

Poznań, 29.08. 2012 r.

Prof. dr hab. Zenon Foltynowicz, prof. zw. UEP  
Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych  
Wydział Towaroznawstwa  
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Adrian Kawałko pt. „*Synteza i właściwości fizykochemiczne układu  $SiO_2-SnO_2$  otrzymanego metodą zol-żel w środowisku bezwodnym*”

przygotowana

na zlecenie Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Metoda zol-żel rozwija się od połowy XIX wieku. Obecnie, ze względu na stosunkową prostotę i niskie koszty, jest dość powszechnie stosowaną metodą otrzymywania różnych materiałów - od cienkich warstw, monolitów do nanoproszków. Odpowiednio dobrane warunki syntezy pozwalają na modelowanie właściwości tych materiałów, ich domieszkowanie różnymi substancjami chemicznymi i biologicznymi oraz na powierzchniową modyfikację grupami funkcyjnymi. Z tego względu materiały otrzymywane metodą zol-żel mają coraz szersze obszary zastosowań i stosowane są głównie jako substancje aktywne w czujnikach optycznych i elektrycznych, katalizatory, nośniki katalizatorów i leków, powłoki (antyrefleksyjne, na implanty), czy nanonapełniacze polimerów.

Istotą metody zol-żel jest utworzenie, zazwyczaj na drodze hydrolizy, zolu soli danego związku, a który to zol poddawany jest następnie dalszej obróbce w celu uzyskania żelu. Mimo kilku dekad badań, możliwości rozwojowe metody zol-żel są nadal bardzo duże, zwłaszcza jak zaczęły rozwijać się nanotechnologia i nanomateriały.

Od wielu lat znaczące i istotne dla rozwoju metody zol-żel prace powstają na Wydziale Chemii UAM w zespole Pana Profesora Piotra Kirszensztejna, uznanego specjalisty w zakresie otrzymywania metodą zol-żel mieszanych układów tlenkowych do zastosowań głównie w katalizie. Wykorzystując dotychczasowe spore doświadczenie grupy badawczej prof. Kirszensztejna, Pani mgr Kawałko w swojej pracy podejmuje nowatorskie badania dotyczące syntezy mieszanego układu  $SiO_2-SnO_2$  metodą zol-żel w środowisku bezwodnym, jak pisze Autorka na str. 28: „Po raz pierwszy został on tak zsyntezowany przeze mnie”, chociaż to pierwszeństwo nie jest jednoznaczne w świetle stwierdzenia Autorki na str. 14, że:” jedynie w przypadku modyfikacji tlenku krzemu składnikiem cynowym udało się opracować jego syntezę na drodze procesów zol-żel w warunkach bezwodnych”!

Przedstawiona do oceny praca doktorska Pani mgr Adrian Kawałko zatytułowana jest „*Synteza i właściwości fizykochemiczne układu  $SiO_2-SnO_2$  otrzymanego metodą zol-żel w środowisku bezwodnym*” - moim zdaniem tytuł nie oddaje dokładnie treści rozprawy. Praca składa się z 7 rozdziałów zawartych na 162 stronach. Pewien niedosyt spowodowany

jest brakiem końcowego rozdziału zawierającego powszechnie przyjęte spisy tabel, rysunków czy dorobku naukowego doktoranta. Praca zredagowana jest w klasycznym układzie z podziałem na część literaturową i doświadczalną. Ta pierwsza stanowi ok. 35% pracy. W dwóch pierwszych podrozdziałach Autorka szeroko charakteryzuje w oparciu o dostępne materiały źródłowe dwa tytułowe tlenki czyli  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ . Następnie dość pobieżnie (1 strona) charakteryzuje „Binarne układy tlenkowe jako nośniki fazy metalicznej i podłoże dla reagentów sprzęgających”. Kolejne 20 stron poświęcone jest różnym aspektom wykorzystania metody zol-żel w syntezie binarnych układów tlenkowych. Przedstawiony materiał świadczy o dobrej znajomości problematyki przez Doktorantkę, chociaż nie uniknęła szeregu niedociągnięć, które wskażę w dalszej części recenzji.

W podrozdziale 5 Autorka zwięźle omawia katalizatory metaliczne na nośniku ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływań metal-nośnik wykazując dobrą znajomość zagadnienia.

Uważam, że kolejny podrozdział, mianowicie 6. *Immobilizacja ligandu na nieorganicznej matrycy*, aczkolwiek związany z powierzchniowo modyfikowanymi żelami krzemionkowymi, to jest zbędny, gdyż Doktorantka nie prowadziła badań z tego zakresu. W to miejsce mogłaby kilka stron poświęcić nowym trendom, np. nanomateriałom z procesów zol-żel.

Autorka oparła część literaturową na 245 źródłach. Zdaję sobie sprawę, że nietatwo jest napisać kolejną część literaturową pracy, która stanowi kontynuację dotychczasowych badań w grupie Promotora, ale od czasu poprzednich doktoratów ukazały się nowe publikacje, których niestety Doktorantka nie zauważyła, np. z grupy A. Palerai! Większość cytowanej literatury stanowią klasyczne już dzisiaj publikacje z końca ubiegłego wieku. Brak jest również przeglądu literatury patentowej. Być może, gdyby został on dokonany, to Autorka musiałaby zrewidować swoje twierdzenie ze strony 28, że „Po raz pierwszy został on tak zsyntezowany przeze mnie”.

Z racji funkcji recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na następujące niedociągnięcia w części literaturowej:

I. wiele nieprecyzyjnych zdań, np.:

- str. 22: Powszechnie akceptowanym poglądem jest przyjęcie przewodnictwa tlenku w masie dzięki defektom niestechiometrycznym ( $\text{SnO}_{2-x}$ )
- str. 23: Temperatura ma też znaczący wpływ na czułość  $\text{SnO}_2$ ...
- str. 23: Ponadto temperatura oddziałuje na właściwości..., = nie temperatura oddziałuje;
- str. 28: było by zbyt łatwo, gdyby np. obszary międzyfazowe tworzyły się z samego zmieszania tlenków,
- str. 29: Pierwszy patent „zol-żel” został wprowadzony... = raczej uzyskany,
- str. 40: Inaczej niż w procesie hydrolizy wzrost stężenia  $\text{H}^+$  nie prowadzi do wzrostu szybkości kondensacji. *A dalej:* Jednakże kwasowość środowiska jest głównym czynnikiem odpowiedzialnym za mechanizm procesu.
- str. 43: tytuł tabeli niezgodny z jej zawartością;
- str. 45: Synteza jednorodnych żeli krzemionkowych pociąga za sobą kilka utrudnień – nieudolny styl,
- str. 46: Poprzez użycie formamidu zostały zsyntezowane próbki jednorodnego żelu o średnicy 30-50 cm – średnica placka?

- str. 47: czy jeżeli w procesie uwalnia się woda to można mówić o warunkach bezwodnych?
- str. 50: własności cząstek (zamiast właściwości),

## II. brak odnośników literaturowych, np.:

- str.28 – dorobek grupy – nie podany,
- str. 36 – definicja Balszina – brak źródła,
- str. 54 – pierwsz doniesienia...; pierwszy patent.... – brak odsyłaczy

## III. błędy w nazewnictwie:

- str. 29: „tworzenie szkło-ceramiki”, = vitro ceramika
- str.31: przedstawiona na Rys. 16 struktura to nie TEOS a TMOS,
- str. 35: na czym polega proces „zdrowienia” podczas spiekania?
- str. 37: proces zol-żel z zastosowaniem metalicznych alkoksylanów krzemu...
- str. 38: Hydroliza alkoksylanów prowadzi do wytworzenia silanów.  
Autorka niezbyt dobrze orientuje się w nazewnictwie związków krzemooorganicznych (także str. 55, 56),
- str. 54: łac. *Immobilia* = nieruchomości, unieruchamianie to: *immobilizare*

## Cel pracy

Tematyka i następstwo podrozdziałów części literaturowej w sposób logiczny prowadzi do sformułowania celu dysertacji. Właściwie to zostały sformułowane dwa cele – Autorka powinna zdecydować się, który jest ogólny a który podstawowy.

## Część doświadczalna

**Opisy metodyk** pracy stanowią początkowe podrozdziały Części doświadczalnej. Z uwagi na tematykę i cel recenzowanej pracy są one bardzo ważne, gdyż wprowadzają czytelnika w koncepcję prowadzenia syntez i ewentualnych modyfikacji. Prezentowana preparatyka materiałów obejmuje syntezę prekursora składnika cynowego, preparatykę układu binarnego SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> oraz syntezę katalizatorów z naniesioną metaliczną platyną. Mimo, że Autorka precyzyjnie opisuje parametry syntezy, to nasuwają się pytania i wątpliwości. Przede wszystkim wątpliwości budzą bezwodne warunki podczas preparatyki układu binarnego (str. 64); bezwodny kwas octowy zawiera 0,5 % wody, w chemii metaloorganicznej można twierdzić o warunkach bezwodnych po zastosowaniu procedury odwadniania reagentów a nie kiedy pobierane są z butelki a reakcja prowadzona jest w układzie zabezpieczonym jedynie suszką, bez osuszonego gazu obojętnego (str. 60 układ do syntezy).

Str. 61 synteza prekursora – skąd wiadomo, że otrzymany krystaliczny osad to octan cyny (IV)?

Wymieniając (Str.60/ tabela 7) odczynniki stosowane w syntezie katalizatorów podaje metaliczną platynę a w podrozdziale 2.4.1 stosowany jest H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> – otrzymywano samemu czy jak w tekście z naważki? Wybór tego prekursora nie jest uzasadniony. Nasuwa się pytanie dlaczego kwas sześciochloroplatynowy a nie np. Pt(acac)<sub>2</sub>, który można łatwo zredukować chemicznie lub UV do metalicznej Pt w łagodnych warunkach, co następnie wpływa m.in. na wielkość ziaren i inne właściwości strukturalne.

Autorka otrzymała, jak wynika z tabeli 8, siedem preparatów binarnych SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> które posłużyły jako nośniki Pt.

Wszystkie preparaty zostały scharakteryzowane przy użyciu szeregu metod spektroskopowych, mikroskopii elektronowej, termogravimetrycznymi i adsorpcyjnymi. Dobór metod jest arbitralny, szkoda, że Autorka nie wykorzystwała szeregu możliwości jakie dają nowsze wersje tradycyjnych metod, co uzasadnię komentując zawarte w rozdziale V.

#### **Opracowanie wyników.**

Autorka bardzo szczegółowo omawia uzyskane wyniki badań starając się wyjaśnić niemal każdy detal uzyskanych danych empirycznych. Wyczerpujące omówienie wyników analizy tekstualnej zawarte jest na sześciu stronach. Uzyskane wyniki, poprawnie zinterpretowane, potwierdzają wpływ parametrów syntezy układu binarnego na jego strukturę i wielkość porów.

Kolejny etap to analiza rentgenostrukturalna wykonana klasyczną metodą XRD zarówno dla preparatów natywnych jak i kalcynowanych w tlenie czy zredukowanych wodorem. Pozwoliło to zidentyfikować skład fazowy układów binarnych oraz określić średni rozmiar krystalitów. Rozmiary te różnią się nieraz znacznie od określonych na podstawie zdjęć elektrono-mikroskopowych. Większość krystalitów ma rozmiary w obszarze nano. Moim zdaniem w tym przypadku wskazane byłoby wykonanie analizy z wykorzystaniem metody SAXS, która dostarcza bardziej precyzyjne informacje o wymiarach i geometrii obiektów nanocząsteczkowych oraz o wymiarach krystalitów.

Analiza termogravimetryczna miała potwierdzić nieobecność wody w sieci żelu w wyniku prowadzenia procesu w warunkach bezwodnych. Autorka potwierdziła badaniami DTG tą hipotezę. Jednakże bez odpowiedzi pozostaje pytanie, co dzieje się wodą powstającą w procesie zol-żel?

Nieco dyskusyjne są zawarte na str. 103 dywagacje o większej dokładności określania wielkości krystalitów na podstawie „liczenia na zdjęciach TEM” oraz ich większej wiarygodności niż badań rentgenostrukturalnych. Jeżeli Autorka jest o tym przeświadczona, to dlaczego w dalszej części pracy (podrozdział 8) wielkość krystalitów określa jednak na podstawie „refleksów XRD”?

Obserwowane (str. 101) „mniejsze lub większe skupiska metalicznej cyny” byłoby łatwiej scharakteryzować, gdyby TEM uzupełnić o SEI. Również problem różnicy w określeniu wielkości ziaren na podstawie wyników RTG i mikroskopii elektronowej można by rozstrzygnąć wykonując badanie z zastosowaniem AFM. (wspomniane techniki badawcze są dostępne w ośrodkach naukowych Poznania).

Doktorantka przeprowadziła szeroko zakrojone badania właściwości kwasowo-zasadowych powierzchni nośników, wykonane metodą temperaturowo programowanej desorpcji cząsteczek sondujących. Zespół Promotora specjalizuje się w tego typu badaniach od lat, powstał specjalistyczny sprzęt. Właśnie ten układ badawczy i doświadczenie opiekuna naukowego gwarantują wysoką jakość tych badań. Problemem pozostaje zwykle dobór cząsteczek sondujących. Nie mniej badania te pozwoliły określić w których preparatach występują najsilniejsze centra zasadowe lub kwasowe.

Cennym uzupełnieniem badań rentgenostrukturalnych, spektroskopii IR i termodesorpcji było wykorzystanie metody <sup>29</sup>Si NMR, której wyniki pozwoliły nie tylko zidentyfikować występowanie różnych typów grup hydroksylowych na powierzchni preparatów lecz także ich otoczenie.

W podrozdziale 8-mym Omówienia wyników pojawia się nowy cel pracy, czyli „zaprojektowanie dwuskładnikowego układu  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  jako nośnika dla katalizatora z fazą metaliczną (Pt)”. Autorka scharakteryzowała naniesione układy  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2/\text{Pt}$  i wskazała na te warunki syntezy, które mogą niekorzystnie wpływać na stopień dyspersji platyny.

Na podstawie uzyskanych wyników i obserwacji Doktorantka podejmuje trud sformułowania wniosków. Autorka zastosowała metodę wnioskowania rozproszonego. Umiejętność nie tylko poprawnego, ale i syntetycznego wnioskowania powinna cechować kandydata do stopnia doktora. O ile nie można kwestionować poprawności wnioskowania, to sformułowanie 37 (słownie: trzydziestu siedmiu) wniosków jest raczej mało spotykane w rozprawach doktorskich i świadczy o umiarkowanym wnioskowaniu syntetycznym. Proponuję, aby Doktorantka przeprowadziła ich analizę dyskryminacyjną i przedstawiła jej wyniki na obronie rozprawy w kilku punktach, np. jako wynik analizy SWOT dla nowej metody preparatyki układów  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2/\text{Pt}$ .

Praca od strony technicznej jest poprawna, chociaż chyba zbyt pobieżnie dokonano korekty końcowej, np. na str. 80 objętość porów wyrażona jest w nanometrach, brak dat korzystania w przypadku pozycji z netografii w spisie odnośników, itp. Autorka nie uniknęła szeregu potknięć językowych. Ponadto w pracach naukowych przyjęta jest bezosobowa forma pisania. W recenzowanej pracy wielokrotnie pojawia się forma osobowa, Autorka koniecznie chce podkreślić swoje autorstwo, np. „Po raz pierwszy został on tak zsyntezowany przeze mnie” (str. 28), na stronie 61: „zapropowaliśmy w grupie badawczej profesora Kierszensztejna nową metodę syntezy...”, str. 93: „otrzymanych w naszym laboratorium”, str. 101: „Dużo bardziej interesujące były dla mnie obrazy...”.

Za nowość naukową recenzowanej rozprawy uważam wykazanie, że synteza w warunkach (prawie) bezwodnych pozwala uzyskać materiały o podwyższonych parametrach użytkowych. Wyniki badań zostały częściowo opublikowane w czasopiśmie indeksowanym JRC i spotkały się z pozytywnym odbiorem w literaturze (*Study Results from Adam Mickiewicz University Broaden Understanding of Porous Materials Technology News Focus* (2011-07-20)). Czy nie zamyka to jednak drogi do opatentowania tej nowej metody? Zgłoszenie patentowe było by potwierdzeniem innowacyjności i praktycznego znaczenia opracowanej metody syntezy.

Każdy z rozdziałów rozpoczyna się cytatem z klasyka. Zgadzam się z jednym z nich, mianowicie Lewisem (str. 13), że „Doskonałość rzadko występuje w chemii” czego ta praca jest przykładem. Złożoność problematyki nie pozwoliła na uniknięcie niedoskonałości. Nie mniej biorąc pod uwagę ogrom wykonanej pracy doświadczalnej, przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską oceniam pozytywnie pomimo wskazanych wcześniej uwag, wątpliwości czy pytań. Poczynione przeze mnie uwagi nie naruszają podstawowych wartości pracy i pozytywnej jej oceny. W części uwagi mają niewątpliwie dyskusyjny charakter, stwarzają zatem możliwość obrony swojego punktu widzenia bądź ich wyjaśnienia. Praca ma niewątpliwie znaczenie poznawcze wzbogacające naszą wiedzę z zakresu zastosowania metody zol-żel do otrzymywania wieloskładnikowych układów o potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym.

**Podsumowując** stwierdzam, że rozprawa doktorska pt. „*Synteza i właściwości fizykochemiczne układu SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> otrzymanego metodą zol-żel w środowisku bezwodnym*” spełnia ustawowe (Ustawa o tytule i stopniach naukowych oraz o tytule i stopniach w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku) wymagania stawiane rozprawom doktorskim.

Uwzględniając powyższe aspekty wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Adriany Kawałko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
prof. dr hab. Zenon Foltynowicz, prof. zw. UEP