

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Sawickiej pt.: „Modyfikowane krzemionki, metalokrzemiany i tlenki metali – preparatyka, charakterystyka i zastosowanie w procesie estryfikacji z udziałem glicerolu”

Promotor główny: prof. zw. dr hab. inż. Maria Ziółek

Promotor pomocniczy: dr Maciej Trejda

Przedmiot rozprawy

Celem recenzowanej pracy było opracowanie heterogenicznych katalizatorów, posiadających silne centra kwasowe Brønsteda, z wykorzystaniem mezoporowatych krzemionek o strukturze piankowej oraz mezoporowatych tlenków jako nośników. Utylitarny cel badań ukierunkowany był na otrzymanie efektywnych katalizatorów do reakcji prowadzonych w fazie ciekłej, a w szczególności do procesu estryfikacji kwasu octowego glicerolem. Utylizacja odpadowego glicerolu, powstającego w procesie otrzymywania biodiesla, stanowi duże wyzwanie dla przemysłu paliwowego. Jednym ze sposobów zagospodarowania tego związku jest przekształcenie go w estry, które mogą znaleźć liczne zastosowania w przemyśle, a triacetyloglicerol może być dodawany do biopaliw. Opracowanie efektywnych, heterogenicznych katalizatorów kwasowych, które mogłyby zastąpić stosowane w przemyśle katalizatory homogeniczne oraz żywice jonowymienne jest ambitnym celem, a znalezienie korelacji między metodami otrzymywania katalizatorów i ich właściwościami katalitycznymi powinno wpłynąć na poszerzenie wiedzy w tym zakresie. Wybór obiektu badań przez Panią Katarzynę Sawicką uważam za ważny i celowy.

Omówienie rozprawy

Recenzowana praca składa się z 8 rozdziałów, spisu powołanej literatury, liczącego 247 pozycji oraz zestawienia dorobku naukowego Doktorantki. Łącznie praca zajmuje 278 stron maszynopisu i zawiera tradycyjnie: wstęp, streszczenie pracy w języku polskim i angielskim, objaśnienia skrótów, część literaturową oraz cel pracy i sposób jego realizacji. Najobszerniejsza część, – bo aż 175 stron, to opis zrealizowanych badań, przedstawienie wyników i ich szczegółowe omówienie oraz 37 bardzo szczegółowych, końcowych wniosków.

W części literaturowej Doktorantka wyczerpująco omówiła zagadnienia związane z tematyką przedstawianej rozprawy doktorskiej dotyczące otrzymywania mezoporowatych pianek komórkowych, mezoporowatych tlenków, modyfikacji materiałów w celu uzyskania właściwości katalitycznych oraz sposobów zagospodarowania glicerolu.

Opracowując tą część pracy Doktorantka wykazała się dobrą znajomością zagadnień związanych z przedmiotem rozprawy.

Doktorantka w rozprawie przedstawiła sposób otrzymywania 78 materiałów, które scharakteryzowała stosując następujące techniki badawcze: dyfrakcję promieni rentgenowskich, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, adsorpcję azotu, spektroskopię w podczerwieni (metoda z wykorzystaniem tabletek z KBr oraz badania w kuwecie próżniowej w różnych temperaturach oraz adsorpcja pirydyny), spektroskopię w zakresie widzialnym i nadfiolecie, spektroskopię Ramana, spektroskopię fotoelektronów, spektrometrię rentgenofluorescencyjną, jonizację w indukcyjnie sprzężonej plazmie, spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego, analizę elementarną, analizę termiczną (DTA i TGA), spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego, miareczkowanie amperometryczne. Właściwości katalityczne wybranych próbek Doktorantka badała w reakcji cyklizacji i odwodnienia 2,5-heksanodionu, natomiast wszystkie próbki były badane w reakcji estryfikacji kwasu octowego glicerolem.

Wyniki badań zostały zamieszczone w 49 tabelach oraz na 113 rysunkach, przy czym, bardzo często, jeden rysunek składał się z kilku lub kilkunastu wykresów, co dało w sumie 450 wykresów.

Otrzymane materiały Doktorantka podzieliła na pięć zasadniczych grup. W pierwszej znalazły się cztery materiały krzemionkowe, a w następnej metalokrzemianowe pianki komórkowe (12 próbek), modyfikowane w trakcie syntezy niobem, glinem, tantalum, miedzią i cyrkonem. Kolejna seria próbek (27) to materiały modyfikowane prekursorem grupy sulfonowej, wprowadzanej do metalokrzemianowych pianek w trakcie syntezy lub metodą posynteżową. W czwartej grupie (27 próbek) znalazły się materiały zawierające dodatkowo fosfor. Ostatnia seria materiałów (8 próbek) to mezoporowate tlenki niobu i niobowolframowe modyfikowane prekursorem grupy sulfonowej i fosforem. Doktorantka zmieniała również ilość wprowadzanego składnika, rodzaj prekursora metalu, stosunek molowy H_2O_2 /MPTMS, czas syntezy, ilość TMB. Ponadto, przeprowadzone zostały badania *in-situ* mieszaniny reakcyjnej z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, których celem było śledzenie procesu tworzenia się struktury pianki oraz wpływu rodzaju wprowadzanego metalu na efektywność utleniania grup tiolowych.

Doceniam ogrom pracy włożonej w realizację części eksperymentalnej, opracowywanie i zredagowanie wyników. Bez wątpliwości, można ją nazwać *benedyktyńską*.

Zdaje sobie sprawę, że Doktorantka nie mogąc w pełni kontrolować ilości wprowadzanych metali, organicznych grup oraz fosforu do krzemionkowego szkieletu otrzymywanych materiałów, stanęła przed bardzo trudnym zadaniem znalezienia ścisłych zależności między składem próbek a ich właściwościami kwasowymi, a tym samym katalitycznymi. Jednakże, wnikliwa analiza wyników badań próbek różnymi technikami badawczymi, pozwoliła Jej sformułować kierunkowe zależności, które będą mogły być wykorzystane w projektowaniu innych katalizatorów, opartych na materiałach o strukturze mezoporowatych pianek komórkowych.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki uważam:

- wyjaśnienie roli różnych metali (niobu, tantalu, glinu, miedzi, cyrkonu) w procesie zakotwiczenia prekursora grup sulfonowych oraz w reakcji utleniania tioli za pomocą H_2O_2 w obu stosowanych metodach otrzymywania materiałów – jednostopniowej i posynteżowej,

- wyjaśnienie wpływu dodatku fosforu na efektywność wprowadzania metali oraz grup funkcyjnych (merkaptopropylowych i propylosulfonowych) do szkieletu krzemionkowego,
- zbadanie procesu tworzenia struktury materiałów w warunkach *in situ*, z wykorzystaniem spektrometrii Ramana.

Właściwości kwasowe otrzymanych materiałów zostały potwierdzone w reakcji estryfikacji kwasu octowego glicerolem. Aktywność katalityczna badanych materiałów dobrze korelowała z kreśloną wcześniej, za pomocą różnych technik badawczych, liczbą centrów kwasowych oraz ich mocą. Stabilność właściwości katalitycznych zależała przede wszystkim od metody wprowadzania grup sulfonowych. Na podstawie trzech cykli reakcyjnych stwierdzono, że katalizatory otrzymane w jednoetapowym procesie charakteryzowały się dobrą stabilnością w reakcji prowadzonej w fazie ciekłej. Najlepsze katalizatory miały podobne właściwości katalityczne do tych, otrzymanych dla żywicy jonowymiennej Amberlyst 15. Przeprowadzenie większej liczby cykli reakcyjnych dla jednego z najlepszych katalizatorów, w liczbie, co najmniej 10, dostarczyłoby bardziej wiarygodnych informacji na temat stabilności proponowanych materiałów.

Nie ukrywam, że sporą trudność sprawiło mi śledzenie wszystkich zależności i ustosunkowanie do sformułowanych wniosków, co nie powinno dziwić, biorąc pod uwagę liczbę badanych próbek, stosowanie jednoczesne dużej liczby zmiennych oraz wykorzystanie kilkunastu metod do charakterystyki otrzymanych materiałów.

Poniżej, przedstawiam najistotniejsze uwagi o charakterze ogólnym, które nasunęły mi się podczas analizowania recenzowanej rozprawy.

I. Wybór prekursora grupy sulfonowej

Nie jest jasne, czym kierowano się przy wyborze prekursora grupy sulfonowej? Dlaczego zastosowano MPTMS, a nie podjęto próby wykorzystania CSPTMS lub CSPETCS? W przypadku tych prekursorów nie ma konieczności stosowania nadtlenu wodoru, a grupa sulfonowa przyłączona do krzemionki poprzez łącznik etylofenylowy charakteryzuje się większą kwasowością oraz wyższą temperaturą rozkładu.

II. Sposób przedstawienia wyników analizy termicznej i ich interpretacja

1. Doktorantka przyjęła, że maksimum na krzywej DTA odpowiada temperaturze rozkładu grup organicznych. Prawdłowo, maksimum określa temperaturę, w której proces rozkładu grup funkcyjnych zachodzi z największą szybkością. Wartość tej temperatury jest większa od wartości temperatury rozkładu i zależy od wielkości próbki poddawanej analizie, szybkości zmiany temperatury próbki, uziarnienia próbki, a w przypadku materiałów porowatych silnie zależy także od wielkości porów występujących w badanym materiale.
2. Nie podano masy analizowanej próbki. Konwencja przyjęta w podawaniu zmian masy próbek na wykresach nie umożliwia czytającemu określić zawartości grup organicznych w analizowanych materiałach oraz porównać różnych próbek.
3. Przedstawienie krzywych DTG zdecydowanie ułatwiłoby interpretację wyników oraz pozwoliło na określenie temperatury rozkładu i ilościowych zmian w badanych próbkach.

III. Interpretacja danych z adsorpcji azotu

1. Wielkości średnic porów w materiałach Doktorantka przyjmuje na podstawie odczytu średnicy odpowiadającej maksymalnej wartości na krzywej rozkładu wielkości porów. Takie

podejście jest uzasadnione tylko w przypadku wąskiej krzywej rozkładu o symetrycznym kształcie. W zdecydowanej większości badanych materiałów krzywe rozkładu są szerokie i niesymetryczne. Przykładem może być średnica komór próbki TaMCF-64[H₂O₂]. W tabeli 7.4 podano wartość 16,3 nm, podczas gdy w tym materiale średnice porów są w zakresie od 10 do 60 nm, z dominującym udziałem objętości porów w zakresie średnic od 30 do 60 nm w całkowitej objętości.

2. Doktorantka nie pokazała rozkładu wielkości okien, a jedynie podała w tabelach ich średnice. Na przykład w tabeli 7.17 wszystkie przedstawione materiały, z wyjątkiem jednego, mają identyczną wielkość okien – 4,7 nm. Z kształtu izoterm adsorpcji jednoznacznie widać, że w próbkach zawierających niob obecne pory cechują się szerokim rozkładem wielkości okien i komór, a kształt izoterm po 20 godzinach prowadzenia procesu zdecydowanie różni się od kształtu izoterm otrzymanych po 5 i 10 godzinach.

IV. Mechanizm przyłączania prekursora grup sulfonowych

W pracy zaproponowano różne mechanizmy przyłączania prekursora grup sulfonowych do nośnika w zależności od zastosowanej metody syntezy. W metodzie jednoetapowej syntezy w reakcji kondensacji biorą udział powierzchniowe silanole i grupa metoksylova (str. 160), natomiast w metodzie posyntezyowego wprowadzania - centra nukleofilowe NbO^{δ-} (str. 172) i także grupa metoksylova. Nasuwają się jednak pewne wątpliwości, co do poprawności zaproponowanego mechanizmu w metodzie jednoetapowej. W warunkach kwasowych szybkość reakcji hydrolizy grup metoksylowych jest znacząco większa niż szybkość kondensacji. Dlatego też, wydaje się, że bardziej prawdopodobny jest inny mechanizm, a mianowicie, że po wprowadzeniu prekursora do mieszaniny reakcyjnej grupy metoksylova prekursora (jedna lub więcej) najpierw ulegają hydrolizie, a następnie powstały silanol bierze udział w reakcji kondensacji z silanolem na powierzchni krzemionki.

V. Przedstawienie widm Ramana otrzymanych w warunkach *in situ*

Nie jest jasne, w jaki sposób Doktorantka znormalizowała widma. Na wykresach (Rys. 7.54) pasma związane z drganiem NH₄F (734 cm⁻¹) i TMB (993 cm⁻¹) mają porównywalną intensywność, a stężenie TMB (4 g) w mieszaninie reakcyjnej jest ponad czterysta razy większe niż stężenie fluorku (0,0943 g), dodatkowo, intensywność analizowanego pasma w widmie czystego TMB jest o kilka rzędów wielkości większa niż analizowanego pasma fluorku (Rys. 7.53).

VI. Ilość stosowanego katalizatora

W pracy nie podano kluczowej wielkości, jaką jest ilość katalizatora stosowanego w reakcji estryfikacji w stosunku do ilości substratów. Doktorantka podaje tylko wielkość naważki w miligramach, brak informacji o ilości użytych substratów.

VII. Nadużywanie słowa katalizator

Doktorantka wszystkie syntetyzowane materiały nazywa katalizatorami, w tym materiały krzemionkowe, które z pewnością nimi nie są.

VIII. Cel aplikacyjny

Wykorzystanie otrzymanych katalizatorów w przemysłowym procesie estryfikacji kwasu octowego glicerolem jest raczej mało prawdopodobne. Wynika to z właściwości makroskopowych badanych materiałów, których, niestety, Doktorantka nie omówiła

w rozprawie. Materiały te otrzymywane są w postaci ziaren, o wymiarach w zakresie od 5 do 50 mikrometrów i charakteryzują się małą gęstością. Nie bez kozery materiały te nazywane są piankami. Powoduje to, że wydzielanie tych materiałów z fazy ciekłej metodą filtracji jest bardzo trudne. W warunkach laboratoryjnych stosuje się do tego celu wirówki, które również Doktorantka stosowała. W praktyce przemysłowej, przy dużej skali produkcji, to rozwiązanie jest niemożliwe do zastosowania. Katalizatory te mogą jednak mogą być stosowane w procesach prowadzonych zwykle w małej skali do otrzymywania substancji o specyficznych właściwościach.

W kolejnej części recenzji przedstawię bardziej szczegółowe uwagi i pytania, dotyczące syntetyzowania i badania materiałów.

1. Str. 116: Próbkę MCF, pierwszą według spisu, należałoby oznaczyć jako SBA-15, gdyż materiał ten ma strukturę charakterystyczną dla tego typu materiałów.
2. Str. 122: Czy w przypadku próbek AlMCF-64 i CuMCF-32 możemy mówić o wprowadzeniu metalu do struktury?
3. Str. 147. Gęstość ścian, czyli gęstość szkieletową, tradycyjnie oznacza się metodą piknometrii helowej. Modyfikacja materiałów MCF grupami organicznymi powoduje zmniejszenie ilości powierzchniowych hydroksyli, których pośrednią miarą jest ilości centrów Q^3 . Zmniejszenie ich ilości nie musi iść w parze ze zwiększeniem gęstości szkieletu. Również na podstawie stosunku Q^3/Q^4 nie możemy bezpośrednio wnioskować o grubości ścian. Wielkość tą można obliczyć na podstawie danych otrzymanych metodą SAXS.
4. Str. 157: Doktorantka pisze „organosilan zakotwiczony jest jedną grupą metoksyłową”, powinno być: jedną grupą siloksanową.
5. Jak można wytłumaczyć znacząco różne liczby centrów kwasowych oznaczonych metodą adsorpcji pirydyny i metodą miareczkowania amperometrycznego?
6. Str. 166: W podsumowaniu podano, że największą liczbę centrów kwasowych mają materiały modyfikowane niobem i talem. Z danych przedstawionych w tabelach 7.7 i 7.10 wynika, że w tej serii materiałów największą ilość siarki, największą liczbę centrów kwasowych H^+ oraz 100 % utlenionych grup SH oznaczono w próbce z glinem MP(9)-AlMCF10. Podobną sytuację mamy w przypadku próbki MP/AlMCF-32.
7. Materiał SBA- 15 nie ma struktury lamelarniej!!!

Praca została bardzo starannie przygotowana pod względem edytorskim. Wszystkie wykresy, mimo stosunkowo małych rozmiarów, są czytelne.

- W pracy pojawiają się jednak nieścisłości w określaniu pewnych pojęć; na przykład:
- superkrytyczne suszenie – powinno być: suszenie nadkrytyczne,
 - struktura sześcienna, o sześciennej budowie – powinno być: struktura regularna, o regularnej strukturze,
 - dyfrakcja XRD w zakresie niskokątowym - powinno być: w zakresie małokątowym,
 - niemieszana faza piankowa - powinno być: czysta faza piankowa,
 - temperatura grzania - powinno być: temperatura procesu,
 - lepsza hydroliza TEOSu - powinno być: większa szybkość reakcji hydrolizy.

Pojawiające się wielokrotnie w pracy słowo **odpompowywano** powinno być zastąpione słowem **odgazowywano** (np. wzrost temperatury **odpompowywania** materiałów). Podobnie określenia: **na** mieszadło, **na** chromatografie, **na** aparacie, powinno się zastąpić – **za pomocą** mieszadła, **za pomocą** chromatografu itd.

Ponadto:

- Str. 103: Rys. 103 nie przedstawia krzywej kalibracyjnej w metodzie XRF!!!
- Tabela 4.5 poz. 13, 14 – brak grup sulfonowych w opisie próbek.
- Str. 20: CMC – powinno być: określa najmniejsze stężenie surfaktantu, przy którym tworzą się micelle.
- Str. 23: Niejasna definicja mikroemulsji!!!

Doktorantka używa często w rozprawie nieprawidłowo słów: wyższy, niższy, mniejszy, większy. Przykłady: wyższa stabilizacja, wyższa moc kwasowa, w mniejszych temperaturach.

Część wniosków jest nie wystarczająco precyzyjnie sformułowana; w p. 8.1 wnioski 1, 2, 3, 6.; w p. 8.3 wnioski 10, 12; p. 8.4 wniosek 5. Wniosek 1 w p.8.2 jest powtórzeniem wniosku 4 z p. 8.1.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowując, mogę stwierdzić, że cel naukowy rozprawy został osiągnięty. Wyniki badań przedstawione przez Panią Katarzynę Sawicką znacząco rozszerzają wiedzę na temat metod otrzymywania efektywnych, heterogenicznych katalizatorów kwasowych z grupą propylosulfonową oraz sposobów badania ich właściwości. Doktorantka wykazała się znajomością kilkunastu technik badawczych oraz znakomitą umiejętnością interpretacji otrzymanych wyników.

Uwagi, zawarte w recenzji, nie wpływają w zasadniczy sposób na wartość recenzowanej pracy, którą oceniam bardzo wysoko. Podobnie oceniam dorobek naukowy Doktorantki i Jej aktywność w prezentowaniu wyników na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych.

Opiniowana praca w pełni spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w Ustawie z dnia z dnia 18 marca 2011 roku o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz.U. Nr 84) i wnoszę o dopuszczenie mgr Katarzyny Sawickiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

