

prof. dr hab. inż. Janusz Trawczyński  
Politechnika Wrocławska  
Wydziałowy Zakład Chemii i Technologii Paliw  
ul. Gdańska 7/9  
50-344 Wrocław

Wrocław 04.09.2014.

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Piotra Woszczyńskiego zatytułowanej: „Metoda wyznaczania gęstości energii powierzchniowej katalizatorów techniką odwróconej chromatografii gazowej”, wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod opieką prof. dr hab. Ludwika Komorowskiego.

Rozprawa doktorska pana mgr Piotra Woszczyńskiego liczy łącznie 127 stron i posiada dosyć typowy układ. Na początku, Autor zamieścił streszczenie oraz zestawienie stosowanych skrótów i symboli a następnie, po krótkim wprowadzeniu przedstawił cel pracy i jej uzasadnienie. W dalszej kolejności, w pięciu rozdziałach zawarte są informacje związane z tematem pracy, niezbędne do zrozumienia poruszanych w niej zagadnień. Część eksperymentalna zawiera opis stosowanych materiałów, aparatury oraz procedur badawczo-obliczeniowych. W tej części zawarte są również wyniki pomiarów wykonanych opracowaną przez Autora metodą wraz z ich dyskusją. Końcowa część pracy to wnioski i zestawienie cytowanej literatury. Charakterystykę badanych materiałów oraz opis procedur badawczych w języku R załączono do pracy w formie dwóch dodatków.

Oddziaływania molekuł reagenta/adsorbentu z powierzchnią katalizatora/adsorbentu leżą o podstaw zjawisk katalizy heterogennej i adsorpcji. Poznanie ich natury i mechanizmu wymaga precyzyjnego i wszechstronnego scharakteryzowania powierzchni ciała stałego. Opracowano dotychczas szereg metod umożliwiających badanie tych właściwości, ujawniają one różne cechy powierzchni, posiadają rozmaite zalety jak i ograniczenia. Nadal jednak poszukuje się metod i narzędzi umożliwiających analizowanie budowy powierzchni adsorbentów i katalizatorów oraz jej oddziaływań z cząsteczkami reagentów. Biorąc pod uwagę powyższe przesłanki, wybór tematu pracy pana mgr Piotra Woszczyńskiego uważam za trafny, aktualny i uzasadniony. Nasuwa mi się jednak uwaga, że wynikające z tytułu rozprawy ograniczenie metody tylko do katalizatorów jest nieuzasadnione. Zjawiska, którymi Doktorant zajmuje się w swoich badaniach, towarzyszą również procesowi adsorpcji. Może więc bardziej zasadnym byłoby mówić o wyznaczaniu gęstości energii na powierzchni ciał stałych?

Celem pracy było „opracowanie prostej, szybkiej i taniej metody pomiarowej pozwalającej na ocenę struktury powierzchni katalizatorów i zmian, jakie zachodzą na ich powierzchni pod wpływem różnych czynników”. Wydaje mi się, że wyartykułowanie celu pracy na samym jej początku jest przedwczesne. Bardziej zrozumiałym i logicznym jest jego sformułowanie po analizie istniejącego stanu wiedzy dotyczącej zagadnień będących przedmiotem pracy. Ponadto uważam, że określenie „ocena struktury powierzchni” jest niejednoznaczne, gdyż nie precyzuje cechy powierzchni będącej przedmiotem badań.

Pomimo tych zastrzeżeń uważam, że cel i zakres pracy przedstawione na str. 3 sformułowane są wystarczająco szczegółowo, umożliwiając śledzenie wysiłków Autora na drodze do jego osiągnięcia.

Licząca 35 stron część pracy, którą można określić mianem teoretycznej, oparta jest na analizie prawie 90 publikacji i zawiera najważniejsze informacje dotyczące Odwróconej Chromatografii Gazowej, niektórych oddziaływań na granicy faz, metod wyznaczania funkcji gęstości energii oraz przykłady widm energii powierzchni różnych adsorbentów wraz z ich interpretacją. W moim odczuciu, Autor zbyt mało uwagi poświęcił analizie oddziaływań na granicy faz: ciało stałe - gaz, opisowi równowag tam występujących, np. teorii potencjałowej. Uważam, że informacje te mogą być przydatne dla zrozumienia wyników niektórych pomiarów opisanych w części doświadczalnej. W części literaturowej brakuje również wg mnie, krytycznej analizy metod badania stanu powierzchni ciała stałego, przynajmniej metod tam opisanych. Niezależnie od tych zastrzeżeń uważam, że w tej części rozprawy bazującej na dyskusji aktualnej literatury źródłowej, Autor w syntetycznej formie zebrał i usystematyzował informacje niezbędne do rozumienia dalszej części pracy. Uznaję, że część literaturowa rozprawy jest dobrym wprowadzeniem do badań opisanych w kolejnych rozdziałach

Fragmencie rozprawy, który można nazwać częścią eksperymentalną składa się z dwóch zasadniczych działów. Pierwszy z nich zawiera opis metody opracowanej przez Doktoranta, w drugim przedstawiono rezultaty pomiarów wykonanych przy jej użyciu. Przedstawiając poszczególne elementy opracowanej procedury, Doktorant wiele uwagi poświęcił zagadnieniom związanym z matematyczną obróbką danych i walidacją proponowanej metody, co ze względu na cel pracy jest godne podkreślenia. Dodam, że opis stosowanych metod i procedur jest staranny i obszerny. W związku z tym fragmentem pracy proszę Doktoranta o wyjaśnienie, jak na wynik pomiaru będzie wpływać to, że wysokiej temperaturze izotermy końcowej, adsorbat może ulegać rozkładowi? Ponadto chciałbym zauważyć, że zwykle do rozplątywania widm używa się funkcji złożonej: 70% udziału rozkładu Gaussa i 30% udziału rozkładu Lorentza – czym więc Doktorant uzasadnia użycie do tego celu funkcji będącej sumą funkcji Gaussa?

Korzystając z opracowanej metody wyznaczania izotermy adsorpcji, Autor określił powierzchnię właściwą materiału wzorcowego – krzemionki – uzyskując z dobrą dokładnością wartość podaną przez producenta.

W kolejnych etapach pracy Doktorant określił wpływ sposobu kalibracji oraz temperatury pomiaru izotermy adsorpcji na kształt widma gęstości energii wybranych molekuł sond na zeolicie typu ZSM-5. Żałuję, że dyskusja rezultatów odpowiednich pomiarów jest miejscami bardzo lapidarna. Wyniki zawarte w tej części pracy mogą stanowić podstawę do rozważań na temat oddziaływań pomiędzy centrami na powierzchni krystalicznego glinokrzemianu a molekułami adsorbentu. Z drugiej jednak strony należy pamiętać, że celem pracy było opracowanie metody a nie szczegółowe badania oddziaływań adsorbat-adsorbent.

Na podstawie rezultatów pięciokrotnie powtarzanych pomiarów widm energii adsorpcji różnych adsorbatów na zeolicie ZSM-5 Autor wykazał, że zmiany masy adsorbentu o

rzęd wielkości, niemal dwukrotny wzrost długości kolumny czy niewielkie różnice objętościowej szybkości przepływu gazu nośnego nie wpływają w znaczący sposób na wynik pomiaru. Ciekawym i wartym dyskusji jest stwierdzenie, że niepolarne adsorbaty zapewniają lepszą powtarzalność wyników niż ma to miejsce w przypadku adsorbatów o charakterze polarnym. Omawiane pomiary umożliwiły również uzyskanie szczegółowych informacji dotyczących procedur wygładzania i rozplątywania widm.

Opracowaną metodę badania stanu powierzchni ciał stałych, Doktorant zastosował do analizy próbek modyfikowanych klinoptylolitów oraz spineli Zn-Co. Wyniki pomiarów stanowią ostateczną weryfikację poprawności tej techniki oraz ilustrują jej możliwości badawcze. Rezultaty pomiarów na obu grupach adsorbentów umożliwiły jakościowe przypisanie poszczególnych pasm do odpowiadających im centrów, o charakterze kwasowym bądź zasadowym oraz obliczenie stężeń tych centrów. W przypadku klinoptylolitów obserwowane zmiany energii pasm i stężeń związanych z nimi centrów aktywnych, Doktorant powiązał ze zmianami właściwości powierzchni tych materiałów w wyniku chemicznej obróbki adsorbenta. Wyniki tych pomiarów uważam za ciekawe i inspirujące do dalszych badań celem wyjaśnianie poczynionych obserwacji. Moje wątpliwości budzi interpretacja wpływu działania kwasem siarkowym na klinoptylolit oraz implikacji wynikających z tego dla wartości energii i intensywności pasm energetycznych.

Pozytywnie oceniam również wyniki oznaczeń pasm energetycznych na czterech próbkach spinelu kobaltowo-cynkowego, wytworzonych różnymi metodami i różniących się kwasowo-zasadowymi właściwościami powierzchni. W tym przypadku rezultatem pomiarów, są korelacje pomiędzy stężeniem centrów aktywnych powiązanych z niektórymi pasmami energetycznymi a określonymi niezależnymi metodami właściwościami powierzchni badanych spineli, takimi jak: kwasowość całkowita, pH wyciągu wodnego czy zasadowość. W przypadku tego ostatniego parametru, Doktorant używa nieprawidłowego określenia „dekompozycja cykloheksanolu”, które oznacza nazwę metody natomiast nie informuje o tym, jaka cecha materiału jest oznaczana. Intrygującą jest obserwacja, że molekuly-sondy o tak wyraźnym charakterze kwasowym jak etanol czy izopropanol, z dobrą precyzją identyfikują centra kwasowe. W kolejnym etapie Autor zbadał wpływ adsorpcji wody oraz etanolu na badanych spinelach, na zmiany energii oraz intensywności pasm skorelowanych z właściwościami kwasowo-zasadowymi. Interpretacja uzyskanych wyników wymaga dodatkowych informacji o badanych materiałach, niemniej jednak Doktorant zaproponował wyjaśnienia poczynionych obserwacji - Jego wywody uważam za poprawne i nie zgłaszam zastrzeżeń do tej części rozprawy. Wyniki pomiarów gęstości energii i intensywności pasm energetycznych na modyfikowanych klinoptylolitach oraz spinelach Zn-Co korelują jakościowo (klinoptylolity) oraz ilościowo (spinele) z właściwościami tych materiałów co stanowi ostateczne potwierdzenie słuszności przyjętych założeń oraz poprawności zaproponowanej metody pomiarowej.

Rozprawa jest napisana rzeczowo, poprawnie zredagowana, bogato ilustrowana, układ i kompozycja są przemyślane. Autor precyzyjnie, chociaż czasami nazbyt lapidarnie prezentuje tok swoich wywodów, w jasny i logiczny sposób formułuje wnioski. Rozprawa jest zwięzła, chwilami wręcz lakoniczna. W niektórych miejscach brakuje krytycznej interpretacji rezultatów eksperymentów. Poruszając się w trudnej i skomplikowanej materii, nie ustrzegł się Autor drobnych usterek redakcyjnych i językowych, niektóre z nich zaznaczyłem na dostarczonym mi egzemplarzu pracy.

Poza wymienionym wcześniej uwagami nie wnoszę zastrzeżeń merytorycznych. Zastrzeżenia te pozostają bez istotnego wpływu na moją opinię o pracy. Jak wspominałem,

praca dotyczy trudnych i złożonych problemów a interpretacja wyników wymaga obszernej wiedzy interdyscyplinarnej, łatwo więc o nieprecyzyjne sformułowania. Moje uwagi a raczej pytania do dyskusji w żaden sposób nie rzutują na wartość pracy, którą w całości oceniam wysoko.

Rozprawa doktorska pana mgr Piotra Woszczyńskiego dotyczy ważnego zagadnienia i posiada spore znaczenie praktyczne. Doktorant wychodząc z dobrze uzasadnionych przesłanek, zaproponował, opracował i zwalidował oryginalną metodę wyznaczania gęstości energii powierzchniowej ciał stałych a następnie wykazał, że wyniki uzyskiwanych przy jej użyciu pomiarów posiadają sens fizyczny. Uważam, że opracowana metoda stanowi jeszcze jedno narzędzie badawcze, które w powiązaniu z innymi technikami, zwiększa możliwości badania stanu powierzchni, struktury miejsc aktywnych oraz ich oddziaływań z cząsteczkami adsorbentu.

Metodyka pracy, sposób interpretowania wyników, ich prezentacji i dyskusji wykazują dojrzałość naukową Autora, jego obszerną wiedzę w zakresie chromatografii gazowej, fizykochemii powierzchni ciała stałego oraz matematycznych metod obróbki danych. Niektóre rezultaty pracy zostały opublikowane w formie artykułu w Wiadomościach Chemicznych oraz jednego rozdziału w książce i były prezentowane na trzech konferencjach.

Wszystkie wymienione fakty uzasadniają moją pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej pana mgr Piotra Woszczyńskiego.

W podsumowaniu stwierdzam, że pan mgr Piotr Woszczyński przedstawił dobrą rozprawę doktorską, stanowiącą oryginalne rozwiązanie problemu badawczego. Spełnia ona wszelkie wymagania, zarówno zwyczajowe, jak i formalne, stawiane pracom doktorskim i określonym w artykule 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, nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wnoszę więc, do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej autora do publicznej obrony.

*Jan Turek*