



Poznań, 04.10.2012 r.

Dr hab. Robert Pietrzak
Pracownia Chemii Stosowanej
Tel. 829-6755
E-mail: pietrob@amu.edu.pl

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Adriany Kawałko

pt.: „Synteza i właściwości fizykochemiczne układu $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ otrzymanego metodą zol-żel w środowisku bezwodnym”

Rozprawa doktorska mgr Adriany Kawałko została zrealizowana w Zakładzie Chemii Koordynacyjnej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Piotra Kirszensztejna. Recenzowana rozprawa dotyczy opracowania syntezy dwuskładnikowych układów tlenkowych $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ pozwalających na otrzymanie maksymalnego rozproszenia składnika cynowego w strukturze żelu SiO_2 . Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar katalizy i nawiązuje do ważnego nurtu badań, a mianowicie nośnikowych katalizatorów metalicznych, które są używane w bardzo wielu procesach przemysłowych, ważnych zarówno z punktu widzenia rozwoju przemysłu jak i ochrony środowiska.

Przedstawiona dysertacja jest obszernym opracowaniem liczącym 162 strony, zawierającym 125 rysunków oraz 26 tabel. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim, w układzie klasycznym i podzielona jest na rozdziały:

ul. Umultowska 89b, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
NIP 777 00 06 350, REGON 000001293
tel. +48 61 829 6761, +48 61 829 6762, +48 61 829 6763; fax. +48 61 829 6761
depchem@amu.edu.pl



- część literaturowa (42 strony)
- cel pracy (1 strona)
- część doświadczalna (15 stron)
- opracowanie wyników (70 stron)
- wnioski (6 stron).

Praca poprzedzona jest streszczeniem, zarówno w języku polskim, jak i angielskim oraz dwu stronicowym wstępem. Całość pracy zakończona jest bibliografią, która liczy 245 pozycji.

W części literaturowej Doktorantka przedstawiła aktualną wiedzę zarówno na temat pojedynczych składników układu jak również zmian właściwości takich układów wynikających z obecności drugiego elementu w matrycy krzemionkowej. Część ta, zawiera ponadto przegląd literatury dotyczący metody zol-żel zarówno z użyciem wody, jak i w środowisku bezwodnym, który wzbogacony jest o liczne i bardzo trafnie dobrane schematy oraz wzory i tabele. Na zakończenie tej części rozprawy mgr Adriana Kawałko zamieściła wiadomości na temat metali na nośnikach oraz sposobach immobilizacji molekuł na żelu krzemionkowym.

Podsumowując część literaturową można powiedzieć, że została ona dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób czytelny i interesujący. Zawiera dobrze dobrane i odpowiadające tematyce rozprawy rozdziały oparte na wielu pracach naukowych.

W kolejnym rozdziale dysertacji mgr Adriana Kawałko przedstawiła cel pracy, który sformułował jasno i wyczerpująco oraz wymieniła metody badawcze, które miały pomóc w jego osiągnięciu.

W części eksperymentalnej Doktorantka przedstawiła dokładne warunki syntezy układów tlenkowych metodą zol-żel w środowisku bezwodnym oraz przybliżyła metody badawcze jakie stosowała w celu scharakteryzowania otrzymanych układów.



Część pracy poświęcona otrzymanym wynikom badań i ich omówieniu została podzielona przez autorkę na osiem części (jest to podział bardzo czytelny) i pomimo, że każda z nich dotyczy wyników otrzymanych inną metodą badawczą, to patrząc całościowo, podrozdziały te stanowią zamkniętą i wzajemnie uzupełniającą się całość.

Opracowanie wyników mgr Adriana Kawałko rozpoczęła od analizy teksturalnej otrzymanych układów żelowych, która to jest wskaźnikiem ich przydatności w aplikacjach katalitycznych. Następnie przedstawiła i omówiła wyniki otrzymane za pomocą badań rentgenostrukturalnych z wykorzystaniem dyfraktometrii proszkowej, badań termogravimetrycznych, transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), temperaturoprogramowanej desorpcji cząsteczek sond zarówno o charakterze kwasowym jak i zasadowym, spektroskopii w podczerwieni (również po adsorpcji pirydyny) oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego (technika ^{29}Si NMR/MAS).

Na zakończenie Doktorantka zamieściła wnioski wynikające z przeprowadzonych badań, które również podzieliła ze względu na stosowane techniki badań.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr Adriany Kawałko zaliczam:

1. Otrzymanie układu $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ metodą zol-żel bez dodawania wody do początkowego układu, co prowadzi do uzyskania nowej generacji układów nośnikowych, które to mogą stać się kołem napędowym w rozwoju badań nad nośnikowanymi katalizatorami metalicznymi;
oraz
2. Podjęcie i przeprowadzenie badań mających na celu dokładną charakterystykę otrzymanych układów.

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, niejasności i błędów czy też fragmentów polemicznych. W recenzowanej

pracy nie ma ich wiele, jednak te, które zwróciły moją uwagę podczas czytania dysertacji są następujące (w kolejności występowania):

- str. 14 – przedstawiając temperatury przejść między poszczególnymi odmianami krzemionki stosowane są K natomiast w całym pozostałym tekście °C.
- str. 27, Tabela 2 – równanie przedstawiające reakcję pomiędzy metanem a tlenem nie ma dobranych współczynników stechiometrycznych.
- str. 61 – akapit 2 „Tworzenie metalicznej cyny spiekanie w atmosferze tlenu (aż do ok. 700°C)” według mnie nie pasuje do rozdziału „Część doświadczalna”. Powinien on zostać umieszczony albo w przeglądzie literaturowym albo ewentualnie podczas omawiania uzyskanych wyników.
- str. 78, Tabela 11 – wartości powierzchni właściwych powinny być podawane jako liczby pełne bez wartości dziesiętnych, setnych czy tysięcznych.
- str. 83 – Doktorantka odnosi się do układu żelowego $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, pisząc m.in. „Wydaje się, że w przypadku układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ składnik cynowy jest w większym stopniu rozłożony w matrycy Al_2O_3 i jest jednocześnie silniej wiązany w sieci żelu. Potwierdzeniem tego faktu były rezultaty....”. Skąd to wiemy – nie ma żadnych przedstawionych wyników, brak również odnośnika literaturowego.
- podobna sytuacja ma miejsce na str. 88 w trzecim akapicie.
- str. 83 – ja wynika z ostatniego akapitu na tej stronie napisanego przez Doktorantkę, badania teksturalne były prowadzone dla dwóch serii układów $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, otrzymanych według tej samej procedury, ale w różnym czasie. Otrzymane wyniki były prawie identyczne co wskazuje na powtarzalność metody i te uzyskane dla pierwszej serii zostały już opublikowane. W związku z tym mam pytanie co kierowało Autorką pracy, że w dysertacji umieściła wyniki tylko drugiej serii a nie obu, aby wykazać powtarzalność swojej metody syntezy.

Ponadto szkoda, że Doktorantka nie umieściła (np. na końcu dysertacji) spisu publikacji w których jest współautorką. O jednej z prac (Journal of Porous Materials 2011, 18, 241-249) można dowiedzieć się tylko czytając rozprawę.



- str. 88 i 96 – w tekście występują niekonsekwencje w kolejności omawiania rysunków.
- str. 115 – na jakiej podstawie Autorka umieściła fragment brzmiący „Potwierdzenie powyższej koncepcji powinny dać analogiczne eksperymenty w termoprogramowanym układzie IR-MS budowanym w grupie badawczej prof. dr hab. P. Kirszensztejna” – po co budować i zestawiać nowy układ skoro znamy już wyniki badań jakie otrzymamy po uruchomieniu takiego zestawu?

Powyższe uwagi i zapytania nie zmniejszają wartości i istoty prezentowanych wyników oraz mojej pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Cel pracy został osiągnięty i praca posiada elementy nowości. Napisana jest starannie, poprawnym językiem, czyta się ją z zainteresowaniem, a ilość sformułowań żargonowych oraz tzw. „literówek” jest niewielka.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Adriany Kawalko zgodnie z rozporządzeniem MENiS z dnia 15 stycznia 2004 (Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) w pełni odpowiada wymogom określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnioskuje zatem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr Adriany Kawalko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.