



Kraków, 2014-05-14.

UNIwersytet Jagielloński

Wydział Chemii

30-060 KRAKÓW, ul. Ingardena 3

tel. (48-12) 633-63-77 fax (48-12) 634-05-15

Recenzja pracy doktorskiej

P. mgr Katarzyny Stawickiej p.t.

"Modyfikowane krzemionki i tlenki metali - preparatyka, charakterystyka i zastosowanie w procesie estryfikacji z udziałem glicerolu"

Celem recenzowanej pracy doktorskiej P. mgr Katarzyny Stawickiej było opracowanie heterogenicznego katalizatora do syntezy acetylogliceroli z glicerolu będącego produktem odpadowym przy produkcji biopaliw (biodisli). Produkcja acetylogliceroli dostarczyłaby cennych produktów dla przemysłu chemicznego, ponadto prowadziłoby to do obniżenia ceny paliw. Zastosowanie katalizatorów homogenicznych wiąże się z szeregiem niedogodności typowych dla katalizy homogenicznej, zatem opracowanie katalizatora heterogenicznego, który charakteryzowałby się podobną aktywnością jak katalizatory heterogeniczne jest znacznym wyzwaniem, Katalizator taki powinien charakteryzować się wysoką aktywnością i wysoką stabilnością.

Badania katalizatorów esteryfikacji glicerolu podjęto w zespole Prof. Dr Marii Ziółek, który posiada znaczne doświadczenie w badaniach katalizatorów o własnościach kwasowych i redoksowych. Zespół Prof. Ziółek ma także dużą wiedzę w syntezie i badaniu materiałów porowatych zawierających niob, cyrkon, tantal oraz inne pierwiastki których użyto do otrzymania porowatych katalizatorów do estryfikacji glicerolu.

Na uznanie zasługuje to, że Doktorantka wykonała pełny cykl opracowania katalizatora: jego syntezę, modyfikacje, pełną charakteryzację, oraz testy katalityczne.

Kolejnym dowodem wysokiej jakości pracy jest bardzo dobrze przemyślana i zrealizowana strategia syntezy katalizatorów: były to pianki typu MCF modyfikowane

metalami (Nb, Ta, Al, Cu Zr), materiały MCF modyfikowane parami modyfikatorów (metal – fosfor oraz tlenkowe materiały mezoporowate. Otrzymane materiały modyfikowano (3-merkaptapropylo)trimetoksyilanem (MPTMS) z dodatkiem H_2O_2 , co prowadziło do utworzenia silnie kwasowych grup sulfonowych ($-SO_3H$). W sumie Autorka otrzymała aż 78 preparatów, a dobrze zaplanowana strategia syntezy i modyfikacji dała możliwość prześledzenia wpływu różnych czynników na własności fizykochemiczne i katalityczne otrzymanych materiałów.

Należy także podkreślić, że Doktorantka przeprowadziła bardzo dogłębną charakterystykę otrzymanych próbek stosując liczne i komplementarne metody. Analiza chemiczna dostarczyła informacji o zawartości różnych pierwiastków w finalnych materiałach. Uzupełnieniem tych danych były wyniki badań XPS, które umożliwiły określenie składu chemicznego warstwy powierzchniowej i oraz określenie ładunków atomów powierzchniowych. Badania dyfrakcyjne dowiodły, że otrzymane materiały były amorficzne z dodatkiem małych ilości fazy SBA-15 w niektórych próbkach. Zdjęcia mikroskopowe TEM i SEM wykazały zmiany morfologii ziaren po różnych modyfikacjach. Ważną informacją dotyczącą tekstury (powierzchni właściwej oraz rozkładu średnic porów) były wyniki badań sorpcji azotu. Jedną z ważniejszych metod badawczych była spektrometria IR tak techniką pastylki w KBr, jak i techniką „in situ” w kuwecie próżniowej. Ta ostatnia metoda dostarczyła informacji o wiązaniu modyfikatora organicznego (MPTMS) z nośnikiem, oraz o jego utlenieniu. Do najważniejszych należały wyniki badań IR adsorpcji pirydyny, które udowodniły tworzenie centrów kwasowych, a pomiary ilościowe pozwoliły na oznaczenie ich stężenia. Autorka przeprowadziła także badania desorpcji pirydyny, co pozwoliło na określenie mocy kwasowej tych centrów. Należy tutaj podkreślić, że tak pomiary ilościowe adsorpcji pirydyny, jak i badania jej desorpcji są stosunkowo rzadko prowadzone w innych laboratoriach. Uzupełnieniem badań IR były badania spektrometrii Ramana, które pozwoliły na śledzenie zmian stężenia reagentów w trakcie formowania MCF, oraz wpływu obecności metalu na szybkość tworzenia grup sulfonowych generujących centra kwasowe. Należy tutaj zaznaczyć, że pomiary spektroskopii Ramana „in situ” są wielką rzadkością w badaniach katalizatorów. Innych niezależnych od badań IR danych o kwasowości dostarczyły badania miareczkowania amperometrycznego.

Informacji na temat statusu Si oraz Al w otrzymanych materiałach oraz o zmianie tego statusu po modyfikacji MPTMS dostarczyły pomiary ^{29}Si oraz ^{27}Al MAS NMR, zaś dodatkowo pomiary ^{13}C MAS NMR dowiodły w jaki sposób zakotwiczony na nośniku jest

organosilan. Ważnych informacji na temat egzotermicznych efektów utlenienia grup tiolowych i tworzenia grup sulfonowych dostarczyła analiza termiczna DTG/TGA.

To zestawienie metod stosowanych przez Doktorantkę dowodzi jak wszechstronnej analizie poddała ona proces tworzenia katalizatorów, oraz jak wszechstronna była charakterystyka ich własności. Zdaniem recenzenta jest to jeden z powodów sukcesu pracy P. mgr Stawickiej.

Najważniejszą częścią pracy dotyczącej katalizy są testy katalityczne. Doktorantka wykonała badania dwóch reakcji: konwersji 2,5-heksanodionu oraz estryfikacji glicerolu. Pierwsza reakcja: konwersja 2,5-heksanodionu jest reakcją testową na obecność centrów tak kwasowych, jak i zasadowych, a uzyskane wyniki są uzupełnieniem danych z badań IR

Lektura pracy przekonuje, że P. mgr Katarzyna Stawicka opanowała dobrze interpretacje wyników uzyskanych bardzo różnorodnymi metodami. Interpretacja wyników tak różnorodnych metod badawczych wymaga dobrej znajomości fizykochemii.

Większość prac w recenzowanej pracy zrealizowano w Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza, część pomiarów wykonano podczas stażu w Instytucie Katalizy PAN w Krakowie, oraz podczas stażu w Instytucie Katalizy i Petrochemii w Madrycie. Na uznanie zasługuje to, że Doktorantka właściwie wykorzystała staże naukowe w ramach programu ERASMUS oraz staż w Instytucie Katalizy, realizując tam badania, które nie mogły być wykonane na miejscu i włączając wyniki do pracy doktorskiej.

Zastosowanie licznych metod charakterystyki katalizatorów pozwoliło na dokonanie licznych obserwacji dotyczących tworzenia pianek MCF, ich modyfikacji organosilanem, utlenienia grup tiolowych do sulfonowych, stabilności grup sulfonowych własności kwasowych otrzymanych materiałów (centra kwasowe są aktywne w estryfikacji), wpływu fosforu na własności otrzymanych katalizatorów. Wyniki dotyczące charakterystyki katalizatorów korelowano z wynikami testów katalitycznych.

Najważniejszymi osiągnięciami recenzowanej pracy dotyczącymi tworzenia, i natury centrów aktywnych było:

1. Zgłębienie mechanizmu tworzenia metalokrzemianowych pianek komórkowych typu MCF modyfikowanych MPTMS w trakcie syntezy i udowodnienie, że niektóre metale przejściowe (Nb, Ta) już w pierwszym etapie syntezy biorą udział w tworzeniu szkieletu MCF, a inne metale jak miedź i cyrkon dodane do mieszaniny reakcyjnej powodują zastopowanie pierwszego etapu syntezy mezoporowatych pianek komórkowych wskutek utworzenia kompleksów z reagentami (głównie MPTMS). Kompleksy te ulegają rozkładowi w drugim etapie syntezy MCF pod

wpływem wygrzewania mieszaniny syntezowej w piecu, co umożliwia uzyskanie pianki komórkowej MCF.

2. Udowodnienie możliwości otrzymania metalokrzemianowych materiałów MCF modyfikowanych MPTMS w znacznie krótszym czasie (5 h mieszania) niż tradycyjnie stosowany (20 h mieszania).
3. Udowodnienie, że MPTMS stosowany jako modyfikator dla otrzymania centrów kwasowych po utlenieniu nadtlakiem wodoru, pełni także rolę ko-surfaktanta wpływającego na jakość otrzymanych pianek komórkowych.
4. Wykazanie różnic w zakotwiczeniu MPTMS (w pobliżu okien lub wewnątrz komory) i efektywności utleniania grup tiolowych do sulfonowych w zależności od sposobu jego wprowadzania (w trakcie syntezy lub zakotwiczenie po syntezowe).
5. Wyjaśnienie przyczyn różnej efektywności tworzenia grup sulfonowych (BAS) w zależności od natury metalu przejściowego. W piankach modyfikowanych niobem, tantalum oraz molibdenem uzyskano największą skuteczność utleniania grup $-SH$ wskutek otrzymania w ich obecności rodników utleniających powstałych w wyniku oddziaływania metali z nadtlakiem wodoru.
6. Wykazanie korelacji pomiędzy liczbą centrów kwasowych na powierzchni katalizatora, ich mocą oraz dostępnością dla reagentów a aktywnością katalizatora w reakcji estryfikacji kwasu octowego glicerolem. Najefektywniejsze są katalizatory, w których MPTMS jest zlokalizowany u obrzeży okien. Taka lokalizacja jest wynikiem wprowadzania MPTMS w trakcie syntezy MCF.

Najważniejszym sukcesem pracy dotyczącej katalizatorów jest znalezienie katalizatora, którego aktywność i stabilność byłyby porównywalne, lub lepsze niż innych katalizatorów opisanych w literaturze, lub stosowanych w przemyśle. Otóż takim sukcesem Doktorantki było opracowanie katalizatora będącego piankami komórkowymi modyfikowanymi podczas syntezy niobem, tantalum, miedzią, cyrkonem i fosforem i dodatkowo zawierające organosilan wprowadzony podczas syntezy. Autorka określiła także odporność na wymywanie czynnika organicznego w środowisku reakcji. Tutaj okazało się, że katalizator do którego wprowadzono MPTMS w czasie syntezy wykazywał wyższą stabilność, niż katalizator, do którego MPTMS wprowadzono metodą postsyntezy. Sukcesem pracy było to, że P. Mgr Stawicka opracowała katalizator, którego aktywność była zbliżona do aktywności komercyjnie stosowanych żywic jonowymiennych typu Amberlyst i Nafion, oraz o wyższej stabilności niż komercyjny Nafion.

Redakcję pracy oceniam wysoko. Część literaturowa jest obszerną i wyczerpującą monografią na temat i materiałów MCF i mezoporowatych tlenków, ich modyfikacji i własności, oraz na temat reakcji glicerolu ze specjalnym uwzględnieniem estryfikacji.

Recenzent ocenia wysoko zamieszczenie rozdziału "Krytyczna analiza niektórych danych literaturowych dotyczących syntez i zastosowania MCF". Doktorantka skomentowała rolę jonów chlorkowych niecałkowicie usuniętych przy przemywaniu otrzymanych materiałów na ich własności, oraz wykorzystała tę wiedzę w swej pracy używając do przemywania wody destylowanej wolnej od jonów chlorkowych. Drugim ważnym punktem krytycznej oceny danych literaturowych był problem dyfuzji i dostępności centrów aktywnych dla cząsteczek reagentów.

W części doświadczalnej Autorka przedstawiła szczegółowy opis preparatyki, oraz opis metod stosowanych do charakterystyki katalizatorów i testów katalitycznych. Wyniki badań własnych zostały opisane w sposób szczegółowy i uporządkowany w kolejności prowadzonych modyfikacji. Streszczenia najważniejszych wniosków na końcu każdego rozdziału ułatwiają czytanie pracy.

Wyniki uzyskane w pracy doktorskiej P. mgr Stawickiej zostały przedstawione w formie 4 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych, oraz przedstawione w formie 14 prezentacji podczas krajowych i międzynarodowych konferencji naukowych

Uwag krytycznych nie mam, jednak dwa punkty zasługują na dyskusję. Pierwszy dotyczy widm ^{29}Si MAS NMR przedstawionych na rysunkach 7.6 i 7.40.. Autorka interpretuje słabe sygnały o intensywności porównywalnej z szumami obecnymi na widmach. Zdaniem recenzenta, taka interpretacja jest wątpliwa.

Autorka badała stężenie centrów protonowych na drodze pomiarów IR sorpcji pirydyny, oraz miareczkowania amperometrycznego. Wyniki uzyskane za pomocą spektrometrii IR są około dwukrotnie niższe niż otrzymane na drodze miareczkowania. Wydaje się że jedną z przyczyn tej różnicy jest wykorzystanie błędnej wartości współczynnika ekstynkcji pasma 1545 cm^{-1} jony pirydynowego ($1.8\text{ cm}/\mu\text{mol}$) zaczerpniętej z pracy Khatbu, Chevreau i Lavalleya z roku 1994. W swej nowszej pracy (Thibault-Starzyk i wsp. z roku 2004) podali niższą wartość współczynnika ekstynkcji: $1.36\text{ cm}/\mu\text{mol}$, zaś w pracy autora recenzji z roku 1997 wynika jeszcze niższa wartość współczynnika: $1.13\text{ cm}/\mu\text{mol}$. Gdyby użyć do obliczeń te niższe wartości współczynnika ekstynkcji, to otrzymane na drodze pomiarów IR wartości stężeń centrów protonowych byłyby wyższe i bardziej zbliżone do wartości otrzymanych z miareczkowania.

Uwagi te nie obniżają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy P. mgr Stawickiej i stwierdzam, że spełnia ona wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z wymogami art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny pracy, a zwłaszcza: szeroki zakres badań, doskonale zaplanowaną strategię syntezy i modyfikacji katalizatorów, bardzo dogłębną ich charakterystykę, a także fakt, że otrzymano katalizator o parametrach podobnych, czy nawet przewyższających katalizatory komercyjne proponuję wyróżnienie pracy P. mgr Katarzyny Stawickiej. Dodatkowo, przemawia za tym znaczny dorobek publikacyjny Doktorantki.



Prof. Dr Jerzy Datka