



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

dr hab. Anna Śrębowata, prof. IChF
Instytut Chemii Fizycznej PAN
ul. Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa
e-mail: asrebowata@ichf.edu.pl
tel. +(48 22) 343 3320

31 maja 2020

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr **Marceliny Radko** zatytułowanej:

„Katalityczne utlenianie organicznych siarczków z użyciem H_2O_2 jako utleniacza”

wykonanej w Zespole Chemicznych Technologii Środowiskowych,

w Zakładzie Technologii Chemicznej

Wydziału Chemii

Uniwersytetu Jagiellońskiego

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

Rozwój cywilizacji, postępująca urbanizacja oraz towarzyszący im rozwój przemysłu powodują, że do powietrza, wód i gleb trafia coraz więcej zanieczyszczeń. Dlatego też, w ostatnich latach, priorytetem zarówno prac badawczych, jak i rozwojowych stało się poszukiwanie nowych i udoskonalanie istniejących technologii przemysłowych, w celu opracowania i wdrożenia efektywnych, niskoemisyjnych, a jednocześnie, z ekonomicznego punktu widzenia, opłacalnych procesów technologicznych. Pracom tym przyświeca jeden nadrzędny cel – zapewnienie zrównoważonego rozwoju na świecie. Niebagatelną rolę w realizacji tego trudnego wyzwania odgrywają procesy katalityczne, fotokatalityczne i biokatalityczne, w tym procesy katalitycznego i fotokatalitycznego utleniania.

Tak więc, tematyka rozprawy doktorskiej pt. „Katalityczne utlenianie organicznych siarczków z użyciem H_2O_2 jako utleniacza” została określona niezwykle trafnie i mieści się w głównym nurcie badań nad opracowaniem wydajnych katalizatorów i fotokatalizatorów dla procesu utleniania siarczków organicznych, w kierunku tworzenia aktywnych chemicznie i biologicznie związków jakimi są sulfotlenki i sulfony.

Przedłożona do recenzji rozprawa, licząca 225 stron, podzielona jest na 9 głównych części oznaczonych cyframi rzymskimi, które zawierają rozdziały i podrozdziały o zróżnicowanej wielkości, przy czym ostatnie cztery stanowią spisy: literatury (VI), rysunków (VII) i tabel (VIII) oraz wykaz dorobku naukowego Doktorantki (IX). Praca zilustrowana jest 67 rysunkami oraz 20 tabelami i zawiera wszystkie elementy właściwe dla rozprawy doktorskiej. Imponujący jest także spis odnośników literaturowych. Bibliografia liczy 205 pozycji literaturowych, opublikowanych w latach 1960 - 2019.

Rozprawę rozpoczyna krótki wykaz większości używanych w pracy skrótów i akronimów oraz osobny wykaz symboli stosowanych w pracy. Część literaturową rozprawy poprzedza, liczące prawie 5 stron, Wprowadzenie, które bardzo trafnie określa motywację Doktorantki do podjęcia tematu pracy, a także wyraźnie podkreśla znaczenie ogólnie pojętej katalizy dla zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska naturalnego. Nie bardzo jednak rozumiem jakie intencje kierowały Autorką, aby w tym miejscu zwrócić szczególną uwagę na reakcje DeNO_x, skoro myślą przewodnią pracy doktorskiej jest utlenianie organicznych siarczków.

Część pracy zatytułowana „Przegląd literaturowy” obejmuje 6 rozdziałów i stanowi istne kompendium wiedzy kolejno na temat katalizy heterogenicznej i fotokatalizy, tlenku tytanu (IV) oraz utleniania organicznych siarczków. Na szczególne wyróżnienie zasługuje rozdział, poświęcony sposobom otrzymywania, strukturze, właściwościom i zastosowaniu i aktywności TiO₂ w katalizie i fotokatalizie.

Wstępem, do niewątpliwie najcenniejszej części rozprawy doktorskiej, zawierającej metodykę badań oraz ich wyniki wraz z dyskusją, podsumowaniem i wnioskami z badań, jest rozdział II – „Cel pracy”, w którym Doktorantka bardzo jasno sprecyzowała zasadnicze cele oraz wypunktowała etapy pracy, które pozwoliły na ich osiągnięcie.

W kolejnych rozdziałach i podrozdziałach zawarte zostały szczegółowe informacje dotyczące syntezy nowych materiałów opartych na tlenku tytanu (IV), a modyfikowanych jonami różnych metali, dwóch materiałów zeolitowych zawierających w swojej strukturze tytan, a także modyfikacji tlenku tytanu prowadzącej do uzyskania materiałów o różnym składzie fazowym anataz/rutyl. O dojrzałości naukowej Doktorantki świadczy także niezwykle trafny dobór metod i technik pomiarowych użytych zarówno do wnikliwej charakterystyki, jak i określenia właściwości katalitycznych badanych materiałów.

Niewątpliwie najwięcej miejsca w pracy Autorka poświęciła wynikom badań i ich dyskusji. W sposób niezwykle systematyczny i drobiazgowy, Pani mgr Marcelina Radko

przedstawia, analizuje i interpretuje wyniki kompleksowych badań fizykochemicznych, katalitycznych i fotokatalitycznych kolejno dla:

- tlenku tytanu (IV) domieszkowanego śladowymi ilościami wanadu, w tym analizuje także wpływ metody syntezy tych materiałów na ich aktywność katalityczną i fotokatalityczną;
- tlenku tytanu (IV) domieszkowanego metalami przejściowymi (Fe, Sn i Zn) oraz metalami szlachetnymi (Au, Pt, Rh i Pd),
- TiO_2 o różnym składzie fazowym anataz/rutyl,
- materiałów zeolitowych zawierających w swojej strukturze Ti, oraz analizuje wpływ dealuminacji tych materiałów na ich aktywność katalityczną i fotokatalityczną.

Każdy z rozdziałów zawiera wyczerpujące dane dotyczące charakterystyki materiałów oraz ich aktywności (wyrażonej jako konwersja substratu) i selektywności do pożądaných produktów (sulfonów i sulfonotlenków odpowiednio difenyłu i dimetylu). Na zakończenie każdego z rozdziałów znajduje się także krótkie podsumowanie wyników badań w nim zawartych.

Bardzo istotnym punktem pracy były badania nad rozpoznaniem mechanizmu fotokatalitycznego utleniania siarczków organicznych w obecności próbek TiO_2 o różnym składzie fazowym anataz/rutyl, z wykorzystaniem metanolu, tert-butanolu i roztworu EDTA jako wygaszaczy rodników hydroksylowych i anionorodników ponadtlenkowych (rozdział 5).

Oceniając ten rozdział pracy, na najwyższe uznanie zasługuje niezwykle drobiazgowo i precyzyjna analiza uzyskanych wyników, co zaowocowało sformułowaniem bardzo ważnych wniosków dotyczących wpływu różnych czynników na przebieg reakcji.

Chociaż na zakończenie każdego z rozdziałów, oznaczonych cyframi arabskimi, znajduje się podsumowanie i wnioski z wykonanych badań, to dodatkowo w końcowej części rozprawy Autorka zamieściła rozdział „Podsumowanie i wnioski” z przeprowadzonych prac, w którym zamieszczone zostały najważniejsze obserwacje i wnioski z przeprowadzonych badań.

Na podkreślenie zasługują następujące cechy, charakteryzujące część pracy dotyczącą badań własnych:

- dobór metod syntezy i 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 w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym.

Przedstawiona do recenzji praca zawiera bardzo dużo wyników, które pozwoliły na wyciągnięcie wniosków, wnoszących istotne, nowe elementy do wiedzy o wpływie właściwości fizykochemicznych materiałów na ich aktywność katalityczną i fotokatalityczną w reakcjach utleniania wybranych (modelowych) siarczków organicznych z wykorzystaniem H_2O_2 jako utleniacza. Opracowano także optymalne warunki procesu oraz wnikliwie przeanalizowano zarówno dynamikę konwersji substratów, jak i mechanizm procesu utleniania siarczku dimetylu i siarczku difenyłu w obecności środków wygaszających poszczególne rodniki.

Redakcja pracy jest staranna i nie wzbudza istotnych zastrzeżeń. Układ pracy jest przejrzysty – czyta się ją z niezwykłą przyjemnością. Jednak, jak w każdym dużym opracowaniu, tak i tu znaleźć można drobne błędy interpunkcyjne i literowe, których odnotowanie jest obowiązkiem recenzenta, lecz w najmniejszym stopniu nie pomniejszają one wysokiej wartości rozprawy. I tak np.: na str. 22 w wyrazie „umożliwiający” brakuje „i”, a na str. 113 w wyrazie „nośnika” brakuje „k”. Na stronie 95 porównanie przedstawionych wyników badań pokazuje istotny wpływ wprowadzonych dodatków metalu (w domyśle wanadu), a nie „metali” jak napisała Autorka. W podrozdziale 3.2., na str. 114, zdanie rozpoczynające się od „Ten bardzo interesujący efekt...” zostało, zdaniem recenzenta, pozbawione kluczowego wyrazu. Zawarte w rozprawie rysunki są bardzo estetyczne, choć w pewnych przypadkach mogłyby być nieco wyraźniejsze, aby dyskutowane w rozprawie zmiany były lepiej zauważalne, jak to ma miejsce np. na Rysunku 4 gdzie szare punkty obrazujące atomy tytanu są niewidoczne dla oka recenzenta.

Dodatkowo, w rozdziale 1.7 części zatytułowanej „Wyniki i ich dyskusja”, Doktorantka sprawdzała między innymi, czy wymyte w czasie reakcji formy wanadu obecne w mieszaninie reakcyjnej mają zdolność utleniającą substrat. Pomysł sam w sobie był bardzo dobry, ale, przy założeniu około 10% ubytku wanadu z katalizatorów, które wyjściowo zawierają bardzo małe napełnienie tym metalem (0,072 % wag. dla katalizatora oznaczonego P25V0.1 i 0,222 % wag. dla katalizatora oznaczonego jako P25V0.18) zawartość wanadu w mieszaninie poreakcyjnej wydaje się być zbyt znikoma, aby mogła wykazywać aktywność katalityczną zauważalną dla Badaczki. Z kolei, analizując przedstawione na Rysunku 32 wyniki zmiany konwersji w czasie katalitycznego utleniania siarczku difenyłu przez H_2O_2 w obecności próbek domieszkowanych Fe, Au, Sn i Zn, odnosi się wrażenie, że katalityczna

konwersja substratu rośnie tylko w czasie pierwszej godziny trwania procesu, a przez kolejne 3 godziny utrzymuje się na tym samym poziomie. Choć przedstawiona w rozprawie argumentacja bardzo małej efektywności układów domieszkowanych Fe, Au, Sn i Zn, w pełni mnie przekonuje, to zastanawiam się, czy próbowano np. dodać, po pierwszej godzinie trwania reakcji, dodatkowej porcji H_2O_2 , aby wykluczyć jego niedobór w mieszaninie reakcyjnej? A także, czy analizowano katalizatory po reakcji pod kątem tworzenia się na ich powierzchni depozytów blokujących centra aktywne katalizatorów, które mogłyby być przyczyną dezaktywacji tych układów już po pierwszej godzinie trwania procesu?

Wymienione powyżej zapytania i sugestie wynikają raczej z ciekawości recenzenta i nie mają żadnego wpływu na ogólnie bardzo wysoką ocenę pracy.

Tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna, i to w wymiarze ogólnoswiatowym. Bez wątpienia praca doktorska Pani mgr Marceliny Radko wnosi wiele nowych elementów do wiedzy o efektywnym katalitycznym i fotokatalitycznym utlenianiu siarczków organicznych. Doktorantka wykazała się dużą umiejętnością prowadzenia złożonych badań i wykorzystania w nich trudnych metod instrumentalnych, co w efekcie pozwoliło na uzyskanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji, a także ważnych uogólnień.

Interpretacja wyników i ich dyskusja jest na bardzo wysokim poziomie naukowym. Nie mam żadnych wątpiwości, że Doktorantka posiadała umiejętności krytycznej analizy literatury, prowadzenia badań i interpretacji ich wyników.

Reasumując, stwierdzam, że Pani mgr Marcelina Radko przedstawiła 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 2016 r., poz 882 i 1311 oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz.1669). Dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoką wartość przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej, obszerny zakres prac, dużą wnikliwość i rzetelność Doktorantki w prowadzeniu pracy naukowej, a także bogaty dorobek naukowy Pani mgr Marceliny Radko wnioskuję o wyróżnienie pracy.

Z poważaniem
Anna Szybowatek