

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Zespół Katalizy Heterogenicznej

[pmichor@pk.edu.pl](mailto:pmichor@pk.edu.pl)

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr Kamila Machowskiego

pt. "Formowanie sferycznych adsorbentów krzemionkowych i węglowych do eliminacji lotnych związków organicznych".

Praca doktorska Pana mgr Kamila Machowskiego poświęcona jest tematyce usuwania lotnych związków organicznych (LZO), które stanowią istotną grupę zanieczyszczeń środowiska o pochodzeniu głównie antropogenicznym. W szczególności Doktorant skupił się w swoich badaniach na opracowaniu nowych adsorbentów o uporządkowanej strukturze mezoporowatej dla adsorpcyjnych metod usuwania LZO. Opracował warunki optymalnej syntezy materiałów hybrydowych krzemionkowo-polimerowych oraz węglowych z zastosowaniem techniki replikacji strukturalnej (tzw. nanocastingu). Podjęta przez Doktoranta tematyka dobrze wpisuje się w nurt badań realizowanych od wielu lat w Zespole Technologii Organicznej prowadzonym przez Profesora Piotra Kuśtrowskiego, które związane są z zastosowaniami katalitycznymi i sorpcyjnymi różnych uporządkowanych materiałów porowatych.

### ***Istota tematu***

Obecnie do separacji (w tym również usuwania zanieczyszczeń) gazów poprocesowych i odlotowych stosowane są techniki adsorpcyjne, absorpcyjne i katalityczne lub łączone, np. absorpcyjne z reakcją chemiczną. W użytku są również inne techniki, np. membranowe czy kriogeniczne. Wszystkie z wymienionych technik mają swoje wady i zalety związane z kosztami separacji, wydajnością, stopniem oczyszczenia, sposobem regeneracji, itd. W tym kontekście techniki adsorpcyjne stanowią szczególnie atrakcyjną grupę nieniszczących metod powszechnie stosowanych do usuwania lotnych związków organicznych i separacji, np. strumieni gazów w procesach zmiennociśnieniowej separacji (PSA - pressure swing adsorption). Niewątpliwie dobór właściwego adsorbentu do adsorbentu jest kluczowym parametrem w technikach adsorpcyjnych. W szczególności istotne jest rozwinięcie powierzchni właściwej adsorbentu, architektura i uporządkowanie porów oraz właściwe powinowactwo względem separowanych indywidualów chemicznych (lub grupy zanieczyszczeń). Z tego też powodu wybór mezoporowatych hybrydowych krzemionkowo-

polimerowych i węglowych replik strukturalnych jako materiałów badawczych w niniejszej pracy doktorskiej uważam za jak najbardziej uzasadniony i zgodny z najnowszymi trendami badań. Materiały te charakteryzują się bowiem jednorodnym uporządkowaniem porów, silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą, odpowiednią stabilnością termiczną w żądanym zakresie temperatur (adsorpcji/desorpcji) oraz łatwością modyfikacji ich składu powierzchniowego.

### **Formalna strona pracy**

Analizując formalną stronę recenzowanej pracy stwierdzam, że ma ona charakter tradycyjnej rozprawy doktorskiej, w której wyszczególniono część literaturową i badawczą. Kolejność rozdziałów oraz podrozdziałów jest logiczna i ułatwia analizę merytoryczną materiału badawczego. Po spisie treści, pracę doktorską rozpoczyna wprowadzenie (Rozdział 1), na które składa się, cel pracy i streszczenie w języku polskim i angielskim. W tej części pracy wyjaśniono wagę naukową podjętego tematu oraz naświetlono cel i zakres wykonanych prac badawczych. W moim odczuciu podrozdział "1.1. Cel pracy" należało podzielić na dwa podrozdziały "1.1. Wprowadzenie" w którym Doktorant zwraca uwagę na ważkość podjętej tematyki oraz "1.2. Cel pracy", który w aktualnej formie czytający dostrzega dopiero na końcu podrozdziału (na str.7). Z kolei w streszczeniu (polskim i angielskim) brakuje wzmianki - choćby jednozdaniowej - o technikach badawczych zastosowanych do analizy składu powierzchniowego badanych materiałów. A przecież w swojej pracy Doktorant powszechnie stosuje w badaniach technik, takie jak: DRIFT, XPS czy TG/FTIR.

W kolejnym rozdziale, opatrzonym numerem 2, Doktorant w zwięzły sposób (na 30 stronach) przedstawił aktualne doniesienia literaturowe dotyczące problematyki związanej z tematyką pracy. Rozdział ten jest opatrzony aż 202 odnośnikami do literatury naukowej, w tym głównie do aktualnych publikacji w recenzowanych wydawnictwach. Dwa pierwsze podrozdziały (2.1 i 2.2) związane są z syntezą mezoporowatych materiałów uporządkowanych oraz ostatni (podrozdział 2.3) poświęcony lotnym związkom organicznym. W części literaturowej, w kolejności chronologicznej, Doktorant opisuje krzemionkowe mezoporowate materiały z rodziny MCM-x, SBA-x, HMS, MCF i KIT, syntezę sferycznych krzemionek oraz nanoreplik węglowych na bazie różnych szablonów strukturotwórczych krzemionkowych. Część literaturową kończy podrozdział o LZO, w którym Doktorant podał definicję, wymienił najważniejsze źródła emisji LZO, opisał metody ich eliminacji z podziałem na destrukcyjne i niedestrukcyjne oraz stosowane materiały w technikach adsorpcyjnych. Część literaturowa napisana jest w większości językiem zrozumiałym. Oczywiście uważna lektura tej części pracy wskazuje na drobne uchybienia natury edytorskiej i pewne niezręczności językowe wynikające zapewne z lektury publikacji naukowych anglojęzycznych. Na przykład, często Doktorant używa słowo "templat" (str. 19), które w tym konkretnym znaczeniu powinno zostać zastąpione polskim odpowiednikiem "szablon strukturotwórczy". Na stronie nr 20 "post-syntetycznej" zamiast "post-syntezeowej" metody

modyfikacji. Inne drobne błędy dotyczące miejsc znaczących w cytowanych wartościach znaleziono na str. 37. Wedle opisu materiał o powierzchni właściwej  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  ma całkowitą objętość porów  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  (czy nie powinno być aby  $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ?), natomiast w kolejnym akapicie Doktorant pisze, że grafit i węgiel aktywny różnią się przede wszystkim odległościami międzywarstwowymi, po czym podaje wartość  $0,335 \text{ nm}$  dla grafitu (w zaokrągleniu do dwóch miejsc znaczących  $0,34 \text{ nm}$ ) oraz dla węgla aktywnego wartości w zakresie  $0,34\text{-}0,35 \text{ nm}$ . Ponadto, na etapie czytania części literaturowej pewną trudność stanowi zrozumienie wszystkich oznaczeń na diagramie syntez przedstawionych na rysunku 8. Czytający pracę (na tym etapie) nie posiada bowiem informacji o zastosowanych oznaczeniach. Dopiero w kolejnym rozdziale poświęconym metodyce badań wprowadzone oznaczenia próbek stają się jasne.

W kolejnym rozdziale, poświęconym metodyce badań, Doktorant podaje przepisy, według których otrzymał badane materiały sorpcyjne i stosowane do ich syntezy szablony strukturotwórcze krzemionkowe. W większości zamieszczone receptury są kompletne i na ich podstawie powinno się udać odtwarzalnie spreparować materiały w innych laboratoriach badawczych. Zazwyczaj są to wieloetapowe syntezy, w których zastosowano zapewne sprawdzone i zoptymalizowane przepisy literaturowe. Niestety w tej części doszukałem się jedynie jednego odnośnika literaturowego (pozycja literaturowa [80]) do syntezy sferycznej nieporowatej krzemionki. W przypadku innych preparatyk, np. mezoporowatych krzemionek lub nanoreplik węglowych Doktorant powinien zacytować skąd pochodził przepis oryginalny. W części poświęconej opisowi stosowanych metod badawczych w sposób jasny przedstawiono metodologię analiz fizykochemicznych oraz budowę stanowiska i metodykę prowadzenia pomiarów sorpcyjnych LZO. Również i w tej części uważna lektura pozwala dostrzec drobne uchybienia. Na przykład, nie udało mi się znaleźć odwołania i opisu do rysunku 9 na str.51.

W rozdziale nr 4 Doktorant zamieścił wyniki i dyskusję badań własnych. Ta część pracy obejmuje łącznie 71 stron, na których zebrano wyniki badań w ośmiu tabelach i na pięćdziesięciu jeden rysunkach. Pokażny dorobek badawczy opatrzony został opisem połączonym z surową dyskusją. Sposób prezentacji wyników i ich kolejność jest logiczna. Większość syntezowanych materiałów została scharakteryzowana trzema bazowymi technikami, które dostarczyły najważniejszych informacji o jakości uzyskanych materiałów adsorpcyjnych. Na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu wyznaczono porowatość i powierzchnię właściwą. Informacji o strukturze i uporządkowaniu mezoporów dostarczyły badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, natomiast morfologie scharakteryzowano na podstawie skaningowej mikroskopii elektronowej. W przypadku mikroobrazowania SEM Doktorant powinien wprowadzić czytelną skalę, tak by czytającym mógł wychwycić różnice w wielkościach syntezowanych cząstek. Ponadto na niektórych dyfraktogramach powinny zostać oznaczone wszystkie refleksy od płaszczyzn sieciowych,

a nie tylko te o największej intensywności (np. Rys.23). Badania podstawowe uzupełniono dodatkowymi analizami termogravimetrycznymi i składu powierzchniowego technikami spektroskopowymi (XPS i FTIR). Metody spektroskopowe dostarczyły cennych informacji na temat składu chemicznego i typu grup funkcyjnych obecnych na powierzchni. Ponadto w niektórych przypadkach Doktorant posiłkował się wynikami analiz elementarnych (CHN). Pod względem wszechstronności technik badawczych użytych w badaniach prace oceniam bardzo wysoko. Interpretacja wyników z małymi wyjątkami, o których pisze w kolejnej części mojej recenzji jest w pełni zasadna. Pewien niedosyt budzi dyskusja wyników własnych z danymi literaturowymi. Literatura dotycząca syntezy i charakterystyki fizykochemicznej mezoporowatych materiałów jest bardzo obszerna, o czym może choćby świadczyć bogata literatura cytowana w części literaturowej. O ile w początkowej fazie pisania części doświadczalnej Doktorant stosunkowo chętnie cytował i porównywał wyniki własne z literaturowymi, o tyle po stronie 110 nie napotkałem na żadne cytowanie. Zapewne odwołanie się do danych literaturowych - szczególnie w przypadku badań adsorpcyjnych na dedykowanym stanowisku użytym w swoich badaniach przez Doktoranta - pozwoliłoby oszacować, czy uzyskane materiały cechują się porównywalnymi właściwościami sorpcyjnymi, co badane przez innych badaczy. Odniesienie się do wyników literaturowych byłoby też pomocne w przypadku dyskusji sposobu oddziaływań ketonu z powierzchnią adsorbentu przedstawioną w podrozdziale 4.7.

Również i w tej części pracy napotkałem na usterki natury edytorskiej lub niezręczności językowe. Jakkolwiek, są one stosunkowo nieliczne. Przykładowo: ponownie słowo "templat" (np. str. 47, 48), na str. 49 jest "Obrazy dyfrakcyjne zebrano..." powinno być raczej "Dyfraktogramy zarejestrowano...", na str. 50 jest "sorptometru ASAP 2020..." powinno być "sorpcjometru ASAP 2020...", na str. 111 (Rys.50) i 114 (Rys.53) powinny być ujednorodnione z pozostałymi rysunkami opisy na osi rzędnych (mmol/g).

Na końcu rozprawy znajduje się wykaz dorobku naukowego Doktoranta (rozdział 7). Analizując ten dorobek można zauważyć, że Doktorant wykazuje dużą aktywność zlokalizowaną w obszarze badań sorpcyjnych materiałów hybrydowych i węglowych. W dorobku Doktoranta znajdują się dwie publikacje w renomowanych czasopismach, takich jak: Mater. Chem. Phys. i J. Therm. Anal. Calorim. związanych ściśle z tematyką jego pracy doktorskiej. W obu pracach jest pierwszym autorem, co świadczy niewątpliwie o dużym wkładzie eksperymentalnym Doktoranta w ich powstanie. Łączny współczynnik wpływu (IF) prac wynosi 4,3, co uważam za wynik dobry na tym etapie kariery naukowej. Ponadto, Doktorant jest również współautorem 20 prezentacji na konferencjach krajowych i międzynarodowych w większości których jest pierwszym autorem. Aktywność naukowa Doktoranta przejawia się również udziałem w granie Narodowego Centrum Nauki w roli wykonawcy.

### ***Analiza materiału badawczego***

Analizując zawartość naukową pracy muszę przyznać, że zaproponowany ciąg syntez, sekwencja analiz fizykochemicznych i badań pojemności sorpcyjnej składają się w spójną całość. Kompleksowo przeprowadzone syntezy materiałów hybrydowych krzemionkowo-polimerowych i węglowych oraz badania fizykochemiczne tekstury, morfologii, porowatości i składu powierzchniowego pozwoliły Doktorantowi w większości przypadków wyciągnąć właściwe wnioski. Analiza bogatego materiału badawczego zawartego w pracy doprowadziła mnie do kilku ogólnych uwag i pytań, na które chciałbym uzyskać odpowiedź od Doktoranta:

1m) W badaniach sorpcji LZO ustalono masę zaadsorbowanych par metodą wagową, tzn. ważąc próbkę przed i po pomiarze sorpcyjnym. Czy próbowano ustalić ilość zaadsorbowanych par LZO na podstawie kalibracji sygnału TPD? Mając na uwadze masę próbki badanego adsorbentu (100 mg) i błąd ważenia próbki przed i po adsorpcji metoda analiz krzywej TPD mogłaby się okazać cenna. Zaletą tego typu pomiaru jest możliwość odróżnienia sygnału LZO od sygnału desorbującego fizysoorbowanego azotu, który nie jest widoczny na krzywej TPD (z detektora FID).

2m) W przypadku materiałów nanokompozytowych suma objętości mikroporów (z t-plota) i mezoporów (z modelu NLDFT) przekraczają całkowitą objętość porów (z metody jednopunktowej). W jaki sposób można wyjaśnić tę różnicę? Czy zestawienie objętości z dokładnością do trzech miejsc znaczących nie jest nadmierną przesadą (szczególnie w przypadku jednopunktowej analizy całkowitej objętości porów)?

3m) Dla materiałów krzemionkowych Doktorant oszacował zawartość grup silanolowych obecnych na podstawie ubytków mas (z krzywej TG) w zakresie 200-1000 °C (Tabela 4). Mając na uwadze zgrubny i uproszczony charakter takich obliczeń wyznaczenie zawartości tych grup z dokładnością do trzech miejsc znaczących wydają się nieco przesadne. Czy w badanym zakresie temperatur ubytek masy można przypisać jedynie rozkładowi silanoli? Czy Doktorant próbował skorelować wyniki oznaczeń ilościowych z TG z danymi FTIR (np. analizując zmianę intensywności pasma przy 3745 cm<sup>-1</sup>).

4m) Interesuje mnie zdanie Doktoranta na temat różnic w wynikach uzyskanych na komercyjnym węglu aktywnym (WA) i replice węglowej s-CMK-1. W jaki sposób można wyjaśnić silniejsze oddziaływanie komercyjnego węgla aktywnego i adsorbentu w porównaniu z repliką? Czy Doktorant wiąże to z porowatością, czy składem powierzchniowym węgla aktywnego? Czy zbadano pojemność sorpcyjną WA względem pozostałych przebadanych w niniejszej pracy LZO?

5m) Ciekawym aspektem, który poruszyła Doktorant w swojej pracy jest wpływ składu powierzchniowego na właściwości sorpcyjne względem wybranych LZO. Na rysunku 58 przedstawiono korelację pomiędzy stężeniem powierzchniowym grup C=O, a pojemnością sorpcyjną. Według Doktoranta wyniki te dowodzą, że ilość (mmol/g) zaadsorbowanego LZO rośnie ze wzrostem procentowego udziału grup C=O (atomów "O=" w grupach) na powierzchni. Zastanawiam się, czy aby

na pewno zaobserwowane zmiany sorpcyjne odpowiadają zmianom stężenia powierzchniowych grup C=O, czy np. nie zmniejsza się liczba przeszkadzających innych ugrupowań na skutek ich rozkładu? Wyniki badań XPS uzyskane z dekonwolucji krzywej eksperymentalnej przedstawione w Tabeli 9 podają procentowy skład atomowy (suma to 100%). Oznacza to, że jeśli stężenie powierzchniowe jednego typu grup się zmniejsza to zawartość pozostałych będzie wzrastać, nawet jeśli stężenie tych innych nie ulegnie zmianie. Czy można dane z badań XPS zestawione w % uznać za miarę stężenia powierzchniowego? Czy w kontekście zmian zawartości powierzchniowych grup nie byłoby jednak lepiej wyrażać pojemność sorpcyjną w przeliczeniu na m<sup>2</sup> adsorbentu? Jaka technika badawcza mogłaby wzmocnić dyskusję na temat ilościowego wpływu zawartości tlenowych grup funkcyjnych na adsorpcję LZO?

6m) Jako LZO przebadane zostały cztery różne indywidua chemiczne. W przypadku ketonu (butan-2-onu) Doktorant udowodnił, że niezbędne są ugrupowania "C=O". Zapewne tego samego typu centra (lub inne polarne) są odpowiedzialne za adsorpcję drugiego z polarnych przedstawicieli. Jakiego natomiast typu centra będą odpowiedzialne za adsorpcję niepolarnych LZO (toluen i n-heptan)? Czy w przypadku materiałów węglowych zmiana temperatury karbonizacji dostarczy takich centrów? Zapewne ciekawe wyniki dostarczyłoby włączenie do grupy badanych związków również jakiegoś małowcząsteczkowego alkeny.

Kończąc chciałbym nadmienić, że w pracy nie znalazłem istotnych błędów merytorycznych. Moje uwagi mają charakter polemiczny. Dostrzeżone uchybienia są głównie natury edytorskiej, co zwykle związane jest z pośpiechem przy redagowaniu pracy. Oczywiście nie umniejsza to naukowości recenzowanej pracy doktorskiej i trafności wyboru tematyki, które oceniam bardzo wysoko.

Podsumowując, recenzowana praca doktorska przedstawia badania stanowiące oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Wyniki badań są aktualne i stanowią spójną całość. Doktorant wykazał się bardzo dobrym przyswojeniem metod badawczych stosowanych w badaniach fizykochemicznych. Nabył również bardzo ważną umiejętność planowania eksperymentów naukowych i interpretacji wyników czego wymiernym efektem są publikacje z jego współautorstwem. Stwierdzam, że recenzowana praca w pełni spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim (*rozporządzenie MNiSW z dnia 15 stycznia 2004; Dz. U z 2004., nr. 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami* oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki; *Dz.U. z 2003 r., nr. 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) w związku z tym wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego wniosek o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pana mgr Kamila Machowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Prof. Kuźnierek*