



Dr hab. inż. Agnieszka Ruppert, prof. uczelni

Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Politechniki Łódzkiej

Łódź, 7 września 2023 roku

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Przedstawionej przez **Pana mgr Andrzeja Kowalczyka**

Pod tytułem: 'Zastosowanie modyfikowanych naturalnych krzemianów warstwowych w katalizie środowiskowej'

zrealizowanej w Zakładzie Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemii w Uniwersytecie Jagiellońskim pod kierunkiem:

prof. dr hab. Lucjana Chmielarza

Analiza merytoryczna pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr Andrzeja Kowalczyka obejmuje tematykę związaną z modyfikacją naturalnych krzemianów warstwowych za pomocą różnych czynników: między innymi różnego rodzaju surfaktantów jako czynników porotwórczych, czy modyfikacji wybranymi metalami przejściowymi, oraz ich testy aktywności w selektywnej redukcji NO amoniakiem. W pracy doktorskiej określony został ponadto związek pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi tych materiałów a ich aktywnością katalityczną w badanej reakcji.

Tematyka tej pracy jest bardzo aktualna i wpisuje się w tematykę badań dotyczących opracowania nowych materiałów przyjaznych środowisku, aktywnych katalitycznie w reakcjach szeroko pojętej katalizy środowiskowej.

Doktorant zdefiniował cel swojej pracy jako: *'określenie wpływu warunków modyfikacji naturalnych krzemianów warstwowych w kierunku ich funkcjonalizacji katalitycznej dla procesu selektywnej redukcji NO amoniakiem.'*

Podczas realizacji celu pracy doktorant wykonał syntezy katalizatorów z wykorzystaniem organicznych matryc porotwórczych i z zastosowaniem organicznych czynników podpórkotwórczych. Doktorant badał wpływ wielu parametrów syntezy materiałów (m.in. wpływ zastosowanego surfaktantu, kosurfaktantu, oraz wpływ interkalacji naturalnych krzemianów warstwowych różnymi podpórkami) na ich właściwości fizykochemiczne oraz aktywność katalityczną. Pozwoliło to doktorantowi na określenie najważniejszych parametrów badanych materiałów oraz ich roli i wpływu na aktywność katalityczną w konwersji tlenków azotu.

Przywołam tylko kilka najważniejszych osiągnięć Doktoranta, które w mojej ocenie mają bardzo istotny wkład w poszerzenie wiedzy w badanym obszarze:

- 1) Zrozumienie wpływu zastosowania matryc organicznych na właściwości materiałów hybrydowych.
- 2) Określenie wpływu kosurfaktantów na syntezę materiałów hybrydowych i określenie wielu ważnych czynników związanych z ich wykorzystaniem: m.in., określenie, że wzrost długości łańcucha węglowodorowego surfaktantu wpływa na wzrost powierzchni właściwej oraz na zwiększenie porowatości materiału.
- 3) Opracowanie warunków kontrolowanej modyfikacji właściwości kwasowych badanych materiałów poprzez np.: modyfikację podpórek krzemionkowych innymi metalami.
- 4) Wykazanie, że materiały PCH z podpórkami krzemionkowymi dotowane miedzią i żelazem mogą być konkurencyjnymi katalizatorami w procesie redukcji NO.

Analiza formalna pracy

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska napisana jest w układzie tradycyjnym. Rozprawa zawiera wprowadzenie literaturowe, część doświadczalną

z podziałem na badania własne oraz opis metodyki badawczej, wyniki badań i dyskusję wyników badań zakończoną podsumowaniem i wnioskami.

W części literaturowej doktorant w sposób interesujący omówił tematykę dotyczącą naturalnych krzemianów warstwowych przedstawiając zarówno ich podział jak i właściwości. Następnie dokładnie przedstawił metody ich modyfikacji uwzględniając zarówno metody termiczne jak i chemiczne (t.j. modyfikacja kwasowa i przy pomocy związków organicznych).

Doktorant omówił i przedyskutował również w jakim zakresie można modyfikować wielkość kanałów obecnych w studiowanych materiałach poprzez wprowadzanie interkalowanych cząstek. Doktorant następnie przedyskutował modyfikację materiałów podpórkami nieorganicznymi z uwzględnieniem podziału na techniki *ex situ* i *in situ*. W kolejnej części pokrótce omówił zastosowanie badanych materiałów.

W ostatnim bardzo krótkim podrozdziale doktorant w sposób syntetyczny przedstawił problematykę usuwania NO_x, omówił również katalizatory obecnie stosowane do tej reakcji. Przegląd literaturowy pozwolił naświetlić problematykę pracy i wprowadzić w tematykę doktoratu.

Część doświadczalna dotycząca opisu i dyskusji badań własnych zamieszczona i opisana została w rozdziale trzecim. Pierwsza część badań dotyczyła charakterystyki materiałów mineralnych typu montmorylonitu. W pierwszej części doktorant badał wpływ sedymentacji na zmianę właściwości fizykochemicznych materiałów. Badania wykazały między innymi, że oprócz zwiększenia powierzchni właściwej tych materiałów, większe pozostałości glinu obecne w jednym typie montmorylonitu pozwalały na zwiększenie kwasowości materiałów, podczas gdy zwiększona zawartość magnezu w innym materiale pozwalała na zwiększenie jego zdolności jonowymiennej.

W następnym etapie badano wpływ różnych surfaktantów na właściwości montmorylonitów interkalowanych podpórkami z SiO₂. Doktorant zauważył, że zarówno długość łańcucha węglowodorowego surfaktantu jak i ilość moli surfaktantu wpływa na strukturę montmorylonitu i pozwala zwiększyć odległość między warstwami montmorylonitu znacząco. Zwiększenie odległości między warstwami w zależności od ilości surfaktantu obserwowano w przypadku surfaktantów zawierających 16 lub 18 węgli w strukturze, w przypadku zastosowania surfaktantów o krótszym łańcuchu węglowodorowym nie obserwowano takich efektów. Doktorant analizując wyniki tych

badania wyciągnął również inny ciekawy wniosek, że sposób organizacji surfaktantów w przestrzeniach międzypakietowych nie zależy od właściwości samych montmorylonitów ale w dużej mierze od rodzaju stosowanego surfaktantu. Interesujące wyniki badań doktorant otrzymał dokonując optymalizacji parametrów syntezy która pozwoliła na otrzymanie materiałów typu PCH (angl. Porous clay heterostructures) o dużej porowatości, wysokiej powierzchni właściwej oraz zwiększonej kwasowości. Zwiększoną kwasowość doktorant tłumaczył otwarciem przestrzeni międzypakietowej w wyniku interkalacji podpórek. Na wzrost powierzchni właściwej i porowatości w dużej mierze wpływa z kolei wzrost długości łańcucha węglowodorowego surfaktantu.

W kolejnym etapie pracy doktorant badał materiały PCH interkalowane dwuskładnikowymi podpórkami. Do podpórek krzemionkowych zostały wprowadzone dodatkowe metale takie jak glin, tytan czy cyrkon. Również ten etap badań pozwolił doktorantowi na wyciągnięcie ciekawych wniosków. Wprowadzenie dwuskładnikowych podpórek pozwoliło na znaczne zwiększenie kwasowości powierzchniowej materiałów, zmniejszona została jednak powierzchnia właściwa tych materiałów. W ostatnim etapie materiały były modyfikowane metalami przejściowymi wykazującymi aktywność w badanej reakcji katalitycznej takimi jak miedź i żelazo. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że przygotowane materiały wykazały bardzo ciekawe właściwości katalityczne, w reakcji redukcji tlenków azotu (II) amoniakiem. Najwyższą aktywność (powyżej 90%) i selektywność do azotu w badanej reakcji (powyżej 98%) otrzymano dla katalizatorów z podpórkami zawierającymi glin i cyrkon dotowanych miedzią. Całość kończy podsumowanie oraz spis cytowanej literatury

W mojej opinii praca doktorska zawiera bardzo bogaty materiał badawczy, w szczególności sposób przedyskutowany a wyniki badań dostarczają wielu ciekawych nowatorskich wniosków co wpływa na poszerzenie wiedzy w obszarze syntezy nowych materiałów.

Uwagi dyskusyjne

Z obowiązku recenzenta chciałabym jednak zwrócić uwagę, że w pracy pojawiło się kilka bardzo drobnych błędów językowych czy nieprecyzyjnych sformułowań.

- Drobne błędy językowe np.:

Str 79 – 'ditlenku węgla (V)'

Str188 – 'zmienił swoją ułożenie'

- Drobne błędy w sformułowaniach np.:

Str 88 *'użycie kosurfaktantów o dłuższych łańcuchach węglowodorowych powoduje wzrost wartości wskaźnika Si/Mg tak jak w analogicznych materiałach otrzymanych z montmorylonitu S. Odmiennie w stosunku do analogicznych materiałów otrzymanych z monmorylonitu S zachowują się materiały otrzymane z montmorylonitu M i surfaktantu S 18 mianowicie wzrost długości łańcucha węglowodorowego powoduje wzrost wartości wskaźnika Si/Mg.'*

- Rysunki przygotowane są bardzo starannie, ale w niektórych wypadkach może być trudno zaobserwować opisywane różnice zwłaszcza przy niewielkich zmianach charakteru opisywanych widm np. porównywanie różnicy w intensywności pasm przy długości 883cm^{-1} na rys 3.2 jest utrudnione ze względu na mały rozmiar rysunku, być może powiększenie danego obszaru mogłoby ułatwić obserwacje tych zmian.

Pragnę nadmienić, że opisane powyżej drobne błędy są tylko marginalne i nie wpływają na wysoką jakość pracy.

Z ciekawości, w odniesieniu do zawartości dysertacji, wymienię kilka uwag w nadziei na ich dyskusję już w czasie publicznej obrony pracy.

- 1) Ponieważ wysoka aktywność katalizatorów przygotowanych metodą impregnacji jest w dużej mierze skorelowana z zawartością metalu aktywnego – interesujące jest czy testowano też materiały, które zawierałyby mniejszą zawartość miedzi lub żelaza odpowiadającą ilości znajdującej się w przypadku katalizatorów przygotowanych pozostałymi metodami, aby jednoznacznie wykluczyć wpływ innych czynników. Ewentualnie czy podjęto próby przeliczenia aktywności skorelowanej z liczbą centrów aktywnych katalizatora.
- 2) Kwasowość należy do ważnych czynników w badanym procesie. Dzięki przeprowadzonej modyfikacji montmorylonitów w kierunku otrzymania materiałów hybrydowych udało się znacznie zwiększyć dostępność centrów kwasowych. Czy można skorelować kwasowość próbek (ilość miejsc i charakter miejsc kwasowych) z ich aktywnością?
- 3) Czy zanieczyszczenia związane z obecnością np.: jonów żelaza oraz tytanu obecne w próbkach montmorylonitów mogą wpływać na aktywność katalityczną badanych próbek?

Podsumowując w mojej opinii badania te zawierają bardzo bogaty materiał, bardzo szczegółowo scharakteryzowany przy pomocy nowoczesnych technik badawczych. Doktorant starał się bardzo dogłębnie zrozumieć studiowaną tematykę badawczą co zasługuje na szczególne uznanie.

Pragnę jedynie podkreślić, że wszystkie wymienione wyżej pytania związane są z moją ciekawością naukową i nie stanowią żadnego zarzutu do pracy Pana mgr Andrzeja Kowalczyka którą oceniam wysoko.

Dorobek naukowy doktoranta oceniam również bardzo wysoko. Pan mgr Andrzej Kowalczyk jest współautorem aż 46 publikacji naukowych, z czego w trzech z nich jest pierwszym autorem. Doktorant ponadto jest autorem monografii naukowej i bardzo wielu prezentacji konferencyjnych na konferencjach o zasięgu międzynarodowym i krajowym, bo aż 98. O bardzo wysokiej aktywności naukowej świadczy również bardzo aktywny udział doktoranta w grantach naukowych. Doktorant pracował w wielu projektach w roli wykonawcy i w jednym z projektów finansowanym przez Narodowego Centrum Nauki w roli kierownika. Jest to naprawdę nadzwyczajny dorobek naukowy zasługujący na szczególne uznanie.

Wnioski końcowe

Uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r poz 1789) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r poz 1669).

Recenzowana praca naukowa zawiera istotne elementy nowości naukowej, a przekazane uwagi mają charakter polemiczny i nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny całości pracy. W związku z tym, zwracam się do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgr Andrzeja Kowalczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Łódź, 07 września 2023 roku

