



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

PROF. DR HAB. BARBARA GIL
WYDZIAŁ CHEMII, ZAKŁAD CHEMII NIEORGANICZNEJ
GRUPA CHEMII ZEOLITÓW
GRONOSTAJOWA 2, 30-387 KRAKÓW
TEL. (+12) 686 2469
FAX. (+12) 686 2750

Kraków, 31 lipca 2019

**Recenzja pracy doktorskiej pani mgr Doroty Kryszak
pod tytułem „Mezoporowate materiały modyfikowane jonami wapnia lub
krzemooorganicznymi związkami zawierającymi azot –
synteza, charakterystyka struktury i właściwości zasadowych”**

Praca doktorska pani mgr Doroty Kryszak została wykonana pod kierunkiem dr hab. Macieja Trejdy, prof. UAM w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej Wydziału Chemii UAM a promotorem pomocniczym była dr Katarzyna Stawicka. Tematyka badawcza realizowana w ostatnich latach przez promotora dotyczy syntezy, modyfikacji oraz charakterystyki nanomateriałów ze szczególnym uwzględnieniem katalizy kwasowo-zasadowej, procesów katalitycznego utleniania i estryfikacji oraz biopaliw pochodzących surowców odnawialnych. Praca doktorska pani mgr Doroty Kryszak, której prof. Trejda jest promotorem, dotyczy większości z tematów, znajdujących się w kręgu jego zainteresowań.

Zgodnie z art. 13. pkt 1. Ustawy rozprawa doktorska „powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (...) oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej (...) oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej (...)” W dalszej części recenzji pozwolę sobie przeanalizować wymienione tutaj punkty.

Problemem naukowym, postawionym przez doktorantkę jest określenie przyczyn, dla których nowe katalizatory zasadowe na bazie mezoporowatych krzemionek typu SBA-15 oraz MCF, w których centrum zasadowe jest generowane poprzez zakotwiczenie związków krzemooorganicznych zawierających azot lub przez wprowadzenie jonów wapnia wykazują aktywność katalityczną.

Doktorantka zsyntezowała w tym celu oraz dogłębnie scharakteryzowała (jak sama podaje) 65 katalizatorów w czterech seriach, odpowiadających czterem publikacjom, stanowiących (cytując ustawę) „spójny tematycznie zbiór artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych”. Spójność cyklu nie budzi wątpliwości, ramę badań stanowi z jednej strony zasadowy charakter centrów katalitycznie aktywnych wytworzonych w otrzymanych materiałach, a z drugiej konsekwentny dobór nośników: mezoporowatych krzemionek typu SBA-15 oraz MCF.

Równie systematyczne podejście cechuje także sposób modyfikacji nośników: struktura wewnętrzna modyfikowana jest poprzez wprowadzenie niobu i ceru, a powierzchnia poprzez związki wapnia oraz organiczne o różnej liczbie zasadowych atomów azotu – imidazol, triazol. Jako dodatkowe źródło zasadowości stosowane są również aminy, w tym aminotriazol i (3-aminopropyl)trimetoksylian.

w różnych warunkach – w piecu w powietrzu oraz w atmosferze azotu (wyniki zebrane w tabeli S4). Warunki utleniające w piecu mogą powodować zmiany już w znacznie niższej temperaturze.

W publikacji nr 2 do modyfikacji właściwości zasadowych krzemionek (w tym również z wprowadzonym uprzednio niobem) zostały zastosowane sole ceru oraz oprócz imidazolu również triazol i aminotriazol. W pracy tej obliczono stężenie centrów o charakterze kwasów Lewisa. Standardowo stężenia te podawane są w mikromolach na gram próbki, w tym wypadku autorzy zdecydowali się na podanie ilości bezwzględnych (odpowiednio dla badanych próbek $16,5 \cdot 10^{18}$ oraz $9,8 \cdot 10^{18}$, co odpowiada 27 i 16 $\mu\text{mol/g}$). Są to tak znikome stężenia, że są właściwie w granicy błędu pomiarowego i nie ma większego sensu dyskutowanie różnicy między nimi. Ponadto, w pracy wykorzystano współczynniki absorpcji wyznaczone przez Emeisa, zatem jedne z najwyższych dostępnych w literaturze.

We wprowadzeniu do publikacji nr 3, autorzy wspominają, że niob wprowadzony do struktury krzemionek SBA-15 znacznie poprawiał stabilność struktury podczas wprowadzania soli wapnia, w dalszej części pracy (wprowadzono ok. 20 % Ca) ów stabilizujący efekt nie jest zbyt widoczny, parametry teksturalne obniżają się ponad połowę. Czy doktorantka mogłaby skomentować ten fakt?

Nawiązując do nietypowego przedstawienia wyników, również w tej pracy autorzy zdecydowali się na wyjątkowo nietypowe jednostki na osi rzędnych dla izoterm adsorpcji azotu: milimole na gram. Jaka była motywacja autorów? Ponadto izotermy są tak przedstawione, że nie widać żadnych różnic między nimi, nie wiadomo też, na jakim poziomie się zaczynają, a to znacząco utrudnia samodzielną interpretację danych przez czytelnika, trzeba mozolnie odcyfrowywać dane zamieszczone w tabelach. W pracy brakowało mi analizy mieszanych tlenków, wykorzystywanych jako punkt odniesienia – miały one całkiem znaczącą aktywność katalityczną. Co prawda głównym tematem pracy były materiały mezoporowate, ale bardziej dokładne zbadanie typu centrów aktywnych, które były obecne w mieszanych tlenkach mogłoby rzucić światło na naturę centrów aktywnych.

Publikacja nr 4 nie została jeszcze zrecenzowana, stąd też największa liczba pytań jest związana właśnie z nią.

Najważniejszym pytaniem jest, czy będą kontynuowane prace mające stwierdzić, dlaczego SBA-15 i MCF różnią się tak bardzo typem powierzchniowych związków wapnia. W pracy nie znalazłam odpowiedzi na pytanie dlaczego struktura ma tak duży wpływ na rodzaj powstających związków wapnia. Tajemnicze są również refleksy przy ok. $30^\circ 2\theta$ dla serii katalizatorów modyfikowanych AP oraz $18^\circ 2\theta$ dla serii katalizatorów modyfikowanych imidazolem. Faktycznie, oba refleksy mogą odpowiadać odpowiednio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, niemniej jednak w przypadku warunków bezwodnych dość ciężko jest sobie wyobrazić powstawanie wodorotlenku wapnia. W przypadku węglanów, doktorantka przedstawiła widma IR w technice ATR, co nie jest najszcześniejszym wyborem, ponieważ pasma charakterystyczne dla węglanów są tutaj bardzo mało intensywne i przez to mało przekonujące. Moim zdaniem lepiej byłoby zdecydować się na widma w technice transmisyjnej. Ponadto, widma IR na rysunku 7 są bardzo mało czytelne – wycięte są bardzo małe fragmenty, widma nakładają się na siebie, analizowane w tekście pasma nie są opisane na rysunku, to bardzo utrudnia analizę.

W tabeli 4 reakcja prowadzona bez obecności katalizatora wykazała 15 % konwersji benzaldehydu, natomiast konwersja w obecności SBA-15 wynosiła 1 %, wynik ten wydaje mi się trochę dziwny, czy doktorantka mogłaby go skomentować?