



**Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ**

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej  
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 18 stycznia 2017 r.

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr Daniela Maciny pt.: „Funkcjonalizacja mezoporowatych materiałów krzemianowych dla potrzeb wybranych procesów katalizy środowiskowej”**

Mezoporowate materiały krzemianowe znajdują szerokie zastosowanie jako nośniki w układach katalitycznych. Jest to związane z szeregiem ich właściwości, takich jak: wysoce rozwinięta powierzchnia właściwa, duża objętość porów, ściśle zdefiniowana struktura porowata, a także stosunkowo wysoka stabilność termiczna oraz mechaniczna. Okazuje się jednak, że materiały tego typu nie wykazują właściwości jonowymiennych, co utrudnia wprowadzenie fazy aktywnej na ich powierzchnię w jednorodny sposób. Z uwagi na to Pan mgr Daniel Macina jako cel swojej pracy doktorskiej obrał opracowanie innowacyjnej metody syntezy wysokopowierzchniowych katalizatorów tlenkowych zawierających mezoporowate materiały krzemianowe typu SBA-15, MCF i HMS, w których faza aktywna występowałaby w postaci jednorodnie rozmieszczonych agregatów tlenków metali na powierzchni nośnika.

Metoda ta polega na funkcjonalizacji powierzchni wspomnianych materiałów za pomocą ugrupowań kwasowych poprzez zakotwiczenie odpowiednich organosilanów (do tego celu Doktorant wybrał 3-tiopropylotrimetoksylan i 2-cyanoetylotrietoksylan). W następnym etapie grupy tiopropyłowe oraz cyanoetyłowe są poddawane utlenianiu, co prowadzi do utworzenia ugrupowań sulfonopropyłowych i karboksyetyłowych. Dzięki

temu nośniki nabywają właściwości jonowymiennych i możliwe jest osadzenie na ich powierzchni oligokationów metali. Tak przygotowane materiały są poddawane kalcynacji, w wyniku której dochodzi między innymi do rozkładu wprowadzonych uprzednio oligokationów do stabilnych termicznie agregatów zawierających tlenki metali.

Aktywność wytworzonych katalizatorów została przetestowana w istotnych procesach związanych z ochroną środowiska, takich jak: selektywna redukcja tlenków azotu amoniakiem, selektywne utlenianie amoniaku oraz dehydratacja metanolu do eteru dimetylowego.

Rozprawa doktorska Pana mgr Daniela Maciny zawiera 173 strony i składa się z rozdziałów zawierających cel pracy, wstęp literaturowy, metodykę badań, wyniki badań, podsumowanie, bibliografię oraz spis dorobku naukowego Doktoranta.

W części literaturowej Pan mgr Daniel Macina zawarł informacje na temat podziału oraz metod wytwarzania materiałów porowatych. Bardziej szczegółowo omówił syntezę oraz metody modyfikacji mezoporowatych materiałów krzemianowych. Opisał również krótko wybrane procesy katalityczne, w których materiały te mogą znaleźć zastosowanie.

W części doświadczalnej Doktorant przedstawił szczegóły dotyczące syntezy katalizatorów badanych podczas realizacji swojej pracy. Ich właściwości fizykochemiczne zostały scharakteryzowane przy użyciu takich metod jak: niskotemperaturowa sorpcja azotu, dyfraktometria rentgenowska (XRD), analiza termiczna (TG), analiza elementarna (EA), mikroskopia elektronowa (SEM-EDS, STEM), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^{27}\text{Al}$  MAS NMR), spektroskopia UV-vis-DR, spektroskopia Mössbauera, temperaturowo programowana redukcja wodorem (TPR- $\text{H}_2$ ), temperaturowo programowana desorpcja amoniaku (TPD- $\text{NH}_3$ ) oraz spektroskopia w podczerwieni z zastosowaniem cząsteczek pirydyny i tlenku węgla (II) (FTIR-Py oraz FTIR-CO).

Wyniki badań przeprowadzonych przez Pana mgr Daniela Macinę wykazały, że zaproponowana metoda syntezy pozwala na efektywne osadzenie ugrupowań sulfonopropylowych i karboksyetylowych na powierzchni mezoporowatych nośników krzemianowych, przy czym struktura porowata tych materiałów nie ulegała destrukcji podczas procesu modyfikacji. Zakotwiczenie ugrupowań sulfonopropylowych i karboksyetylowych na powierzchni SBA-15, MCF i HMS pozwoliło na wygenerowanie ich właściwości jonowymiennych, co umożliwiło osadzanie w systemie porów oligokationów metali również w wyniku procesu wymiany jonowej, a nie tylko adsorpcji, jak miało to miejsce w przypadku niemodyfikowanych materiałów krzemionkowych. Skuteczność depozycji oligokationów metali w porach nośnika została potwierdzona m.in. przy pomocy

pomiarów wykonanych metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu. Ponadto Pan mgr Daniel Macina wykazał, że dzięki funkcjonalizacji powierzchni mezoporowatych materiałów krzemionkowych możliwe było wprowadzenie w ich system porów większych ilości metali niż w przypadku nośników niemodyfikowanych. Doktorant zaobserwował również, że procedura osadzania oligokationów wybranych metali w porach nośnika rozłożona na trzy etapy umożliwiała uzyskanie wyższej zawartości metalu w porównaniu do metody gdy cała ilość prekursora została wprowadzona jednoetapowo.

Testy katalityczne potwierdziły, że katalizatory przygotowane przy użyciu materiałów poddanych funkcjonalizacji wykazują wyższą aktywność katalityczną w badanych reakcjach w porównaniu do układów, w których oligokationy metali zostały wprowadzone na niemodyfikowane nośniki. Ponadto Pan mgr Daniel Macina wykazał nie tylko wyraźny wpływ zawartości metali, ale również ich rodzaju i oddziaływań pomiędzy nimi na aktywność wytworzonych katalizatorów. Było to widoczne np. w przypadku układów zawierających obok siebie zarówno tlenkowe agregaty chromu jak i żelaza, które okazały się o wiele efektywniejszymi w procesach selektywnej redukcji tlenków azotu amoniakiem i selektywnego utleniania amoniaku niż ich monometaliczne odpowiedniki. Obiecujące wyniki Doktorant uzyskał również dla materiałów zawierających mezoporowate krzemionki modyfikowane oligokationami glinowymi, które wykazały większą aktywność katalityczną w procesie dehydratacji metanolu do eteru dimetylowego niż  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , co było najprawdopodobniej związane z utworzeniem wysoce rozproszonych agregatów tlenku glinu.

Rozprawa doktorska Pana mgr Daniela Maciny została przygotowana bardzo starannie. Tabele i wykresy są czytelne i estetyczne wykonane. Wyniki badań zostały zaprezentowane w uporządkowany sposób. Przedstawiony materiał badawczy jest bardzo bogaty. Na podkreślenie zasługuje fakt wykorzystania przez Doktoranta do określenia właściwości fizykochemicznych przygotowanych materiałów katalitycznych oraz nośników ponad dziesięciu różnych technik analitycznych. Największym osiągnięciem ocenianej rozprawy doktorskiej jest opracowanie innowacyjnej metody syntezy wysokopowierzchniowych katalizatorów tlenkowych zawierających mezoporowate materiały krzemianowe oraz wykazanie ich wyższej aktywności katalitycznej w wybranych procesach związanych z ochroną środowiska w stosunku do układów przygotowanych tradycyjnymi sposobami. Lektura pracy, pomimo jej licznych zalet, nasuwa również pewne uwagi i komentarze, które zamieszczam poniżej:

Równanie (6) na str. 42 nie zostało prawidłowo zbilansowane. W przypadku rys. 33 na str. 85 nie wyjaśniono czemu odpowiadają poszczególne kolory linii. Ponadto Doktorant mógł

uniknąć powtórzeń w różnych podrozdziałach części doświadczalnej, związanych z przedstawieniem założeń przyjętych podczas pomiarów stężenia centrów kwasowych mówiących o przypisaniu absorpcji jednej cząsteczki amoniaku do obecności jednego centrum kwasowego. Wystarczające byłoby zamieszczenie tej informacji tylko w opisie metodyki badań.

Na str. 71 Pan mgr Daniel Macina opisując wyniki pomiarów uzyskanych przy użyciu spektroskopii odbicia rozproszonego w podczerwieni podaje informacje, że obecność wybranych pasm „potwierdza wysoką skuteczność zakotwiczenia cząsteczek propylotrimetoksyilanu na powierzchni materiałów krzemionkowych”. Oczywiście pasma te potwierdzają obecność wspomnianej substancji, ale zastanawiam się, czy tylko na podstawie uzyskanych widm można mówić o wysokiej skuteczności procesu zakotwiczenia, czy raczej stwierdzenie to odnosi się do wyników uzyskanych przy pomocy innych metod badawczych?

Na str. 101 Doktorant wspomina, że ze względu na nakładanie się pasm związanych z obecnością różnych form chromu i żelaza, analiza widm UV-vis-DRS zarejestrowanych dla próbek dotowanych oligokationami bimetalicznymi była bardzo trudna lub wręcz niemożliwa. Na jakiej więc podstawie stwierdził, że atomy chromu i żelaza występują głównie w postaci wysoce zdyspergowanych tlenkowych form metalu?

Omawiając wyniki badań aktywności katalitycznej układów zawierających żelazo (str. 134) Pan mgr Daniel Macina zauważył, że podczas procesu selektywnej redukcji tlenków azotu amoniakiem poniżej temperatury 250°C aktywniejszy był katalizator zawierający większą ilość żelaza. Jednakże w zakresie temperatur 250-350°C uzyskanie większej konwersji tlenków azotu umożliwił układ zawierający mniejszą ilość wspomnianego metalu. Doktorant wytłumaczył to zjawisko łatwiejszym dostępem substratów reakcji do centrów aktywnych tego katalizatora. Zastanawiam się jaki wpływ na zmianę dostępności centrów aktywnych miały zmiany temperatury?

Na str. 149 Pan mgr Daniel Macina przedstawia wyniki badań aktywności katalizatorów w procesie dehydratacji metanolu do eteru dimetylowego. Okazuje się, że maksimum konwersji metanolu zostało osiągnięte w temperaturze 325°C, która według zaprezentowanego wykresu (rys. 76) jest zarazem maksymalną temperaturą prowadzenia wspomnianej reakcji. Czy wiadomo jak na konwersję  $\text{CH}_3\text{OH}$  mogłoby wpłynąć dalsze zwiększenie temperatury?

Oceniając pracę doktorską Pana mgr Daniela Maciny należy podkreślić, że potrafił On we właściwy sposób zaplanować eksperymenty badawcze i przedstawić je w logicznej

kolejności. Zawarte w recenzji uwagi nie wpływają na końcową wysoką ocenę pracy. Dotyczy ona aktualnej i ważnej tematyki badawczej związanej z opracowaniem innowacyjnych metod syntezy wysokopowierzchniowych katalizatorów tlenkowych, w których faza aktywna występowałaby w postaci jednorodnie rozmieszczonych agregatów tlenków metali na mezoporowatych materiałach krzemianowych.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Daniela Maciny spełnia całkowicie wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z tym, zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgr Daniela Maciny do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę zarówno staranność wykonania pracy, szeroki zakres zastosowanych metod badawczych oraz jej efekt końcowy, związany z opracowaniem konkurencyjnej metody syntezy wysokopowierzchniowych katalizatorów tlenkowych, wnoszę o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej.

