

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Kamila Machowskiego nt. „Formowanie sferycznych adsorbentów krzemionkowych i węglowych do eliminacji lotnych związków organicznych”

Wśród substancji zanieczyszczających atmosferę ziemską wysoką pozycję zajmują lotne związki organiczne (LZO, *ang.* VOCs). Ich szkodliwość wiąże się z wykazywanymi przez nie właściwościami kancero- i mutagennymi oraz ze zdolnością do ulegania reakcjom fotochemicznym odpowiedzialnym za degradację ozonosfery, a z drugiej strony za powstawanie smogu fotochemicznego. Zagrożenia te są powodem wprowadzania coraz ostrzejszych norm ich emisji oraz poszukiwania coraz skuteczniejszych metod ich eliminacji. Dobór odpowiedniej metody zależy od różnych czynników, m.in. stężenia LZO w strumieniu gazu, natężenia jego przepływu, jak również chemicznego charakteru polutanta. Wśród dostępnych obecnie metod eliminacji LZO można wyróżnić dwie ich grupy: destrukcyjne – obejmujące utlenianie termiczne, katalityczne i biologiczne oraz niestrukcyjne – obejmujące kondensację, separację membranową, absorpcję i adsorpcję. Ta ostatnia odznacza się wieloma zaletami, takimi jak, względnie prosty układ procesowy, niskie zapotrzebowanie na energię w cyklach adsorpcji i regeneracji, a także możliwość odzyskiwania cennych adsorbatów. W adsorpcyjnej metodzie eliminacji LZO powszechne zastosowanie znajdują węgle aktywne. Jednak oprócz zalet, takich jak możliwość ich wytwarzania z łatwo dostępnych surowców, duży wybór postaci (granulowane – ziarnowe i formowane, pyliste, włókniste, monolityczne), duże powierzchnie właściwe 1000-1500 m²/g węgla dostępnych komercyjnie, mają także pewne wady w aspekcie adsorpcyjnego usuwania LZO, m.in. duży udział mikroporów w strukturze porowatej. Zapewniają one duże pojemności sorpcyjne, ale powodują też znaczne ograniczenia dyfuzyjne spowalniające proces adsorpcji oraz utrudniające lub nawet uniemożliwiające adsorpcję większych cząsteczek z grupy LZO. Trudniejsze jest także usuwanie zaadsorbowanych polutantów, niezbędne jest np. znaczne podniesienie temperatury, co może prowadzić do częściowej destrukcji struktury adsorbentu.

Powyższych niedogodności i ograniczeń można by uniknąć stosując adsorbenty o dużej powierzchni właściwej, ale o charakterze sit mezoporowatych.

Opracowanie tego rodzaju materiałów było głównym celem recenzowanej pracy. Jego realizacja obejmowała: opracowanie syntezy nanokompozytów otrzymanych w wyniku termicznej aktywacji sferycznego żelu krzemionkowego oraz mezoporowatych sit MCM-41 i MCM-48 o sferycznym uziarnieniu z naniesionym na powierzchnię filmem poli(alkoholu furfurylowego) (PFA) oraz opracowanie syntezy węglowych replik sferycznego żelu krzemionkowego, a także mezoporowatych sit typu CMK-1 otrzymanych metodą odwzorowania twardych templatów na bazie sferycznego MCM-48 przy zastosowaniu PFA jako źródła węgla. Zamierzeniem było uzyskanie efektywnych mezoporowatych adsorbentów par LZO o dużej powierzchni właściwej i zawierających ugrupowania powierzchniowe aktywne w chemisorpcji molekuł organicznych.

Ogólnie można stwierdzić, że podjęte w recenzowanej pracy zagadnienia odznaczają się oryginalnością na tle opublikowanych dotąd w literaturze dokonań. Rozprawa obejmuje 155 stron. Mgr Kamil Machowski podzielił ją na pięć głównych części, są to: *Wprowadzenie do pracy i streszczenie wyników*, *Wstęp literaturowy*, *Metodyka badań*, *Wyniki badań*, *Podsumowanie i wnioski*. Pracę kończy *Literatura* obejmująca 216 pozycji i zestawienie dorobku naukowego Autora.

Liczący 31 stron *Wstęp literaturowy* mgr Kamil Machowski podzielił na trzy rozdziały. Pierwszy rozdział poświęcony jest mezoporowatym sitom krzemionkowym. Kolejno omówiona jest ich geneza, synteza, modyfikacje i na koniec sferyczne sita mezoporowate. W drugim rozdziale omówione są mezoporowate materiały węglowe. Szczególna uwaga poświęcona jest replikom węglowym. Przedstawione są tu metody ich otrzymywania. Ostatni – trzeci rozdział poświęcony jest lotnym związkom organicznym. Przedstawiona jest tam krótko ich definicja, źródła emisji i zagrożenia dla środowiska naturalnego oraz obszerniej metody ich eliminacji (destrukcyjne, niestrukcyjne, zastosowanie procesów adsorpcyjnych) i wreszcie zagadnienie najbliższe tematowi rozprawy – zastosowanie materiałów węglowych w procesie adsorpcji z rozbiem na węgiel aktywny i mezoporowate sita węglowe. Wstęp literaturowy oparty jest aż na 202 pozycjach cytowanej literatury co obejmuje zdecydowaną większość całej wykorzystanej w pracy literatury (216). Omawiane w części literaturowej zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana w tej części pracy literatura pozwoliła Autorowi przedstawić aktualny stan wiedzy na temat otrzymywania i właściwości mezoporowatych materiałów krzemionkowych i węglowych, a także lotnych związków organicznych – ich

definicji, źródeł emisji, szkodliwości oraz sposobów eliminacji szczególnie z wykorzystaniem adsorbentów węglowych. Ostatni podpunkt kończy diagram ilustrujący ścieżki syntetyczne prowadzące do otrzymania sferycznych sit mezoporowatych charakteryzujących się wysoką pojemnością sorpcyjną wobec LZO o charakterze polarnym i niepolarnym. Ta część tekstu wraz z diagramem – rys. 8 (poczynając od 8 wiersza od dołu na str. 40) mogłaby być wydzielona z p. 2.3.4.2, jako że dotyczy już poszukiwań badawczych podjętych w rozprawie doktorskiej, a nie wstępu literaturowego.

Dalej następuje część eksperymentalna pracy. Najpierw w *Metodyce badań* przedstawione są użyte materiały i odczynniki, następnie procedury przeprowadzone w ramach ścieżek syntetycznych przedstawionych na wspomnianym diagramie (w tym transformacje i modyfikacje powierzchniowe), dalej zastosowane metody charakterystyk fizykochemicznych otrzymanych materiałów krzemionkowych, kompozytowych i węglowych oraz na koniec testy adsorpcyjne wobec wybranych LZO (polarnych i niepolarnych). Układ tej części pracy jest klarowny, kolejno omówione są odpowiednie zagadnienia: synteza sferycznych materiałów krzemionkowych, modyfikacja powierzchniowa sit krzemionkowych termicznie degradowanym filmem polimerowym (polikondensacja alkoholu furfuryłowego), synteza sferycznych materiałów węglowych, po tych trzech rozdziałach następuje zestawienie licznych skrótów i oznaczeń, kolejno charakterystyka fizykochemiczna z użyciem licznych metod badawczych (XRD, SEM, niskotemperaturowa adsorpcja N₂, termogravimetria (TG), spektroskopia w podczerwieni – DRIFT i TG/FT-IR, XPS, analiza elementarna CHN, testy adsorpcyjne z użyciem LZO. Ten ostatni podpunkt (3.5.9) lepiej byłoby wyodrębnić z punktu 3.5. *Charakterystyka fizykochemiczna* jako samodzielny punkt 3.6. *Testy adsorpcyjne...* Przemawia za tym waga tego zagadnienia, występuje w temacie rozprawy doktorskiej. Oceniając część pracy *Metodyka badań* można stwierdzić, że przeprowadzone syntezy i badania otrzymanych materiałów wymagały zrealizowania dobrze zaplanowanego i bardzo obszernego programu badawczego. W dalszej części rozprawy 4. *Wyniki badań* liczącej 70 stron zostały obszernie omówione uzyskane wyniki. Są one ułożone zgodnie z ścieżkami syntetycznymi (diagram, str. 41). Najpierw przedstawiona jest charakterystyka fizykochemiczna materiałów krzemionkowych (4.1), kolejno nieporowatego i szerokoporowatego żelu krzemionkowego, żelu krzemionkowego transformowanego do MCM-41 i wreszcie MCM-41 i MCM-48 w porównaniu odpowiednio z s-MCM-41 i s-MCM-48. Badania polegały na wyznaczeniu izoterm adsorpcji azotu, mikrografii SEM i dyfraktogramów rentgenowskich. Dalej dużo

miejsca poświęcone jest depozycji filmu polimerowego (poli(alkohol furfuryłowy) – PFA) na powierzchni materiałów krzemionkowych. Zastosowana jest tu szersza gama metod badawczych, oprócz wymienionych poprzednio: TG w atmosferze powietrza, DRIFT. Szczegółowo rozpatrywany był wpływ temperatury wygrzewania. Najobszerniejsza część rozdziału czwartego (26 stron) poświęcona jest charakterystyce fizykochemicznej otrzymanych na drodze negatywowego odwzorowania szablonów krzemionkowych sferycznych replik węglowych. Wykorzystane tu zostały metody badawcze analogiczne jak wcześniej dla sit krzemionkowych: adsorpcja N₂, DRIFT, TG/DTG, TG-FTIR, SEM, XPS, XRD. Dokładnie scharakteryzowane: nieporowate krzemionki sferyczne, komercyjne sferyczne żele krzemionkowe, także poddane procesowi transformacji pseudomorficzej, sita mezoporowate MCM-41, s-MCM-41, MCM-48, s-MCM-48, przed i po modyfikacji powierzchniowej poli(alkoholem furfuryłowym), także nanokompozyty karbonizowane w różnych temperaturach oraz odpowiednie repliki węglowe zostały poddane badaniom pojemności sorpcyjnej wobec czterech wybranych LZO (polarnych – butan-2-on, propan-2-ol i niepolarnych – n-heptan, toluen). Łącznie badaniami adsorpcyjnymi objętych zostało pięćdziesiąt materiałów krzemionkowych, żeli krzemionkowych, karbonizowanych nanokompozytów i otrzymanych replik węglowych. Większość z nich stanowiły materiały sferyczne. Zrealizowany został bardzo bogaty program badawczy. Ważnym końcowym etapem badań, mającym na celu sprawdzenie przydatności wytypowanego najlepszego materiału s-CMK-1_1.50_850 w zastosowaniu aplikacyjnym, był test stabilności w cyklicznej pracy adsorpcji-desorpcji par wybranych LZO. Dodatkowo porównano kształty profili TPD par butan-2-onu zaadsorbowanego na wspomnianym materiale i komercyjnym węglu aktywnym. Materiał s-CMK-1_1.50_850 odznaczał się wysoką stabilnością w pracy cyklicznej, a przy tym był łatwiejszy w uzyskaniu pełnej regeneracji.

Szkoda, że w pracy nie ma informacji na temat użytego w badaniu porównawczym węgla aktywnego: jego typu, producenta, charakterystyki struktury porowatej (powierzchni właściwej, objętości mikroporów, rozkładu objętości porów według ich rozmiarów).

Po rozdziale 4. *Wyniki badań* następuje rozdział 5. *Podsumowanie i wnioski*. Zawartych jest tam osiem istotnych wniosków. W pierwszym z nich Autor stwierdził, że zarówno sferyczne materiały krzemionkowe niemodyfikowane, jak i otrzymane na ich bazie nanokompozyty polimerowo-krzemionkowe charakteryzują się wysoką pojemnością sorpcyjną jedynie wobec par polarnych LZO. Następny wniosek stanowi stwierdzenie, że depozycja filmu polimerowego na powierzchni nośnika krzemionkowego i następnie jego

aktywacja termiczna znacząco zwiększa pojemność sorpcyjną otrzymanego materiału. Kolejny dotyczy mechanizmu sorpcji polarnych LZO na powierzchni krzemionki oraz nanokompozytów PFA/SiO₂ ze wskazaniem wiązań wodorowych. W dalszym wniosku przedstawione jest wyjaśnienie wpływu podwyższania temperatury karbonizacji nanokompozytów 0.1PFA/MCM-48 na stopniowe obniżanie pojemności sorpcyjnej otrzymywanego adsorbentu – eliminacja grup tlenowych oraz pogarszanie parametrów porowatości. Następne cztery wnioski dotyczą replik węglowych. W pierwszym z nich określony jest wpływ doboru czynnika trawiącego szablon krzemionkowy na skład powierzchniowy oraz zdolności sorpcyjne otrzymywanych sferycznych replik. Następny wniosek przedstawia kwestię optymalnej zawartości polimerowego prekursora węgla dla otrzymania repliki typu CMK-1 odwzorowującej w pełni szablon krzemionkowy i posiadającej wysoko rozwiniętą powierzchnię. Zapewnia to nanokompozyt o składzie PFA:SiO₂ = 1,50. Dalszy wniosek dotyczy skutków podwyższenia temperatury karbonizacji prekursorów replik węglowych – częściowa redukcja grup karbonylowych i wzrost zawartości grup hydroksylowych. Równowaga ilościowa obu rodzajów grup powierzchniowych zapewnia najwyższe pojemności sorpcyjne. Ostatni wniosek poświęcony jest stabilności optymalnego materiału s-CMK-1_1.50_850 w warunkach pracy cyklicznej. 5-krotna sekwencja adsorpcji i termicznej desorpcji par LZO prowadziła jedynie do kilkuprocentowego spadku pojemności adsorpcyjnej. Stabilność tej repliki była więc wysoka.

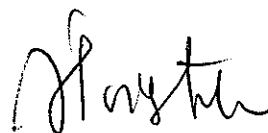
Lektura pracy nasuwa kilka uwag.

W p. 2.4.3.1. *Węgiel aktywny* na str. 39 w zdaniu ...Współcześnie w adsorpcji VOCs stosuje się zatem wiele nowo opracowanych materiałów (np. mezoporowate sita krzemionkowe czy repliki węglowe), które posiadają pory znacznie szersze niż węgiel aktywny [72,190-198], ... znakomita większość cytowanej literatury (8 z 10) dotyczy jedynie uporządkowanych mezoporowatych krzemionek. Ten fragment bardziej by pasował do p. 2.4.3.2. *Mezoporowate sita węglowe*. Również na str. 37 pozycja [182] odnosi się nie do węgla aktywnego lecz mezoporowatych materiałów węglowych, raczej należało wykorzystać cytowaną w tym artykule pozycję [7] – monografię o tytule *Active carbon*. Wskazane byłoby także zacytowanie jeszcze jednej pozycji monograficznej, np. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier, Oxford 2006. W rozdziale 6. *Literatura* pozycja [5] I. Nowak, M. Ziółek, ... jest dalej podana jeszcze raz pod numerem [117].

Powyższe uwagi nie wpływają na całkowicie pozytywną ocenę całości rozprawy.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska całkowicie 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). Autor jasno określił zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacząco poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie preparatyki i stosowania mezoporowatych materiałów krzemionkowych i węglowych. Na podkreślenie zasługuje staranne wykonanie dużej liczby (62) rysunków (schematów, wykresów, fotografii). Zwracam się więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr Kamila Machowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Należy także podkreślić dorobek naukowy Autora: 2 publikacje w czasopismach o $IF > 2$ (35 i 20 punktów na liście A MNiSzW), 20 wystąpień konferencyjnych na 17 konferencjach (z czego 5 zagranicznych), udział w projekcie badawczym OPUS – umowa 2013, otrzymanie stypendium naukowego dla najlepszych studentów (UJ, Wydział Chemii, rok akademicki 2009/2010).



Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski