

Wydział Energetyki i Paliw

Kraków, 28.05.2020

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Marceliny Radko

pt. „Katalityczne utlenianie organicznych siarczków z użyciem H₂O₂ jako utleniacza”

Praca doktorska Pani mgr Marceliny Radko pt. „Katalityczne utlenianie organicznych siarczków z użyciem H₂O₂ jako utleniacza” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

OCENA WYBORU TEMATYKI

Tematem rozprawy są badania nad otrzymaniem aktywnych i selektywnych katalizatorów fotokatalitycznego utleniania siarczków organicznych. Tematyka jest bardzo ważna i aktualna z punktu widzenia zarówno przemysłowego, jak i naukowego. Aspekt aplikacyjny powiązany jest z faktem szerokiego zastosowania sulfotlenków i sulfonów, będących produktami utlenienia siarczków organicznych obejmujących zastosowania w dziedzinach takich, jak przemysł chemiczny (środki agrochemiczne) i farmaceutyczny (leki). Dodatkowo istotne znaczenie ma fakt, iż utlenianie siarczków organicznych jest jedną z metod utylizacji substancji odpadowych pochodzących m.in. z przemysłu papierniczego, chemicznego czy kosmetycznego, a zatem proces ten jest również istotny z punktu widzenia ochrony środowiska. Wobec faktu, iż możliwe jest wytwarzania potrzebnych produktów przemysłowych, proces ten dobrze wpisuje się w zasady tzw. „Zielonej Chemii”. Aspekt naukowy powiązany jest z opracowaniem nowych katalizatorów oraz wyjaśnieniem mechanizmu ich funkcjonowania w procesach katalitycznych i fotokatalitycznych.

OCENA MERYTORYCZNA PRACY

Przedstawiona do oceny praca zawiera 225 stron, 67 rysunków (w tym 5 w Części Teoretycznej, 3 w części Doświadczalnej i 59 w części Wyniki i Dyskusja) oraz 20 tabel (1 w Części Teoretycznej, 3 w części Doświadczalnej i 16 w części Wyniki i Dyskusja). Praca składa się z Wprowadzenia, Przeglądu Literatury (rozdziały I.1-6), Celu Pracy

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 20 66, +48 12 617 21 55, fax +48 12 617 45 47
e-mail: wpebiuro@agh.edu.pl

(rozdział II), Części Doświadczalnej (rozdziały III.1-3), części Wyniki Dyskusja (rozdziały IV.1-7), Podsumowania i Wniosków (rozdział V), spisu Literatury (rozdział VI), Spisu Rysunków i Tabel (rozdziały odpowiednio VII i VIII) oraz Wykazu Dorobku Naukowego (rozdział IX). Jest to tradycyjny i jasny układ.

Przegląd Literatury (rozd. I.1.-6) przedstawia krótko podstawowe pojęcia katalizy heterogenicznej i fotokatalizy heterogenicznej z uwzględnieniem typów mechanizmów, strukturę, właściwości oraz aktywność fotokatalityczną TiO_2 wraz z mechanizmem reakcji fotokatalitycznej na tym materiale, materiały zawierające TiO_2 wprowadzone na powierzchnię lub w strukturę. Opisano również krótko utlenianie organicznych siarczków, a także przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący selektywnego katalitycznego utleniania takich związków. Ogólna liczba prac cytowanych w Przeglądzie Literaturowym wynosi 118. Dobór cytowanych prac jest prawidłowy i aktualny, co ilustruje m.in. fakt, iż więcej niż połowa prac cytowanych w rozdziale I.6. dotyczącym aktualnego stanu wiedzy w tematyce doktoratu została opublikowana po roku 2000. Przy czytaniu Wprowadzenia i Przeglądu Literaturowego nasunęły mi się pewne pytania i uwagi (“+” i “-” oznacza odpowiednio nr linijki licząc od góry lub od dołu strony):

- Str.14, l. +11: stwierdzenie “technologia DeNO_x” jest zbyt ogólne, z reszty zdania wynika, że chodzi o technologię SCR-NH₃.
- Str 22, 1-szy paragraf: Nie całkiem zgadzam się ze stwierdzeniem, iż kluczowym etapem katalizy jest reakcja powierzchniowa. Zależnie od reakcji i katalizatora, rozstrzygającymi (kluczowymi) etapami mogą być również np. chemisorpcja substratu/ów. I tak na katalizatorze Fe, CO jest chemisorbowane w formie dysocjacyjnej, a uwodornienie fragmentów (reakcja powierzchniowa) prowadzi do utworzenia węglowodorów (synteza Fischera-Tropscha). Natomiast na Pt chemisorpcja CO zachodzi w postaci cząsteczkowej, której uwodornienie prowadzi do związku/ów zawierających tlen.
- Str 37, ostatnie zdanie rodz. 2.5.1: Poproszę o bliższe wyjaśnienie jaki “efekt synergiczny” ma Autorka na myśli.
- Koniec rozdz. 5.1.: niewątpliwie interesujące byłoby wymienienie kilku przykładów konkretnych związków i ich zastosowania. W innym przypadku to zdanie jest nieco zbyt ogólne.
- Str 47, l.-12 do -2: to jest powtórzenie. Bardzo podobne stwierdzenia są zawarte w rozdz.5.4. Również powtarzają się niemal dosłownie w Celu Pracy.

Podsumowując, mimo tych drobnych uwag, **uważam Część Literaturową za cenną i dobrze oddającą obecny stan literatury.**

Cel pracy został jasno i precyzyjnie sformułowany w rozdziale II. i obejmuje założenia projektowe pracy i szczegółowo zaplanowane etapy badań. Mam tylko dwie drobne uwagi.

1. Angielskiemu słowu “characterization” lepiej odpowiada polskie słowo “charakterystyka” niż “charakteryzacja”, którym to słowem Autorka posługuje się w całej pracy.

2. str 53, l+4: Autorka wymienia metody i na końcu listy dodaje “i inne”. Jakie “inne” metody ma Autorka na myśli? oraz l-7: tu również stwierdzenie “oraz metod spektroskopowych” powinno zostać rozwinięte.

Część Doświadczalna (rozdz.III) obejmuje szczegółowy opis preparatyki badanych katalizatorów oraz stosowanej do badań aparatury i metodyki. Dobór metod jest bardzo szeroki i odpowiedni do postawionych w pracy celów. W przypadku kilku punktów poproszę o dodatkowe wyjaśnienia podczas obrony:

- Rozdz.2.1.: Niezupełnie jest dla mnie jasne, czym różni się TiO_2 (P25) od TiO_2 (Tabela 2)
- Str 58, Tabela 3 – czy podana ilość metalu w [g] to wartość zakładana, czy zmierzona?
- Na str 63, 2-gi paragraf: błędnie podano nazwę Wydziału AGH. Poprawna nazwa to Wydział Energetyki i Paliw.

Rozdział IV. **Wyniki Dyskusja** obejmuje szczegółową i wnikliwą analizę przeprowadzonych przez Autorkę badań doświadczalnych nad utlenianiem siarczków organicznych metodami katalitycznymi i fotokatalitycznymi. Ta część pracy jest bardzo wartościowa i zawiera wiele cennych wniosków. Za szczególnie istotne uważam porównanie wyników katalitycznych i fotokatalitycznych dla zróżnicowanych materiałów. Obejmują one katalizatory na bazie komercyjnego nośnika P25 oraz TiO_2 przygotowanego metodą zol-żel, nośników modyfikowanych różnymi metalami (V, Fe, Sn, Z, czy metalami szlachetnymi), nośników TiO_2 o zróżnicowanym składzie fazowym (różna zawartość procentowa anatazu i rutylu) oraz zeolitów modyfikowanych tytanem i ich delaminowanych form. Tak szeroki dobór katalizatorów pozwolił na prześledzenie szeregu aspektów mechanistycznych badanego procesu utleniania siarczków organicznych. Badania wykazały, iż:

- a. Dotowanie TiO_2 wanadem prowadzi dla mniejszych jego ilości do osadzania głównie monomerycznych kationów V^{4+} wbudowanych w sieć nośnika, podczas gdy wzrost zawartości V daje w wyniku agregację V_2O_5 na powierzchni nośnika. Dodatek V do P25 prowadził do obniżenia temperatury przejścia fazowego, co przy zastosowanej temperaturze kalcynacji 550°C skutkowało obniżeniem zawartości fazy anatazowej z 87,5 % (P25) do ok. 44 % (katalizatory P25V). *Czy zatem nie byłoby ciekawe przebadanie (w przyszłości) właściwości katalizatorów z serii P25V kalcynowanych przy różnych temperaturach i przy różnym czasie kalcynacji? Mogłoby to pozwolić na opracowanie metodyki otrzymywania optymalnego składu fazowego.*
 - b. Badania przeprowadzone dla serii P25V wskazują jednoznacznie na pozytywny wpływ zmiany składu fazowego (stosunek anatazu do rutylu) na aktywność w procesie utleniania siarczków organicznych. Badania wykazały ponadto, iż forma V_2O_5 była nieaktywna w przeciwieństwie do V^{4+} . Należy dodatkowo zaznaczyć, iż istotny wpływ na właściwości końcowego materiału miała metoda preparatyki. W przypadku TiO_2 otrzymywanego metodą zol-żel nie zaobserwowano istotnych zmian w składzie fazowym TiO_2 . Otrzymano natomiast większe agregaty V_2O_5 , co negatywnie wpłynęło na aktywność katalityczną i fotokatalityczną takiej serii próbek w porównaniu do tych otrzymanych przez impregnację P25.
- Istotną rolę składu fazowego (stosunek procentowy anatazu i rutylu) Autorka potwierdziła dodatkowo analizując badania katalizatorów o zmiennym składzie anatazu (od 0 do 100%). Zgodnie z tymi badaniami największą aktywnością

charakteryzowały się katalizatory o zawartości anatazu 87-88,5% i rutyłu od 13-11,3%. *I tutaj mam pytanie do Autorki: na str 133, Tabela 16 i na rys. 38 (str 133) aktywność po 4 godzinach układu się w szereg: TA88,5 > TA58 > P25 (87) > TA0 > TA100, przy czym liczby towarzyszące symbolom oznaczają zawartość anatazu. Jak można wyjaśnić większą aktywność dla katalizatora TA58 w porównaniu do P25, który ma skład fazowy zbliżony do TA88?*

- Interesujące są również badania katalizatorów na bazie zeolitu modyfikowanego Ti oraz ich form hierarchicznych uzyskanych przez delaminację. Porównanie obu tych serii katalizatorów pozwoliło na rozważenie dodatkowego elementu mechanizmu powiązanego z dyfuzją w porach katalizatorów.
- Badanie elementów mechanizmu reakcji utleniania zaliczam do szczególnie ważnych partii pracy. Zastosowana metoda wygaszania poszczególnych rodników, w szczególności O_2^- i $HO\cdot$, poprzez dodatek metanolu, tert-butanolu lub EDTA, pozwoliły na ustalenie, iż proces konwersji siarczku difenyłu w znacznym stopniu uzależniony jest od obecności rodników hydroksylowych. Niemniej jednak brak tych ostatnich nie skutkuje całkowitym zablokowaniem procesu utleniania, co wskazuje dodatkowo na pewien udział rodników ponadtlenkowych w tym procesie. Analizowano ponadto reakcję utleniania sulfotlenku do sulfonu difenyłu, gdyż Autorka założyła, iż reakcja utleniania siarczku difenyłu ma charakter następczy. Wyniki w tym przypadku nie dały jednak jednoznacznej odpowiedzi, wskazując na, prawdopodobnie, bardziej złożony charakter procesu utleniania.

Rozdział V (**Podsumowanie i Wnioski**) zawiera zestawienie otrzymanych wyników i podkreśla osiągnięcia pracy, z których za najważniejsze uważam badania nad elementami mechanizmu reakcji.

UWAGI O CHARAKTERZE DYSKUSYJNYM

Analiza rozdziału IV (Wyniki i Dyskusja) oraz rozdziału V (Podsumowanie w Wnioski) nasunęła mi dodatkowe uwagi i pytania:

1. Str 157, rys. 49: Jaki jest błąd oznaczenia stopnia konwersji dla katalizatorów TA100 i TA100+metanol, oraz P25 i P25+metanol? Czy różnice na rys. 49 można uznać za znaczące?
2. Str 160, Tabela 18: przyjmuje się na ogół, iż błąd określenia powierzchni właściwej metodą BET wynosi $\pm 5\%$. Zatem spadek powierzchni właściwej z 400 do 380 m^2/g jest w granicach błędu.
3. Porównanie Tabeli 17 z Tabelą 19: Jaki jest błąd oznaczenia Si i Ti? Dla Ti widoczne są wyraźne zmiany zawartości dla próbek z serii 12.5 (TFER Si/Ti 12.5 i Ti-ITQ 6 Si/Ti 12.5) oraz serii oznaczonej cyfrą "50". Brak natomiast takich zmian dla serii oznaczonej z nr "25" i "100". Zmienia się natomiast zawartość procentowa Si. Czy zastosowana procedura delaminacji może prowadzić do zmiany zawartości Si?

4. Trochę zabrakło mi porównania wszystkich badanych katalizatorów na jednym wykresie, co pozwoliłoby na wybranie najlepszego katalizatora w procesach odpowiednio katalitycznych i fotokatalitycznych. Ze względu na bardzo dużą ilość danych może interesujące byłoby porównanie najlepszych katalizatorów z każdej serii?

Przedstawione uwagi krytyczne i pytania mają charakter polemiczny i nie podważają mojej pozytywnej oceny o rozprawie Pani Marceliny Radko.

DOROBEK NAUKOWY

Dorobek publikacyjny Pani mgr Marceliny Radko obejmuje 5 publikacji w znaczących czasopismach międzynarodowych z wysokim IF. Publikacje z nr 1, 4 i 5 są ściśle związane z tematyką pracy doktorskiej. Wyniki pracy były również prezentowane na licznych konferencjach.

Podsumowując: praca zawiera wartościowy materiał doświadczalny i wnosi nowe informacje do badań nad katalizatorami do utleniania siarczków organicznych.

OCENA KOŃCOWA

Przedstawiona do oceny praca Pani Marceliny Radko pt. **Katalityczne utlenianie organicznych siarczków z użyciem H_2O_2 jako utleniacza**” stanowi oryginalny dorobek naukowy Doktorantki. Tematyka badań jest istotna z punktu widzenia otrzymywania nowych, ulepszonych katalizatorów do utleniania siarczków organicznych metodami katalitycznymi i fotokatalitycznymi. Praca zawiera istotny pod względem naukowym materiał, prace doświadczalne zostały dobrze zaplanowane i poprawnie opracowane.

Przedstawiona do oceny praca potwierdza możliwości prowadzenia przez mgr Marcelinę Radko dalszych samodzielnych badań naukowych. Stwierdzam zatem, iż rozprawa doktorska mgr Marceliny Radko 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). Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie Pani Marceliny Radko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Prof. dr hab. Teresa Grzybek