



Poznań, dnia 12.06.2012r.

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Anny Wojtaszek

pt.: „Sita molekularne izomorficznie podstawione metalami grupy 5 –
synteza, modyfikacja i właściwości powierzchniowe”

Rozprawa doktorska mgr Anny Wojtaszek została zrealizowana w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Marii Ziółek. Recenzowana rozprawa dotyczy syntezy, charakterystyki zeolitów zawierających wanad, niob lub tantal i modyfikowanych posyntezowo kwasem chlorozłotowym. Przedmiot pracy doktorskiej jest wysoce interesujący albowiem zakotwiczony jest w zakresie szeroko rozumianej chemii materiałów. Omawiana praca doktorska wchodzi w istotny obszar katalizy heterogenicznej, dotyczący badań nad potencjalnym zastosowaniem materiałów mikroporowatych. Główną inspiracją do podjęcia przez Doktorantkę badań jest duże zapotrzebowanie przemysłu chemicznego na nowe kontakty umożliwiające przybliżenie się do idei zrównoważonego rozwoju tej gałęzi przemysłu, a zwłaszcza na nowoczesne katalityczne procesy otrzymywania popularnych tworzyw sztucznych czy też produkcji popularnego biodiesla.

W szczególności istotnym elementem nowości naukowej było zbadanie aktywności katalitycznej ww. materiałów w reakcji przebiegającej w fazie ciekłej, a mianowicie transestryfikacji triacetyloglicerolu metanolem – procesie o znaczeniu przemysłowym. Badania wykonane w ramach przedłożonej do recenzji pracy były współfinansowane zarówno przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu promotorskiego nr N N204 201140 oraz ze środków Unii Europejskiej w ramach programu badawczego COST Action D36. Wyżej wymienione fakty pozwalają na wstępną pozytywną ocenę ważności tematyki dysertacji.

Praca liczy 174 strony, zilustrowana jest 62 rysunkami i zawiera 35 tabel. Tytuł przedłożonej rozprawy doktorskiej został poprawnie zdefiniowany i odpowiada



przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim, w układzie niemal klasycznym i jest podzielona na rozdziały:

- ✓ Streszczenie pracy w języku polskim i angielskim (5 stron)
- ✓ wstęp i część literaturową (58 stron);
- ✓ cel pracy (1 strona);
- ✓ część eksperymentalna/metodyka pracy (23 strony)
- ✓ omówienie wyników i ich dyskusja (69 strony);
- ✓ wnioski - podsumowanie końcowe wyników (5 stron);

Całość pracy zakończona jest spisem literatury, który obejmuje 267 prac naukowych głównie z ostatnich trzydziestu lat, co jest standardem dla prac doktorskich. Dysertacja doktorska kończy się wykazem prac naukowych oraz komunikatów prezentowanych przez Doktorantkę publicznie, tj. 9 publikacjami opublikowanymi w czasopismach z listy JCR oraz czterech innych w recenzowanych wydawnictwach zbiorowych, a także 6 komunikatów na konferencjach krajowych, co wyraźnie wskazuje, że tezy rozprawy doktorskiej zostały już bardzo dobrze opublikowane.

Część doświadczalna pracy została poprzedzona kompetentnie i przejrzysto ujętym przeglądem literatury, w którym Pani mgr Anna Wojtaszek syntetycznie przedstawiła istotne zagadnienia związane z tematyką przedstawionej pracy. A mianowicie opisała mechanizmy i czynniki wpływające na syntezę zeolitów, przeprowadzała przegląd literaturowy nt. izomorficznego podstawienia, ze szczególnym uwzględnieniem wanadu, niobu i tantalu do struktur zeolitów. Opisała metody generowania i charakterystyki zasadowości w zeolitach aby następnie omówić wykorzystanie zasadowych heterogenicznych katalizatorów w reakcji transestryfikacji metanolem. Pewnym niedociągnięciem może być brak opisu wyników pracy Gintera i współpracowników [243], która następnie była wykorzystywana jako jedna z dwóch metod syntezy sit molekularnych typu Y. Moją dalszą ciekawość budzi fakt braku dyskusji odstępstw od procedury wg Gintera (opisanej w części eksperymentalnej) rekomendowanej przez The International Zeolite Association (IZA): <http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/Linde%20Type%20Y.html>.



Kolejne części omawianej pracy to opis metodyki pracy oraz wyniki przeprowadzonych badań. W tych rozdziałach dysertacji Pani mgr Anna Wojtaszek przedstawiła dokładne warunki preparatyki materiałów oraz opis stosowanych metod badawczych.

W ramach najbardziej objętościowej części pracy – wyniki badań i ich dyskusja – Pani Anna Wojtaszek w szczególności podjęła się określenia:

- (i) czynników wpływających na efektywność wprowadzenia metali grupy 5 do szkieletu zeolitu typu Y i krystaliczność;
- (ii) właściwości powierzchniowych zeolitów zawierających wanad, niob lub tantal;
- (iii) możliwości zmiany ww. właściwości pod wpływem modyfikacji kwasem chlorozłotowym.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej Pani mgr A. Wojtaszek zaliczam:

1. wykazanie, iż dwuetapowa metoda syntezy materiałów typu Y jest najbardziej efektywna przy wprowadzaniu metali grupy 5 metodą jednoetapową;
2. udowodnienie, iż rodzaj stosowanego prekursora metalu grupy d ma wpływ na jakość produktu końcowego syntezy;
3. określenie wpływu metody wygrzewania – termiczna *vis.* mikrofalowe – na krystaliczność uzyskanego zeolitu (grzanie asystowane promieniowaniem mikrofalowym nie skraca czasu syntezy w przypadku dwuetapowej metody syntezy – Gintera);
4. wykazanie na podstawie obliczeń teoretycznych, iż wanad występuje w formie Nb=O, zaś niob i tantal w postaci Nb-OH i Ta-OH na powierzchni zeolitu;
5. stwierdzenie generowania zasadowości w zeolitach na skutek wprowadzenia niobu i tantalu;.

Obowiązkiem recenzenta jest wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, kolokwializmów oraz przede wszystkim ocena merytoryczna, która ma wskazać pewne niejasności czy sugestie. Generalnie praca jest napisana poprawnie językowo i stylistycznie, wyróżnia się ponadto bogatą i niezwykle estetyczną szatą graficzną.



Doktorantka nie ustrzegła się jednak pewnych błędów czy też nieprawidłowości, czy w końcu zabrakło dyskusji pewnych aspektów::

1. Czy uzyskana krystaliczność (81%) zeolitu glinokrzemianowego typu Y zsyntetyzowanego metodą Gintera [243] była zadawalająca? Czy nie należało dopracować tejsze metody, a dopiero później przystąpić do wprowadzania metali grupy 5 do szkieletu zeolitów?
2. W części związanej z dyskusją wyników pewne wątpliwości budzi brak danych pomiarów sorpcji azotu bądź też argonu w temperaturach kondensacji tychże gazów. W szczególności jest to sprawa ważna do analizy właściwości teksturalnych materiałów adresowanych do zastosowań katalitycznych. Ponadto warto byłoby zamieścić wzory sumaryczne zeolitów, chociażby tych dla których udało się wprowadzić największe ilości metali grupy 5. Ogólnie rzecz biorąc, te dwa parametry (oprócz innych typu: XRD, ocena kwasowo-zasadowych właściwości oraz rodzaju centrów aktywnych, które znalazły się w pracy) są zwyczajowo rekomendowane przy charakterystyce nowych materiałów zeolitycznych (A. Jentys, J.A. Lercher, Stud. Surf. Sci. Catal. 137 (2001) 345)
3. Dlaczego Autorka próbowała rozpuścić chlorek niobu(V) w wodzie, skoro jest to związek znany jako rozkładający się w wodzie? (str. 101).
4. W metodyce pracy podano metodę wyznaczania liczby tetraedrycznych atomów glinu (str. 75; uwaga dodatkowa: brak jednostek przy wzorze), podczas gdy w dyskusji wyników nie pojawiają się obliczenia wg tej metody, natomiast nie opisano metody obliczania stosunku Si/Al z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS).
5. Zdziwienie moje budzi fakt zastosowania krzemionki (Degussa) do przygotowania krzywych wzorcowych podczas obliczania zawartości niobu metodą z wykorzystaniem fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) – str. 77. Wiadomo bowiem iż jest to metoda silnie zależna od charakteru powierzchni, a więc od wielkości powierzchni właściwej materiału oraz od obecności innych



- składników (np. glinu). W szczególności limit detekcji większości pierwiastków to $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, stąd też celowe byłoby zastosowanie glinokrzemianowego zeolitu typu Y zamiast krzemionki.
6. Co Autorka rozumie pod pojęciem właściwości powierzchniowe a co katalityczne (tytuły podrozdziałów)? Zgodnie z informacjami zawartymi np. w podrozdziale 7.2.3 za charakterystyką właściwości powierzchniowych kryje się charakterystyka właściwości kwasowo-zasadowych z wykorzystaniem badań z zastosowaniem adsorpcji cząsteczki sondy i następnie analizy zaadsorbowanych form metodami spektroskopowymi np. w podczerwieni, zaś „inną metodą charakterystyki właściwości kwasowo-zasadowych są reakcje testowe, a wśród nich reakcja cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu.
 7. W ramach dyskusji wyników zabrakło wyników pozyskanych z charakterystyki powierzchni (aktywności katalitycznej w reakcjach testowych i po adsorpcji cząsteczki sondy metodą spektroskopową) preparatów Y(K) czyli zeolitu niezawierającego metalu grupy 5 uzyskanego wg procedury Katsuki. Czy określono także % krystaliczności dla tegoż materiału?
 8. Obliczenia teoretyczne stabilności energetycznej układów glinokrzemianowych zawierających metale grupy 5 przeprowadzono na modelu zawierającym jedynie 1 atom glinu na 10 atomów krzemu i wykazały one iż najkorzystniejsze energetyczne (najbardziej stabilne) są modele, gdzie tenże jeden atom glinu występuje w poz. 8, a więc atom glinu jest oddzielony od atomu metalu grupy 5 dwoma atomami krzemu. Czy zatem nie byłoby celowe zsyntetyzowanie materiałów wysokokrzemowych np. fojazytu typu EMC-1?

Powyższe uwagi i komentarze nie zmieniają mojej bardzo dobrej oceny. Cel pracy został osiągnięty, praca posiada elementy nowości naukowej, a Autorka wykazała, iż jest dobrym eksperymentatorem i potrafi interpretować otrzymane wyniki w sposób właściwy. Ponadto praca doktorska jest napisana logicznie, wzbogacona graficznie kolorowymi rysunkami. Nie



dopatrzyłam się w niej bardzo istotnych błędów stylistycznych, zaś ilość sformułowań żargonowych czy też „literówek” jest niewielka.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Anny Wojtaszek 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 pozycja 595 z późniejszymi zmianami) w pełni odpowiada wymogom określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnioskuje zatem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr Anny Wojtaszek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Izabela Nowak, prof. UAM