



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

Dr hab. Katarzyna Zarebska, prof. AGH
Wydział Energetyki i Paliw
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. St. Staszica w Krakowie

Kraków, 19.08.2018

katarzyna.zarebska@agh.edu.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. Sebastiana Jarczewskiego pt.: „Nanoreplikacja strukturalna jako metoda syntezy mezoporowatych katalizatorów węglowych i tlenkowych do utleniającego odwodornienia etylobenzenu”.

Promotor rozprawy: Prof. dr hab. Piotr Kuśtrowski

Podstawa opracowania

Formalną podstawą przygotowania opracowania jest pismo Prof. dr. hab. Piotra Kuśtrowskiego, Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie z dnia 10 lipca 2018r.

Ocena celowości podjętej tematyki

Treść pracy doktorskiej magistra Sebastiana Jarczewskiego jest zgodna z tytułem i obejmuje wytworzenie katalizatorów wykazujących mezoporowatą i uporządkowaną strukturę porów z wykorzystaniem nanoreplikacji strukturalnej, poddając w kolejnych etapach pracy otrzymane materiały testom katalitycznym w reakcji ODH. Podjęcie tematyki dotyczącej syntezy i charakterystyki fizykochemicznej replik węglowych i tlenkowych otrzymanych metodą nanoreplikacji strukturalnej oraz ich aktywności katalitycznej w reakcji utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu jest istotne w związku z globalnym dążeniem do zmniejszenia zapotrzebowania energetycznego wielkotonażowego przemysłu chemicznego, uwzględniając w nim istotną rolę styrenu. Szczególnie istotne jest podjęcie próby syntezy wystarczająco aktywnego i selektywnego katalizatora do tego procesu. Autor rozprawy zaproponował wykorzystanie metody nanoreplikacji na drodze której możliwe jest wytworzenie zróżnicowanych struktur przestrzennych z obniżeniem ograniczeń dyfuzyjnych. Uważam, że takie wieloaspektowe podejście do problemu badawczego jest niezwykle istotnym elementem rozwoju technologii chemicznej i inżynierii środowiska. Dokonanie wyboru tematyki badawczej jak i metodyki rozwiązania problemu opisane w ocenianej pracy należy uznać za zasadne i celowe.

Ocena rozprawy

Praca doktorska zapisana została na 204 ponumerowanych stronach, zawiera 78 rysunków, 25 tabel i 197 pozycji bibliograficznych, wśród których dominują oryginalne artykuły naukowe w języku polskim i angielskim z ostatnich kilku lat. Całość podzielona jest na 6 rozdziałów oraz dorobek naukowy. Tuż po stronie tytułowej znajdują się podziękowania, następnie umieszczony jest spis treści.

Pracę rozpoczyna krótkie streszczenie, w którym Autor w sposób syntetyczny przedstawia cel i zakres pracy. Stanowi ono bardzo dobre wprowadzenie do części teoretycznej, która nie została wprawdzie wyraźnie oddzielona w spisie treści od części doświadczalnej, ale zgodnie z typową strukturą naukowych prac doświadczalnych, znajduje się w pierwszych rozdziałach. Przegląd literatury stanowi zawartość rozdziału pierwszego wraz z trzema podrozdziałami.

Rozumiem, że celem tego rozdziału było w sposób precyzyjny zaprezentowanie aktualnego stanu wiedzy w obszarze badawczym objętym recenzowaną dysertacją, z czego Autor wywiązał się bardzo dobrze.

W kolejnym rozdziale (Rozdział 2) Doktorant przedstawił cele pracy, które sformułował następująco:

- Synteza mezoporowatych materiałów węglowych oraz tlenków wanadowo-magnezowych z wykorzystaniem metody nanoreplikacji strukturalnej, które następnie pełniłyby rolę katalizatorów w reakcji utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu;
- Otrzymanie katalizatorów węglowych będących negatywnym zastosowanym szablonu oraz katalizatorów tlenkowych będących wiernym odwzorowaniem struktury pierwotnie zastosowanego sita krzemionkowego – replikacja wtórna.

Osiągnięcie postawionych celów w zamierzeniu miało między innymi umożliwić „zamrożenie” parametrów strukturalnych i modyfikację właściwości teksturalnych i powierzchniowych – kluczowych dla aktywności katalitycznej. Autor zaplanował optymalizację wytwarzania replik, którą zamierzał osiągnąć poprzez dobór odpowiedniej metody depozycji prekursora, substratów i warunków prowadzenia procesu (szablonu krzemionkowego, prekursora węgla i/ lub temperatury karbonizacji). Doktorant sformułował również hipotezę „iż typ uporządkowania przestrzennego porów katalizatora węglowego (typu CMK-n) i tlenkowego (typu V-Mg-O) otrzymanego metodą nanoreplikacji strukturalnej wpływa na aktywność katalityczną w reakcji utleniającego odwodornienia etylobenzenu.

Zasadnicza treść rozprawy, prezentująca autorskie osiągnięcia Doktoranta, zawarta jest w trzech kolejnych rozdziałach. Rozdział 3 „Wyniki badań własnych” zawiera siedem podrozdziałów.

Na początku Autor opisuje metodę polikondensacji rozpuszczalnikowo-strąceniowej alkoholu furfurylowego opracowaną w Zespole Technologii Organicznej na Wydziale Chemii UJ w odniesieniu do powszechnie stosowanej wielokrotnej impregnacji wodnym roztworem sacharozy oraz CVD – osadzania prekursora z fazy gazowej. Jako zaletę stosowanej w pracy modyfikacji wskazuje tworzenie się prekursora polimerowego *in-situ* we wnętrzu porów matrycy dzięki prowadzeniu procesu polikondensacji alkoholu furfurylowego w wodnej zawieszynie sztywnego szablonu krzemionkowego. Jako dodatnie cechy akcentuje prostotę syntezy, wydajność procesu oraz jakość uzyskanych tą metodą replik węglowych, a następnie proponuje rozwinięcie metody na inne, opisane w pracy repliki. Kolejno Autor wytypował trzy mezoporowate szablony krzemionkowe, różniące się typem struktury przestrzennej: SBA-15, MCM-48 oraz SBA-16, które zostały użyte do syntezy mezoporowatych replik węglowych CMK-3, CMK-1 i CMK-6. Jako pierwszą metodę wprowadzania prekursora węgla Doktorant zastosował polikondensację rozpuszczalnikowo-strąceniową alkoholu furfurylowego w wodnej zawieszynie szablonu krzemionkowego. W przypadku syntezy replik CMK-1 i CMK-6 dokonano optymalizacji ilości deponowanego prekursora węgla, co umożliwiło otrzymanie stabilnej repliki węglowej o założonej uprzednio strukturze dla repliki CMK-1, nie uzyskując zadowalającego efektu dla CMK-6. Autor stwierdził iż próba ta pokazała że nanoreplikacja strukturalna wykorzystująca metodę polikondensacji rozpuszczalnikowo-strąceniowej nie jest jednak metodą uniwersalną, a decyzja o jej zastosowaniu powinna być poprzedzona szczegółową analizą struktury przestrzennej stosowanego szablonu krzemionkowego. W celu porównania replik uwzględniając zastosowany prekursor węgla zastosowano metodę impregnacji pierwszej wilgotności wodnym roztworem sacharozy, jako najbardziej rozpowszechnionej metody otrzymywania tego typu materiałów. W tym przypadku kluczowa jest ocena punktu końcowego dodawania roztworu i zależy od doświadczenia osoby prowadzącej syntezę. Metoda w przeciwieństwie do opisanych wcześniej jest wieloetapowa, a przez to czasochłonna. Uzyskując repliki CMK-1 i CMK-3 powstałe z obydwu prekursorów węgla,

wytypowano pięć temperatur karbonizacji, co miało na celu zbadanie wpływu temperatury na parametry fizykochemiczne i stabilność finalnie otrzymanych replik węglowych. Temat ten jest niezwykle istotny i nie został jak dotąd wystarczająco opisany w literaturze.

W rozdziale tym Doktorant również podejmuje próbę wyjaśnienia różnic w uzyskanych parametrach procesów polikondensacji rozpuszczalnikowo-strąceniowej furfurołu i impregnacji roztworem sacharozy. Ilustrację postulowanego mechanizmu interakcji prekursora węgla ze ścianami szablonu stanowi rysunek 3-31 (A) i (B), w oparciu o który doktorant tłumaczy mechanizm interakcji między cząsteczkami prekursora, a powierzchniowymi grupami silanowymi, słabszymi w przypadku sacharozy, co skutkuje specyficznym wzrostem łańcuchów polimerowych. W rozdziale tym Autor przedstawia również wpływ chemii powierzchni otrzymanych replik węglowych określonych techniką TPD, ograniczając się w pracy do dyskusji efektów związanych z zawartością i funkcją grup karbonylowych i/lub chinonowych, jako centrów aktywnych reakcji ODH (utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu).

Ta część rozdziału moim zdaniem mogłaby znajdować się na początku rozdziału, co pozwoliłoby na lepszą interpretację postulowanego w rozdziale mechanizmu interkalacji, gdyż pozostaje to w zgodzie z faktem iż całkowita zawartość powierzchniowych grup C=O jest większa dla replik wytworzonych na bazie sacharozy, w związku z różnicą w zawartości ilości atomów tlenu w cząsteczkach obydwu prekursorów. W celu zbadania/ określenia wpływu zaproponowanych w rozprawie warunków syntezy na właściwości strukturalne, teksturalne i chemiczne powierzchni replik Autor przeprowadził kompleksową charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów z wykorzystaniem niskotemperaturowej adsorpcji azotu, dyfraktometrii rentgenowskiej, analizy termogravimetrycznej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz termoprogramowalnej desorpcji. Kolejno otrzymane materiały zostały poddane testom katalitycznym w reakcji ODH w celu określenia wpływu poszczególnych parametrów fizykochemicznych i typu struktury przestrzennej na aktywność katalityczną w badanym procesie. Kolejno Autor podjął próbę zsyntetyzowania metodą nanoreplikacji replik tlenkowych zbudowanych z tlenku magnezu. Jako twarde szablony wykorzystał zsyntezowane we wcześniejszym etapie pracy repliki CMK-1 i CMK-3. Miały one docelowo pełnić rolę nośników fazy aktywnej zawierającej wanad. Rolę prekursora magnezu pełnił w tym przypadku azotan (V) magnezu.

Ze względu na wątpliwości po analizie otrzymanych wyników, między innymi brak spodziewanych refleksów w zakresie niskich kątów, świadczących o uporządkowaniu struktury, powtórzono eksperyment otrzymując analogiczne wyniki, wskazujące na niepowodzenie syntezy replik MgO według zastosowanego przepisu. Podobne wyniki uzyskano z zastosowaniem metody impregnacji pierwszej wilgotności. Doktorant zadaje sobie również pytanie dotyczące mechanizmu procesu, skutkującego jednorodnością bądź jej brakiem porów materiału węglowego podczas impregnacji. Na uwagę zasługuje bardzo czytelne, ułatwiające porównanie parametrów, zestawienie przeprowadzonych syntez wraz z warunkami syntezy na rysunku 3-48. Otrzymane wyniki oraz ich analiza poddają w wątpliwość prostotę i potencjalną łatwość odtworzenia warunków syntezy diskutowaną w literaturze, pozwalając krytycznie spojrzeć na metodę syntezy i wyciągnąć indywidualne wnioski istotne do stosowalności metody syntezy mezoporowatego MgO. Doktorant zwraca uwagę na szereg parametrów które mogą wpływać na skuteczność syntezy poprzez wzajemne oddziaływanie, powodując trudności w interpretacji i porównaniu wyników uzyskanych w różnych ośrodkach naukowych.

Pomimo problematyczności zastosowanego podejścia dla otrzymanych replik MgO, Autor zastosował je w charakterze nośników fazy aktywnej zawierającej wanad, która została osadzona na ich powierzchni metodą impregnacji mokrej.

Dla całej serii zsyntezowanych katalizatorów przeprowadzono testy katalityczne w reakcji ODH i porównano otrzymane wyniki dla próbki niezawierającej wanadu. Interesujący jest charakter zmiany aktywności katalitycznej w czasie, który różni się dla próbek zawierających wanad od próbki bez fazy

aktywnej. Dla próbek zawierających wanad uzyskane zależności wskazują na odkładanie się depozytu węglowego na powierzchni katalizatorów.

Doktorant porównuje uzyskane wyniki do zaproponowanego przez innych autorów mechanizmu reakcji utleniającego odwodornienia etylobenzenu na katalizatorach wanadowych, przedstawiając go schematycznie na rys. 3-63. Jednocześnie zwraca uwagę na prawdopodobieństwo niekompletności postulowanego mechanizmu.

Rozdział 4, Podsumowanie, zawiera najistotniejsze elementy rozprawy doktorskiej, mającej na celu opis wytworzenia przez Doktoranta aktywnych i selektywnych katalizatorów węglowych, wykazujących mezoporowatą i uporządkowaną strukturę porów o mniejszych, niż syntezowanych dotąd, ograniczeniach dyfuzyjnych. Do realizacji założonych celów Doktorant zastosował metodę nanoreplikacji strukturalnej bazując na twardych matrycach strukturotwórczych.

Przeprowadzone badania własne oraz ich interpretacja pozwoliła Doktorantowi na sformułowanie ośmiu najważniejszych wniosków obejmujących zarówno optymalizację warunków syntezy replik węglowych.

Doktorant zrealizował cele postawione w pracy uzyskując aktywne katalizatory węglowe typu CMK-n do reakcji utleniającego odwodornienia etylobenzenu o dobrych właściwościach regeneracyjnych, co jest dużą wartością z punktu widzenia aplikacyjnego wykorzystania.

Kolejny rozdział 5 wraz z podrozdziałami stanowi szczegółowy opis metodyki badań który jest doskonałym rozwinięciem syntetycznie opisanej metodyki z rozdziału 3. Takie rozwiązanie należy uznać za bardzo oryginalne, gdyż umożliwia czytelnikowi zapoznanie się z ideą metodyki, a w przypadku konieczności pogłębienia szczegółów odsyła do omawianego 5 rozdziału, który w precyzyjny sposób zawiera opis preparatyki w przypadku konieczności lub potrzeby powtórzenia czy też porównania preparatyki.

Rozdział 6 to spis Literatury, po którym znajduje się nienumerowany rozdział „Dorobek naukowy” obejmujący 11 współautorskich publikacji naukowych (łącznie IF = 36,907), 37 wystąpień na konferencjach międzynarodowych (w tym 6 jako wygłoszony przez Doktoranta komunikat ustny) oraz 26 wystąpień na konferencjach krajowych (w tym 5 referowanych przez Doktoranta komunikatów ustnych).

W trakcie czytania rozprawy nasuwają się następujące uwagi, dotyczące strony edycyjnej dysertacji, ograniczające się do najważniejszych i reprezentatywnych uwag:

- Str. 6. Streszczenie: styren – nazwa zwyczajowa, Str. 28. kwas siarkowy, powinno być kwas siarkowy (VI), Str. 38. raz propen a raz propylen, dwutlenek azotu – tlenek azotu (IV), metawanadan amonu - nazwa systematyczna trioksowanadan (V) amonu, analogicznie pirowanadan itd., w całej pracy nazwy zwyczajowe przeplatają się z systematycznymi;
- Brak wykazu spisu rysunków i tabel, utrudnia odszukiwanie odpowiednich informacji w tekście;
- Nielogiczna numeracja rysunków i tabel, tzn. tabela pierwsza w pracy, znajdująca się w Rozdziale 1.1. opisana jest jako Tabela 2-1., w rozdziale 1.2. jako Tabela 2-2., czy nie lepiej byłoby numerować np. zgodnie z numerami rozdziałów, np. Tabela. 1-1. itd, analogicznie w przypadku rysunków;
- Rys. 2-2. „dietylobenzeny” – jak w przypadku pozostałych związków powinna zostać użyta liczba pojedyncza;
- Str. 14. „zanikiem aktywnej formy” - żargon;
- Str. 17. „wzrost wydajności o ... 11.3 %, kolejno Str. 18 o 41% - brakuje wydajności wyjściowej procesu konwersji;
- W początkowych rozdziałach rozprawy brak numeracji równań reakcji, obecnych w dalszej części pracy;

- Str. 22. Rys. 2- 6. Brak źródła, ta sama uwaga dotyczy Str. 35. Rys. 2-8., Str. 37. Rys. 2-9. i większości Rysunków – nie jest jasne czy przedstawiono opracowanie własne czy dane literaturowe?
- Str. 26. Jak należy rozumieć „mikroporowate węgle wykazują kilka niepokojących wad”?
- Str. 29. „ Autorzy odnotowali wydajność styrenu...” – powinno być wydajność syntezy/konwersji styrenu ?
- Str.99. Tytuł Rozdziału 3.5. „Aktywność katalityczna replik węglowych CMK-1 i CMK-3....” Brakuje słowa otrzymanych replik;
- Str. 107. zamiast terminu „własność” oznaczającego stan posiadania powinno być właściwość teksturalna;
- Str. 107. określenie „pierwsza przesłanka” już było.... we wcześniejszy rozdziałach, lepiej byłoby pominąć słowo „pierwszą”;
- Str. 119. żargon: „narost temperatury”
- Str. 131. Jak rozumieć „atrakcyjne własności (powinno być właściwości) teksturalne replik MG”?
- Str.134. Zdanie „Poziom aktywności katalitycznej uzyskany dla obu materiałów jest tym razem dużo bardziej zbliżony do siebie” jest zbyt ogólne, proszę o wyjaśnienie;
- Str. 137. Jak rozumieć „przy niskich załadowaniach wanadem”?
- Str. 174. Rozdział 5.3 Rozdział Zestawienie skrótów i oznaczeń moim zdaniem powinien znajdować się „tradycyjnie” na początku pracy, nie zawiera wszystkich skrótów i oznaczeń, z których część „na bieżąco” wyjaśniania jest w pracy.

Powyższych uwag nie należy odczytywać jako zarzutów, gdyż należy podkreślić, że rozprawę doktorską czyta się bardzo dobrze, napisana jest dobrym stylem, bez szczególnie rozwlekłych zdań. Czasem można spotkać skrót myślowy, które wynikają zapewne z biegłej znajomości realizowanej przez Doktoranta tematyki, a ich ilość mieści się „w normie”.

Pokrótkie przedstawię komentarze i uwagi, które powinny zostać wyjaśnione podczas publicznej obrony:

- 1) Str. 18. punkt oznaczony (ii) -nie jest jasne co Autor rozumie pisząc”utlenia wodór powstający w równoległej reakcji”. Podanie wszystkich równań reakcji ułatwiłoby prześledzenie procesu, ponieważ poniżej podane równanie (bez numeracji), nie potwierdza stwierdzonego przez Doktoranta utlenienia atomu wodoru, tylko atomu węgla z grupy alkilowej;
- 2) Str. 20. Jak rozumieć zdanie: „charakter chemiczny powierzchni katalizatorów do ODH na bazie węgla jest zbliżony do właściwości aktywnego koksu” – skrót myślowy;
- 3) Str. 21. Rys 2-5. Czy całkowite utlenienie nie powinno mieć miejsca do CO₂, a zatem czy w tym przypadku nie bardziej właściwe byłoby być określenie utlenienie do CO_x;
- 4) Str. 90. Jak rozumieć „jakość uzyskanej struktury”, dalej na Str. 91. „jakość (jednolitość)”;
- 5) Proszę o wyjaśnienie czym kierował się Doktorant łącząc przedstawiane na rysunkach punkty doświadczalne linią trendu np. Rys 3-33. a już brak na Rys 3-34., to samo rys 3-36., 3-37. do 3-40. Czy w przypadku rysunków gdzie brak linii trendu nie stwierdzono korelacji?
- 6) Opis osi na rys 3-40., 3-52, 3-62. (lewa strona) na osi rzędnych i odciętych dwa zera?
- 7) Str.99. W Rozdziale 3.5. Doktorant dokonuje porównania konwersji początkową EB oraz selektywność styrenu wszystkich uzyskanych w pracy katalizatorów do węgla aktywnego (z Zakładów Produkcji Węgla Aktywnych w Hajnówce), czym kierował się Doktorant typując ten węgiel, w pracy brakuje wyjaśnienia;
- 8) Str. 105. Jaki cel miało wydłużenie czasu prowadzenia reakcji katalitycznej do 780 minut dla zmiany parametrów S_{BET} oraz V_{total} rys 3-40. A i B oraz rys 3-41. jeżeli nie koresponduje on (czas) z wytypowanym dla konwersji EB na Rys. 3-37. do 3-39.?

- 9) Str. 149 Rys. 3-63. Produkt reakcji 1 proszę o wyjaśnienie jaki to rodzaj wiązania (linia przerywana), konsekwentnie do 1 proszę o wyjaśnienie reakcji 2, nie jest również jasne kto jest autorem zaproponowanego w pracy mechanizmu.
- 10) Str. 149. „Zakładając że zaproponowany wyżej mechanizm reakcji jest prawdziwy ...” jak to rozumieć?
- 11) Str. 151. Rys. 3-65 czy według Autora określenie niskotemperaturowa sorpcja N_2 jest poprawne czy można mówić o procesie ad- i absorpcji, wcześniej w pracy i poniżej wykresu Doktorant omawia jedynie proces adsorpcji, który jest zasadny uwzględniając proces fizyczny.

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości pracy doktorskiej, a recenzowana praca wnosi wiele elementów nowości naukowej, zarówno w części eksperymentalnej jak i teoretycznej. Analiza uzyskanych przez Doktoranta wyników przynosi wiele wartościowych informacji, zarówno możliwych do dalszego wykorzystania w pracach eksperymentalnych jak i aplikacyjnych. Rozprawa została napisana poprawnie. Na szczególne podkreślenie zasługuje biegłość Autora w doborze materiału, zaplanowaniu eksperymentu oraz analiza uzyskanych wyników, całość wskazuje na ponadprzeciętną dojrzałość naukową Doktoranta. Docenić należy również szatę graficzną rozprawy, czytelny układ pracy, starannie wykonane rysunki i tabele ułatwiające korzystanie z zawartych w pracy wyników. Stwierdzam, iż sformułowany cel naukowy został przez Doktoranta osiągnięty jak również uzasadnione zostały tezy pracy.

Na uznanie zasługują również trzy staże naukowe, w wiodących ośrodkach naukowych, w tym jeden o wymiarze 6 plus 1 miesiąc, a więc łącznie siedmiu miesięcy na Universidad de Alicante w Hiszpanii oraz jeden w Polsce w okresie 2 tygodni na Politechnice Krakowskiej.

Doktorant brał również udział w pięciu projektach badawczych, w tym 3 w charakterze kierownika projektu. Uzyskał również trzy stypendia oraz jedną nagrodę na XLV Ogólnopolskim Kolokwium Katalitycznym.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska magistra Sebastiana Jarczewskiego spełnia wymagania ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65. Poz. 595 z późniejszymi zmianami). Stwierdzenie to upoważnia mnie do przedstawienia Wysokiej Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego wniosku o dopuszczenie mgr Sebastiana Jarczewskiego do publicznej obrony.

Kalwin,

18.08.2018

