takie jak: zeolity, koloidalne kryształy krzemionkowe, czy też membrany z tlenku glinu. Obecnie najczęściej stosuje się jednak uporządkowane mezoporowate krzemionki (z ang. *ordered mesoporous silica* – OMS). Synteza z ich wykorzystaniem przebiega wieloetapowo. W przeciwieństwie do tradycyjnej syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgli, w metodzie miękkiego odwzorowania wyeliminowana została konieczność stosowania stałych matryc krzemionkowych. Dzięki temu zredukowana została liczba etapów syntezy, a co za tym idzie proces jest łatwiejszy do zrealizowania i tańszy z punktu widzenia potencjalnego zastosowania w przemyśle.



W metodzie miękkiego odwzorowania jako matryce stosowane są związki powierzchniowo czynne (surfaktanty) lub blokowe kopolimery (np. Pluronic P127). Należy wspomnieć również jednoczesną syntezę uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych i krzemionkowych opartą na trójskładnikowej samoorganizacji reagentów oraz następnie usuwaniu poszczególnych komponentów w celu uzyskania struktury porowatej. W metodzie tej otrzymuje się wysoce uporządkowane mezoporowate nanokompozyty polimerowo-krzemionkowe i węglowo-krzemionkowe, posiadające wewnątrznie przenikającą się sieć porów.

Nie tylko mezoporowate węgle, ale wszystkie materiały węglowe zaliczane do tej grupy są bardzo interesującymi materiałami o rozwiniętej powierzchni właściwej. Można kontrolować zarówno ich porowatość, jak i chemię powierzchni. Możliwość ta jest bardzo istotna, gdyż chemiczna budowa powierzchni węgla znacznie wpływa na ich właściwości zarówno katalityczne, adsorpcyjne, elektrochemiczne jak i kwasowo-zasadowe, hydrofobowo-hydrofilowe i inne. Działania mające na celu modyfikację chemiczną powierzchni węgla polegają głównie na wprowadzeniu różnego rodzaju grup funkcyjnych, które w dużym stopniu zmieniają charakter chemiczny powierzchni materiałów węglowych.

Unikalne właściwości fizykochemiczne oraz duże możliwości wykorzystania spowodowały, że modyfikacje powierzchni węgla różnymi związkami stają się coraz częściej obiektem badań. Ciągłe podejmowane są próby opracowania nowych i ulepszenia już znanych metod otrzymywania takich materiałów oraz ich dalszej modyfikacji.

Powyższe fakty potwierdzają zasadność tematu podjętego i przedstawionego w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji mgr Pauli Janus.

Przedstawiona rozprawa jest bardzo obszernym opracowaniem liczącym 258 stron, zawierającym 117 rysunków oraz 39 tabel. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim, w układzie „prawie” klasycznym i podzielona jest na rozdziały:

- cel pracy oraz streszczenie w języku polskim i angielskim (7 strony)

- część teoretyczna/literaturowa (52 stron)
- opis metodyki badań (17 stron)
- wyniki badań, omówienie i dyskusja (145 strony)
- podsumowanie i wnioski (4 strony)
- rekomendacje do dalszych badań (2 strony)
- dodatek (4 strony).

Bibliografia, która liczy łącznie 334 pozycje została podzielona na 2 części. Jedna z nich została umieszczona po części literaturowej (219 pozycji), a druga po części w której Autorka omówiła wyniki badań własnych (115 pozycji). I właśnie taki sposób przedstawienia bibliografii stanowi powód, użycia przeze mnie kilka zdań wcześniej, stwierdzenia układ „prawie” klasyczny – w zdecydowanej większości dysertacji naukowych cytowaną literaturę umieszcza się na końcu. Praca doktorska mgr Pauli Janus zakończona jest spisem Jej całkowitego dorobku naukowego.

Rozprawę doktorską mgr Paula Janus rozpoczęła od przedstawienia celu pracy poprzedzonego krótkim wstępem. Cel został sformułowany w sposób jasny i wyczerpujący. Następnie umieszczone zostało streszczenie przeprowadzonych badań zarówno w języku polskim jak i angielskim.

Część literaturową mgr Paula Janus rozpoczęła od przedstawienia informacji dotyczących styrenu i metod jego otrzymywania. W jasny i zwięzły sposób przedstawiła właściwości i zastosowanie styrenu oraz współczesne metody jego trzymywania oparte na dwóch procesach katalitycznych: dehydrogenacji etylobenzenu (z uwzględnieniem ich modyfikacji wynikających z obecności CO<sub>2</sub> oraz O<sub>2</sub>) i epoksydacji propenu. Następnie przedstawiła aktualną wiedzę na temat mezoporowatych materiałów węglowych. Uwzględniła w niej zarówno metody i etapy syntezy jak i dokładną charakterystykę otrzymywanych materiałów. Ostatni fragment części teoretycznej mgr Paula Janus poświęciła sposobom modyfikacji powierzchni materiałów węglowych oraz ich katalitycznym aplikacjom.



Podsumowując część literaturową można powiedzieć, że została ona dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób czytelny i interesujący. Zawiera dobrze dobrane i odpowiadające tematyce rozprawy podrozdziały oparte na bardzo wielu pracach naukowych (219 pozycji). Spis artykułów dotyczących treści przedstawionej w części literaturowej został umieszczony na jej zakończeniu.

Część eksperymentalną Doktorantka rozpoczęła od przedstawienia stosowanych w badaniach substancji i odczynników. Zwięźle omówiła syntezy oraz modyfikacje swoich materiałów węglowych, następnie metody badawcze jakie stosowała i które miały Jej pomóc w osiągnięciu założonego celu oraz testy katalityczne, w których stosowała swoje materiały jako katalizatory.

Omówienie wyników mgr Paula Janus rozpoczęła od rozdziału, w którym omówiła szczegółowo alternatywną ścieżkę syntezy repliki węglowej typu CMK-3, która polegała na jednoetapowej depozycji poli(alkoholu furfurylowego) w kanałach mezoporowatej matrycy krzemionkowej SBA-15 na drodze polikondensacji rozpuszczalnikowo-strąceniowej prowadzonej w wodnej zawiesinie twardego templaty w obecności kwasu chlorowodorowego jako katalizatora polikondensacji. Dokładnie omówiła właściwości fizykochemiczne i scharakteryzowała materiały na poszczególnych etapach syntezy wykorzystując wyniki badań otrzymane za pomocą niskotemperaturowej sorpcji-desorpcji azotu, dyfraktometrii proszkowej (XRD), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), analizy termicznej, temperaturowo programowanej desorpcji (TPD). Na szczególną uwagę i słowa uznania oraz pochwały zasługuje tutaj sposób dochodzenia przez doktorantkę do założonego celu jakim było opracowanie nowej metody syntezy. Przeprowadzone próby, porównania, proponowane mechanizmy oraz stosowane optymalizacje potwierdzają bardzo dobry warsztat, dużą wiedzę i wycucie prowadzonej tematyki przez mgr Paulę Janus.

Następny fragment omówienia wyników Doktorantka poświęciła wpływowi zawartości grup tlenowych na stabilność i aktywność katalityczną replik węglowych w procesie utleniającej dehydrogenacji etylobenzenu do styrenu. Na podstawie wyników badań przeprowadzonych za pomocą spektroskopii fotoelektronów (XPS) doktorantka omówiła

powierzchniowy skład chemiczny otrzymanych replik węglowych, natomiast dzięki zastosowaniu temperaturowo programowanej desorpcji (TPD) przedyskutowała genezę powierzchniowych ugrupowań tlenowych. Ponadto opisała dobór optymalnych warunków pomiarów utleniającej dehydrogenacji etylobenzenu do styrenu i przedstawiła wyniki testów katalitycznych w których replika CMK-3 była zastosowana jako katalizator.

W kolejnej części tego bardzo obszernego rozdziału doktorantka na podstawie wyników otrzymanych przy pomocy wcześniej wymienionych metod badawczych omówiła charakterystykę fizykochemiczną modyfikowanych (utlenianych za pomocą  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  oraz częściowo grafityzowanych) replik węglowych typu CMK-3. W ostatniej części omówienia wyników Doktorantka skupiła się na określeniu wpływu przeprowadzonych modyfikacji replik węglowych na ich aktywność katalityczną w procesie utleniającej dehydrogenacji etylobenzenu do styrenu.

Część dotycząca omówienia wyników zakończona została spisem cytowanej w niej literatury.

Na zakończenie rozprawy Doktorantka zamieściła podsumowanie i wnioski wynikające z przeprowadzonych badań oraz perspektywy i kierunki, w które powinny zmierzać badania zapoczątkowane w przedstawionej do recenzji dysertacji.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr Pauli Janus zaliczam przede wszystkim:

1. Opracowanie i zastosowanie po raz pierwszy nowej ścieżki syntezy repliki węglowej CMK-3 na drodze polikondensacji rozpuszczalnikowo-strąceniowej alkoholu furfurylowego w wodnej zawieszynie SBA-15.
2. Dowiedzenie, że metoda ta, w porównaniu z powszechnie stosowanymi syntezami, umożliwia ograniczenie czaso- i energochłonności oraz eliminuje toksyczne media reakcyjne poprzez zastąpienie je środowiskiem wodnym.

oraz

3. Wykazanie, że opracowana nowa metoda stanowi atrakcyjną alternatywę dla metod opartych na impregnacji matrycy monomerami lub depozycji prekursorów węgla na drodze skomplikowanych procedur CVD, VDP lub ATRP.

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, niejasności i błędów czy też fragmentów polemicznych. W recenzowanej pracy (mimo swojej obszerności), jest ich naprawdę niewiele, jednak te, które zwróciły moją uwagę podczas czytania dysertacji są następujące:

- dlaczego podczas modyfikacji powierzchni replik za pomocą CO<sub>2</sub> Autorka stosowała narost temperatury 1°C/min? Szybszy narost nie wpłynąłby zapewne na strukturę materiału a przyczyniłby się do poprawy ekonomiczności procesu.
- czy podczas pomiarów XPS korekcji wartości energii wiązań dokonywano poprzez ustalenie energii wiązania C–C i C–H na 284,6 eV.
- dlaczego czas wmywania SiO<sub>2</sub> za pomocą HF z karbonizatów ustalono na 90 min mimo, iż z przeprowadzonych badań wynika, że 60 min jest czasem wystarczającym aby rozтворzyć całą zawartą w nich krzemionkę.
- analizując wyniki badań XPS oprócz danych dotyczących tylko udziału pierwiastków (C, O i N) w poszczególnych ugrupowaniach powierzchniowych interesujące byłoby również zestawienie składu powierzchniowego badanych materiałów w porównaniu z zawartością wybranych pierwiastków w całych próbkach (w % at.). Wykonanie analizy elementarnej zwłaszcza dla próbek utlenianych pozwoliłoby na jeszcze dokładniejsze zbadanie wpływu takiej modyfikacji nie tylko na powierzchnię ale na cały materiał.
- działanie na próbki kwasem azotowym lub nadtlenkiem wodoru nie nazywałbym aktywacją (tym bardziej chemiczną) a procesem utleniania.
- str. 171 zamiast „(tab. 4-13)” powinno być „(tab. 4-12)”, str. 242 „Podsumowanie i wnioski” jest rozdziałem „5” a nie”6”.



Powyzsze uwagi i zapytania nie zmniejszaja wartosci i istoty prezentowanych wynikow oraz mojej bardzo pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Cel pracy zostal osiagniety i praca posiada elementy nowosci. Napisana jest starannie, poprawnym jezykiem, czyta sie ja z zainteresowaniem, a ilosc sformulowan zarگونowych oraz tzw. „literówek” jest niewielka biorąc pod uwagę ilość przedstawionego materiału.

*Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Pauli Janus zgodnie z rozporządzeniem MENiS z dnia 15 stycznia 2004 (Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) w pełni odpowiada wymogom określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnioskuje zatem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr Pauli Janus do dalszych etapów przewodu doktorskiego.*

Ponadto biorąc pod uwagę istotę pracy doktorskiej, jej bardzo wysoki poziom naukowy i merytoryczny oraz dorobek naukowy mgr Pauli Janus (6 publikacji z listy filadelfijskiej oraz 2 patenty) wnioskuje do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.