



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Zakład Katalizy na Metalach
Zespół Nowoczesnej Katalizy Heterogenicznej
dr hab. Anna Śrębowata

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
Tel. +(48 22) 343 3320
e-mail: asrebowata@ichf.edu.pl

30 stycznia 2017

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr Daniela Maciny** zatytułowanej:

**„Funkcjonalizacja mezoporowatych materiałów krzemianowych dla potrzeb
wybranych procesów katalizy środowiskowej”**

wykonanej w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii

Uniwersytetu Jagiellońskiego

promotor pracy: **prof. dr hab. Lucjan Chmielarz**

Sita molekularne stanowią grupę materiałów charakteryzujących się ściśle określonym, wąskim rozkładem rozmiaru porów, a także wysokim stopniem uporządkowania ich kanałów. Jeszcze pod koniec lat 80-tych XX wieku jednymi z najpopularniejszych i najczęściej wykorzystywanych były mikroporowate sita molekularne, reprezentowane między innymi przez liczną rodzinę krystalicznych glinokrzemianów zwanych zeolitami. Materiały te znalazły zastosowanie przede wszystkim w procesach adsorpcyjnych i analizie chemicznej. Potrzeba rozszerzenia zakresu zastosowań sit molekularnych stała się inspiracją do poszukiwania nowych materiałów o kontrolowanej strukturze i właściwościach fizykochemicznych. Starania naukowców skoncentrowały się więc na syntezie mezoporowatych, nieorganicznych materiałów o ściśle zdefiniowanej strukturze, dzięki czemu mogły one znaleźć zastosowanie w określonych procesach technologicznych. Chociaż przełom w tej dziedzinie przypadł na początek lat 90-tych XX wieku, nadal nie słabnie zainteresowanie syntezą nowych materiałów mezoporowatych. Wśród nich ważną grupę stanowią mezoporowate sita krzemionkowe, które ze względu na dużą powierzchnię właściwą i całkowitą objętość porów, stabilność termiczną i mechaniczną mogą być z powodzeniem stosowane np. jako nośniki fazy aktywnej w układach katalitycznych. Jednakże brak własności jonowymiennych, w przypadku materiałów czysto krzemionkowych, stanowi znaczne utrudnienie na etapie syntezy jednorodnych materiałów katalitycznych.

Rozwiązaniem tego problemu może być funkcjonalizacja ich powierzchni w celu wygenerowania właściwości jonowymiennych na wysokopowierzchniowych mezoporowatych sitach krzemionkowych. Tak więc tematyka rozprawy pt. „Funkcjonalizacja mezoporowatych materiałów krzemianowych dla potrzeb wybranych procesów katalizy środowiskowej” została określona niezwykle trafnie i mieści się w głównym nurcie badań nad syntezą wysokopowierzchniowych katalizatorów tlenkowych, opartych na bazie mezoporowatych sit krzemionkowych, w których faza aktywna występuje w formie jednorodnych klasterów tlenkowych wysoko zdyspergowanych na powierzchni nośnika.

Przedłożona do recenzji rozprawa, o objętości 173 stron, podzielona na siedem głównych rozdziałów o zróżnicowanej wielkości, zilustrowanych 77 rysunkami oraz 28 tabelami, zawiera wszystkie elementy właściwe dla rozprawy doktorskiej. Bibliografia jest bardzo obszerna, liczy 216 pozycji literaturowych, w większości pochodzących z ostatnich kilku lat. Rozprawę rozpoczyna rozdział 1.1, w którym jasno sprecyzowano cel pracy oraz sposób jego realizacji. Kolejne dwa podrozdziały zawierają syntetyczne i klarowne streszczenie pracy w języku polskim i angielskim.

Wstęp literaturowy pracy rozpoczyna rozdział 2.1 „Materiały porowate” zawierający krótki rys historyczny dotyczący genezy powstania materiałów określanych mianem sit molekularnych. Następnie zawarto podrozdział obejmujący podział materiałów porowatych, a na ostatnich stronach tego rozdziału podano wybrane przykłady zastosowania materiałów zeolitowych i uporządkowanych sit mezoporowatych w procesach sorpcyjnych i katalitycznych.

Kolejny rozdział Wstępu Literaturowego, 2.2 „Mezoporowate materiały krzemionkowe”, stanowi kompendium wiedzy zawierające podstawowe dane dotyczące charakterystyki, metod syntezy i modyfikacji, wybranych rodzin mezoporowatych sit krzemionkowych. Rozdział ten ma charakter przeglądowy. Stworzenie zbiorczego zestawienia tabelarycznego zawierającego podstawowe dane (np. powierzchnia właściwa, całkowita objętość porów itp.) dotyczące wszystkich opisywanych materiałów uczyniło by ten rozdział jeszcze bardziej wartościowym. Z kolei zwięzłe ale krytyczne omówienie literatury dotyczącej metod modyfikacji mezoporowatych materiałów krzemionkowych (podrozdział 2.2.3), zawierające elementy uogólnień, stanowi dobre wprowadzenie do przeprowadzonych badań i zasługuje na wysoką ocenę.

Część teoretyczną pracy zamyka krótki rozdział zawierający teoretyczne podstawy trzech procesów ważnych z technologicznego punktu widzenia, a także związanych z ochroną środowiska naturalnego jak:

- selektywna katalityczna redukcja NO_x amoniakiem (DeNO_x),
- selektywne katalityczne utlenianie amoniaku ($\text{NH}_3\text{-SCO}$),

- dehydratacja metanolu do eteru dimetylowego (MTD),

wraz ze wskazaniem katalizatorów najczęściej stosowanych w wyżej wymienionych procesach. Pewien niedosyt budzi jednak fakt, że Autor skoncentrował się w tym rozdziale jedynie na tych trzech procesach, w których znalazły zastosowanie katalizatory oparte na bazie materiałów krzemionkowych. Z uwagi jednak na obszerność pracy, rozumiem, że zasadniczym celem Doktoranta było stworzenie krótkiego przeglądu reakcji katalitycznych, których wyniki zostały zamieszczone w dalszej części pracy.

Rozdział 3 rozprawy pt: „Metodyka badań” obejmuje: opis preparatyki mezoporowatych nośników SBA-15, MCF i HMS, opis modyfikacji ich powierzchni organicznymi grupami funkcyjnymi, syntezę materiałów katalitycznych na bazie niemodyfikowanych i modyfikowanych nośników, a także przegląd metod fizykochemicznych wykorzystanych do charakterystyki fizykochemicznej uzyskanych materiałów oraz krótki opis aparatury i sposób prowadzenia eksperymentów katalitycznych o różnej specyfice.

W sumie, w ramach pracy doktorskiej wykonano syntezę 3 niemodyfikowanych materiałów nośnikowych oraz 10 modyfikowanych nośników z zakotwiczonymi na powierzchni grupami funkcyjnymi, a także syntezę 46 materiałów katalitycznych opartych na niemodyfikowanych i modyfikowanych materiałach nośnikowych.

Oceniając ten rozdział pracy, na najwyższe uznanie zasługuje niezwykle drobiazgowo i precyzyjne opisanie kolejnych etapów syntez wszystkich otrzymanych materiałów.

Najwięcej miejsca w pracy Doktorant poświęcił wynikom badań i ich dyskusji. W kolejnych podrozdziałach, w sposób niezwykle systematyczny i szczegółowy, Autor przedstawia i interpretuje wyniki kompleksowych badań fizykochemicznych, jak np. niskotemperaturowa sorpcja azotu, XRD, DRIFT, TG, CHNS, SEM-EDS, STEM z analizą EDX, spektroskopia ^{27}Al MAS NMR, UV-vis-DR, spektroskopia Mössbauera, TPR- H_2 , TPD- NH_3 , spektroskopia FTIR z zastosowaniem cząsteczek sąd (pirydyny i CO) kolejno dla:

- zsyntezowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu SBA – 15, MCF i HMS, których powierzchnię, w dalszych etapach pracy, modyfikowano organicznymi grupami funkcyjnymi;

- nośników modyfikowanych grupami sulfonopropylowymi i karboksyetylowymi powstałymi w wyniku efektywnego utleniania odpowiednich organosilanów: 3-tiopropylotrimetoksysilanu i 2-cyjanoetylotrietoksysilanu;

- katalizatorów zawierających mono- i bimetaliczne agregaty tlenkowe takich metali jak: Fe, Cr, Al, zsyntezowanych na bazie zarówno niemodyfikowanych, jak i funkcjonalizowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych.

Bardzo istotnym punktem pracy było zastosowanie otrzymanych układów katalitycznych w reakcjach o znaczeniu technologicznym i środowiskowym. Prowadzone studium

porównawcze wpływu metody syntezy na właściwości katalityczne badanych układów pozwoliło na wyselekcjonowanie układów o optymalnym składzie.

Na podkreślenie zasługują następujące cechy, charakteryzujące omawianą część pracy:

- przeprowadzone syntezy oraz dobór metod charakterystyki fizykochemicznej powstałych materiałów są dobrze zaplanowane i przemyślane pod kątem osiągnięcia zamierzonych celów badawczych,

- dyskusja wyników jest dojrzała, dobrze osadzona w aktualnej literaturze źródłowej, a przedstawione wnioski wyważone, dobrze udokumentowane i adekwatne do uzyskanych wyników,

- o wysokim poziomie zarówno przedstawionych wyników, jak również dyskusji, świadczy bezspornie ich opublikowanie, bądź przyjęcie do druku w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym.

W końcowej części rozprawy znajdują się podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych prac, a także spis literaturowy oraz dorobek naukowy mgr Daniela Maciny w postaci wykazu wszystkich publikacji naukowych (10 pozycji), w których był współautorem, 36 wystąpień konferencyjnych, udziału w projektach badawczych, nagród i stypendiów, a także 4 publikacji naukowych bezpośrednio związanych z przedstawioną do recenzji pracą.

Praca zawiera bardzo dużo wyników, które pozwoliły na wyciągnięcie wniosków, wnoszących istotne, nowe elementy do wiedzy o syntezie katalizatorów tlenkowych na bazie mezoporowatych nośników krzemionkowych, a także ich aktywności katalitycznej w wybranych reakcjach. Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

- opracowanie efektywnej metody osadzania kwasowych ugrupowań sulfonopropyłowych lub karboksyetylowych na powierzchni mezoporowatych nośników krzemionkowych w celu wygenerowania w nich właściwości jonowymiennych;

- opracowanie nowatorskiej procedury syntezy katalizatorów tlenkowych na bazie funkcjonalizowanych mezoporowatych nośników krzemionkowych prowadzącej do depozycji większej ilości oligokationów metali na powierzchni nośnika;

- wykazanie korzystnego wpływu nowatorskiej metody syntezy katalizatorów tlenkowych na ich właściwości katalityczne w badanych reakcjach o znaczeniu środowiskowym.

Redakcja pracy jest bardzo staranna i nie wzbudza istotnych zastrzeżeń. Układ pracy jest przejrzysty – czyta się ją przyjemnie, a tekst napisany jest starannie. Jednak, jak w każdym dużym opracowaniu, tak i tu znaleźć można drobne uchybienia, czy niedociągnięcia. I tak oto w tekście pojawiają się drobne błędy literowe np. str 12 "natmiast" zamiast „natomiast” str 142 „redukojąco” zamiast „redukująco”, a także drobne błędy stylistyczne np.str 11: „Przeprowadzona charakterystyka fizykochemiczna pozwoliła potwierdzić uzyskanie ...”

Na stronie 33 w opisie wzoru (1) brakuje jednostek, na stronie 42 nie zgadzają się współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji (6). Autor naprzemiennie używa nazw: „sita krzemianowe”, i „sita krzemionkowe” dla określenia tych samych materiałów. Doktorant posługuje się w tekście akronimami np. str 45 PCH, PILC, nie wyjaśniając co oznaczają.

Jak każda dobra rozprawa, także praca doktorska mgr Daniela Maciny zawiera elementy dyskusyjne. Byłabym wdzięczna za wyjaśnienie na czym polega etap utleniania przedstawiony na Rys. 13 str 51. Z kolei na str 85, w interpretacji wyników zaprezentowanych na Rys. 33B zabrakło wzmianki o paśmie absorpcyjnym z maksimum przy 2134 cm^{-1} . Na podstawie rysunku 37 str 90 nie do końca zgadzam się z Autorem, że w przypadku materiałów SBA-3x1Fe i MCF-1x3Fe obserwowane jest znaczne zmniejszenie intensywności pasma przy 3740 cm^{-1} . Na Rys. 45 str 104 w opisie osi X wkradł się błąd, powinna być temperatura. Nie jestem także pewna z czego wynika brak zgodności w parametrach teksturalnych dla SBA-15 i MCF zawartych w tabelach nr 13, 19 i 26.

Przedstawione powyżej elementy dyskusyjne oraz mało istotne błędy i uchybienia, których odnotowanie jest obowiązkiem recenzenta, nie mają żadnego wpływu na ogólnie wysoką ocenę pracy. Tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna, i to w wymiarze ogólnościowym, a Doktorant wykazał się dużą umiejętnością prowadzenia złożonych, wielokierunkowych badań, co w efekcie pozwoliło na uzyskanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji, a także ważnych uogólnień. Przedłożona do recenzji praca bez wątpienia wnosi wiele nowych elementów do wiedzy o efektywnym sposobie syntezy nanostrukturalnych katalizatorów tlenkowych na bazie mezoporowatych nośników krzemionkowych. Mgr Daniel Macina wykazał się dużą umiejętnością wykorzystania w badaniach wielu trudnych metod instrumentalnych. Interpretacja wyników i ich dyskusja jest na bardzo dobrym poziomie naukowym.

Reasumując, stwierdzam, że mgr Daniel Macina przedstawił bardzo dobrą rozprawę doktorską, zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. Spełnia ona wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone 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 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami), dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Anna Szkolnik