



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

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



Łódź, dnia 25 sierpnia 2017 r.

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr Anny Rokicińskiej pt.: „Wspomagane hydrożelami  
podpórkowanie montmorylonitu nanocząstkami  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do katalitycznego dopalania  
toluenu”**

Jednym z bardziej istotnych zagrożeń dla środowiska przyrodniczego oraz zdrowia człowieka związanych z szybkim rozwojem cywilizacyjnym jest wzrost ilości zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery. Wśród nich ważną grupę stanowią lotne związki organiczne charakteryzujące się wysoką prężnością pary, niską rozpuszczalnością w wodzie, a przede wszystkim wysoką toksycznością. Ponadto nie można zapomnieć o ich roli w tworzeniu się ozonu troposferycznego i smogu fotochemicznego. Biorąc pod uwagę szkodliwość uwalniania lotnych związków organicznych do środowiska podejmowane są próby opracowania efektywnych metod redukcji ich emisji. Jedną z bardziej skutecznych metod eliminacji lotnych związków organicznych polega na ich utlenianiu w obecności odpowiednio dobranego katalizatora heterogenicznego. Zarówno obecność katalizatora jak i kontrola warunków prowadzenia reakcji powinna zagwarantować wysoką skuteczność konwersji zanieczyszczeń oraz znacząco ograniczyć emisję szkodliwych produktów ubocznych tworzących się w omawianym procesie.

Wyniki dotychczas przeprowadzonych badań wykazały, że jednymi z najbardziej aktywnych katalizatorów utleniania lotnych związków organicznych są układy zawierające

metale szlachetne. Niestety ich przygotowanie jest zazwyczaj związane z wysokimi kosztami. Alternatywą dla układów opartych na metalach szlachetnych mogą być katalizatory zawierające tlenki metali przejściowych. W celu poprawy ich stabilności termicznej oraz zwiększenia dyspersji fazy aktywnej stosuje się odpowiednio dobrane nośniki. Jako atrakcyjną alternatywę do wcześniej opracowanych układów Pani mgr Anna Rokicińska w swojej pracy doktorskiej zaproponowała zastosowanie do całkowitego utleniania lotnych związków organicznych katalizatorów zawierających nanocząstki  $\text{Co}_3\text{O}_4$  rozproszone w matrycy częściowo eksfoliowanego glinokrzemianu warstwowego (montmorylonitu). Ich aktywność określiła na podstawie testów przeprowadzonych z udziałem toluenu jako związku modelowego.

Rozprawa doktorska Pani mgr Anny Rokicińskiej jest napisana w języku polskim i składa się z rozdziałów zawierających streszczenie, część literaturową, część doświadczalną, wnioski końcowe, bibliografię oraz spis dorobku naukowego Doktorantki.

W części literaturowej Autorka zawarła informacje na temat budowy, właściwości oraz zastosowania glinokrzemianów warstwowych, a także omówiła kompozyty oparte na polimerach hydrożelowych. Przedstawiła również wiadomości dotyczące lotnych związków organicznych oraz metod ich eliminacji. W szczególności skupiła się na opisanu procesu ich katalitycznego utlenienia oraz omówieniu rodzaju katalizatorów stosowanych do tej pory przez innych badaczy.

W części doświadczalnej Pani mgr Anna Rokicińska opisała metody syntezy katalizatorów oraz przedstawiła wyniki badań dotyczących właściwości fizykochemicznych i katalitycznych wytworzonych materiałów. W ramach badań wstępnych Doktorantka przygotowała serię układów modelowych zawierających cząstki  $\text{Co}_3\text{O}_4$  osadzone na zeolicie  $\beta$  o ściśle zdefiniowanej strukturze, porowatości oraz innych właściwościach powierzchniowych. Dzięki temu określiła cechy, które powinien posiadać optymalny katalizator wykazujący wysoką aktywność i selektywność w procesie utleniania toluenu.

Zasadnicza część pracy została poświęcona opracowaniu nowej metody otrzymywania układów porowatych przygotowanych na bazie bentonitu zawierającego warstwowo montmorylonit jako podłoże, które modyfikowane było w pierwszej kolejności przez wprowadzenie poli(kwasu akrylowego), co prowadziło do uformowania kompozytu glinokrzemianowo-hydrożelowego. W odróżnieniu od opisywanych w literaturze układów kompozytowych, w tym przypadku Pani mgr Anna Rokicińska otrzymała materiał zawierający relatywnie dużą ilość części mineralnej (w założeniu około 50 % mas.). Wspomnianą syntezę przeprowadzono na drodze polimeryzacji rodnikowej.

Tak przygotowany kompozyt poddano modyfikacji na drodze adsorpcji jonów  $\text{Co}^{2+}$  z wodnego roztworu azotanu kobaltu (II). Proces prowadzono w kontrolowanych warunkach pH. Ponadto w końcowym etapie pracy Doktorantka podjęła próbę wprowadzenia dodatkowego promotora (glin, mangan, cer) na drodze równoległej adsorpcji z roztworu zawierającego zarówno jony  $\text{Co}^{2+}$  jak i  $\text{Me}^{2+/3+}$  (gdzie Me = Al, Mn, Ce).

Właściwości fizykochemiczne wytworzonych materiałów zostały scharakteryzowane przy użyciu takich metod jak: niskotemperaturowa sorpcja azotu, dyfraktometria proszkowa, fluorescencja rentgenowska, analiza termogravimetryczna, spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia Uv-vis-DR, spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim, transmisyjna mikroskopia elektronowa oraz temperaturowo programowana redukcja.

Uzyskane wyniki wykazały, że optymalny czas wstępnego kontaktu roztworu kwasu akrylowego z montmorylonitem to 6 godzin. Największą efektywność adsorpcji jonów kobaltowych odnotowano w zakresie wyższych wartości pH (przy czym należy zauważyć, że osiągnięcie poziomu pH = 9 skutkowało wytrącaniem fazy wodorotlenkowej). Materiały przygotowane w oparciu o proces kontrolowanej adsorpcji różniły się od zsyntezowanych metodą strącania. Pierwsza ze wspomnianych metod (dzięki oddziaływaniu jonów  $\text{Co}^{2+}$  ze zdysocjowanymi grupami karboksylowymi obecnymi w łańcuchach polimerowych prekursora) umożliwiała uzyskanie większego stopnia dyspersji fazy aktywnej. Oczywiście wpływało to pozytywnie na aktywność tak przygotowanych katalizatorów w badanej reakcji.

Oprócz optymalizacji poziomu pH oraz objętości i stężenia roztworu azotanu kobaltu (II) wykorzystywanego podczas syntezy Doktorantka określiła również wpływ rodzaju czynnika kontrolującego odczyn roztworu. Okazało się jednak, że zastąpienie roztworów wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu amoniakiem prowadziło do obniżenia aktywności katalitycznej zsyntezowanych katalizatorów.

Wykonane przez Panią mgr Annę Rokicińską badania pozwoliły zaobserwować, że wprowadzenie do układu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /montmorylonit dodatkowego promotora może przynieść pozytywny efekt w odniesieniu do aktywności katalizatora w procesie utleniania toluenu. Zjawisko takie Doktorantka odnotowała po wprowadzeniu jonów manganu. Z drugiej strony dotowanie wspomnianego układu przy użyciu jonów glinu lub ceru nie dało tak obiecujących wyników. Dodatek ceru zmniejszał wydajność adsorpcji tlenku kobaltu, a obecność glinu pomimo zwiększenia powierzchni syntezowanych materiałów obniżała podatność na redukcję fazy kobaltowej niezbędną do zachowania wysokiej aktywności katalitycznej.

Rozprawa doktorska Pani mgr Anny Rokicińskiej została przygotowana bardzo starannie. Tabele i wykresy poza nielicznymi wyjątkami są czytelne i estetyczne. Przedstawiony materiał badawczy jest bogaty, a praca napisana poprawnym językiem. Wyniki badań zostały zaprezentowane w uporządkowany sposób, co ułatwia ich śledzenie przez czytelnika. Doktorantka poparła ich dyskusję licznymi odnośnikami literaturowymi (363 pozycje).

W rozdziale 1.3.6 na str. 55-57 Pani mgr Anna Rokicińska zamieściła tabelę prezentującą liczne przykłady literaturowe dotyczące zastosowania katalizatorów w reakcji całkowitego utlenienia toluenu. Brakuje jednak ich porównania w tekście.

Na str. 74 przedstawiono widma uzyskane przy użyciu spektroskopii w podczerwieni zarejestrowane dla zeolitów HAIBEA i SiBEA przed i po modyfikacji kobaltem. Zastanawiam się czemu odpowiada pasmo widoczne w zakresie pomiędzy  $1475-1500\text{ cm}^{-1}$ , które nie zostało omówione w tekście?

Na str. 76 Doktorantka powiązała wyższą selektywność zeolitu HAIBEA w kierunku tworzenia tlenku węgla z obecnością żelaza, które według niej mogło występować jako zanieczyszczenie tego materiału. Czy Autorka podjęła próbę samodzielnego oznaczenia ilości żelaza we wspomnianym zeolicie, czy bazowała na odnośnikach literaturowych?

Na str. 81 Pani mgr Anna Rokicińska omawia wyniki badań wykonanych techniką spektroskopii Uv-Vis-DR uzyskane dla modyfikowanego kobaltem zeolitu SiBEA. Przypisuje ona obecność pasma absorpcyjnego z maksimum przy długości fali równej około 305 nm przeniesieniu ładunku pomiędzy tlenem i kobaltem w koordynacji pseudo-tetraedrycznej lub oktaedrycznej. Jednakże pasmo w tym zakresie (choć z o wiele mniejszą intensywnością) występuje również w przypadku niemodyfikowanego zeolitu (rys. 21)?

W rozdziale 4.4.2 na str. 93 Doktorantka opisuje proces optymalizacji syntezy kompozytu złożonego z montmorylonitu i kwasu akrylowego. Zauważa, że już po 1 godzinie kontaktu pomiędzy tymi substancjami na widmie uzyskanym z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni można zaobserwować nowe pasmo przy liczbie falowej około  $1715\text{ cm}^{-1}$ , które odpowiada drganiom rozciągającym  $\text{C}=\text{O}$  w niezdysocjowanych grupach karboksylowych. Niestety patrząc na wspomniane widmo (rys. 31) ciężko jest zauważyć zmiany w tym zakresie dla próbek syntezowanych w czasie krótszym niż 6 godzin.

Na str. 154. Pani mgr Anna Rokicińska przedstawia procedurę dotowania dwóch serii układów  $\text{Ce}_3\text{O}_4/\text{montmorylonit}$  przy użyciu soli glinu, manganu i ceru. Omyłkowo jednak dwukrotnie pojawia się opis dotyczący tylko jednego sposobu zmiany stężenia wprowadzanych jonów metali względem kobaltu.

Ponadto analizując przedstawione w pracy dyfraktogramy należy zauważyć, że oznaczenie refleksów widocznych na rysunkach znacznie ułatwiłoby ich interpretację. Szczególnie, że w opisie wyników często znajdują się odwołania do wcześniejszych rozdziałów pracy (np. rys. 64 na str. 136, czy rys. 73 na str. 147).

Oceniając pracę doktorską Pani mgr Anny Rokicińskiej należy podkreślić, że potrafi Ona zaplanować eksperymenty i w rzeczowy sposób omówić uzyskane wyniki. Praca doktorska dotyczy aktualnej tematyki badawczej i w istotny sposób wzbogaca wiedzę w zakresie opracowania nowych metod syntezy materiałów kompozytowych, które mogą znaleźć zastosowanie jako katalizatory całkowitego utlenienia lotnych związków organicznych. Zaprezentowane wyniki zostały opublikowane w wysoko punktowanych czasopismach naukowych – np. Applied Catalysis B, którego współczynnik wpływu wynosi obecnie ponad 9.

Zawarte w recenzji uwagi nie wpływają na końcową wysoką ocenę pracy. Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Anny Rokicińskiej 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 mgr Anny Rokicińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę szeroki zakres metod badawczych zastosowanych podczas wykonywania pracy, a przede wszystkim jej efekt końcowy, związany z opracowaniem konkurencyjnej metody syntezy katalizatorów zawierających nanocząstki tlenku kobaltu rozproszone w matrycy częściowo eksfoliowanego glinokrzemianu warstwowego, wnoszę o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej.

Grenes Jacek