

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

KATEDRA MINERALOGII, PETROGRAFII I GEOCHEMII

Kraków, dn. 21.04.2023

prof. dr hab. inż. Jakub Matusik
tel. (12) 617 5233, 601 774 615
e-mail: jmatusik@agh.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Anny Katarzyny Walczyk pt.:
„Solid base materials derived from sepiolite and talc by dry milling
and alkali activation”

Formalną podstawą wykonania recenzji rozprawy jest pismo (SN/13/2023) prof. dr. hab. Piotra Warszyńskiego, Dyrektora Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk z dnia 31 marca 2023 roku.

1. Tematyka i cele pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska poświęcona jest syntezie, charakterystyce i ocenie właściwości katalitycznych warstwowych krzemianów magnezu. W szczególności cele rozprawy obejmują: **(1)** wykorzystanie naturalnie występujących krzemianów: sepiolitu i talku do otrzymywania katalizatorów heterogenicznych o zasadowych centrach aktywnych, **(2)** ocenę możliwości generowania zasadowych centrów aktywnych sepiolitu i talku metodami polegającymi na mechanicznym ucieraniu w młynku planetarnym oraz mokrej aktywacji zasadowej, **(3)** zbadanie przemian i procesów transformacji sepiolitu i talku, rozumianych jako zmiany składu chemicznego, zmiany strukturalne oraz teksturalne, **(4)** ocenę zasadowych właściwości katalitycznych otrzymanych materiałów w dwóch wybranych reakcjach: kondensacji aldolowej i utlenianiu Baeyera-Villigera

cykloheksanonu do kaprolaktonu oraz (5) ocenę właściwości adsorpcyjnych materiałów względem CO₂.

Przeprowadzone badania miały przede wszystkim na celu rozwój tematyki związanej z projektowaniem katalizatorów o zasadowych centrach aktywnych mogących znaleźć zastosowanie w katalizie heterogenicznej. Nie są one tak rozpowszechnione i zbadane jak katalizatory kwasowe stosowane m.in. w procesach rafinacji i krakingu ropy naftowej. Natomiast wiedza odnośnie zasadowych katalizatorów gromadzona jest od lat 50-tych XX w. Ciągle jednak w przemysłowych reakcjach organicznych, gdzie wymagane są zasadowe centra aktywne, głównie stosowane są roztwory mocnych zasad sodu i potasu. Takie rozwiązanie ma szereg wad związanych m.in. z generowaniem dużych ilości żrących ścieków oraz problemami separacji katalizatora po przeprowadzonej reakcji z układów typu „batch”. Rozwiązaniem tych problemów zajęto się w pracy doktorskiej poprzez zastosowanie minerałów warstwowych o naturalnych właściwościach zasadowych. Mają one w założeniu pełnić funkcję katalizatora heterogenicznego również w reaktorach przepływowych, a ich zastosowanie docelowo powinno wpisywać się w ideę zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju.

2. Forma pracy doktorskiej i jej ogólna charakterystyka

Praca doktorska przygotowana została pod opieką **prof. dr hab. Ewy Serwickiej-Bahranowskiej** z Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN jako głównego promotora oraz **prof. dr. hab. inż. Macieja Sitarza** z Wydziału Ceramiki i Inżynierii Materiałowej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie jako promotora pomocniczego.

Praca przygotowana została w języku angielskim w tradycyjnej formie książkowej i liczy 124 strony. Została ona podzielona na 7 rozdziałów: I. Wstęp, II. Cele pracy, III. Przegląd literatury, IV. Część eksperymentalną – metodykę badań, V. Wyniki badań i dyskusję, VI. Wnioski i ostatni VII rozdział to spis literatury, który zawiera listę 236 cytowanych pozycji.

Wstęp pracy doktorskiej zawiera ogólne, zwarte wprowadzenie podkreślające motywację podjęcia tematyki, najważniejsze elementy związane z zasadowymi katalizatorami i ich zastosowaniami w przemyśle oraz właściwościami krzemianów magnezu, w tym minerałów warstwowych będących przedmiotem badań. W kolejnym krótkim rozdziale zdefiniowane zostały **cele pracy**. Następny rozdział prezentuje

informacje dotyczące **wyjściowych mineralów** i ich pochodzenia oraz sposobu **przeprowadzenia eksperymentów**. W rozdziale zawarto również wszystkie informacje dotyczące zastosowanych metod analitycznych z podaniem szczegółowych warunków wykonywania pomiarów i analiz.

Rozdział 5 pracy doktorskiej stanowi główny jej element. Zawarte zostały tutaj wszystkie uzyskane wyniki podzielone na 3 podrozdziały, w których osobno omawiane są wyniki dla sepiolitu i talku aktywowanych poprzez mechaniczne ucieranie i/lub aktywację zasadową. Pracę kończy **podsumowanie** najważniejszych obserwacji i ustaleń, podsumowaniami zakończone są również 3 podrozdziały prezentujące wyniki badań.

Należy podkreślić, iż wszystkie wyniki przedstawione w recenzowanej pracy są przedmiotem **3 poniższych publikacji**: dwóch w czasopiśmie *Applied Clay Science* opublikowanych w latach 2020 i 2023 oraz jednej w czasopiśmie *Materials* (MDPI) opublikowanej w roku 2020. Każda z tych publikacji poddana została już recenzji i z pewnością ułatwiło to opracowanie ostatecznej, książkowej wersji rozprawy.

Przyjęta przez Doktorantkę forma rozprawy doktorskiej jest dopuszczalna i zgodna ze stosowanymi i obecnie obowiązującymi aktami prawnymi.

Walczyk, A., Michalik, A., Napruszewska, B.D., Kryściak-Czerwenka, J., Karcz, R., Duraczyńska, D., Socha, R.P., Olejniczak, Z., Gawęł, A., Klimek, A., Wójcik-Bania, M., Bahranowski, K., Serwicka, E.M. (2020). New insight into the phase transformation of sepiolite upon alkali activation: Impact on composition, structure, texture, and catalytic/sorptive properties. *Applied Clay Science*, **195**, 105740.

Walczyk, A., Karcz, R., Kryściak-Czerwenka, J., Napruszewska, B.D., Duraczyńska, D., Michalik, A., Olejniczak, Z., Tomczyk, A., Klimek, A., Bahranowski, K., Serwicka, E.M. (2020). Influence of dry milling on phase transformation of sepiolite upon alkali activation: implications for textural, catalytic and sorptive properties. *Materials*, **13**, 3936.

Walczyk, A., Napruszewska, B.D., Kryściak-Czerwenka, J., Duraczyńska, D., Karcz, R., Serwicka, E.M., Jeleń, P., Sitarz, M., Olejniczak, Z. (2023). Talc modified by milling and alkali activation: Physico-chemical characterization and application in base catalysis. *Applied Clay Science*, **232**, 106768.

3. Uwagi merytoryczne i dyskusyjne

W tym rozdziale przedstawiam kolejno uwagi i komentarze dotyczące merytorycznych kwestii związanych z badaniami przedstawionymi w pracy doktorskiej do wybranych rozdziałów. Numeracja wszystkich uwag jest ciągła.

IV. Experimental

str. 33, tabela 3

(1) Na jakiej podstawie dobrano **warunki modyfikacji materiałów** (np. temperatura i czas reakcji)? Czy warunki prowadzenia modyfikacji materiałów były poprzedzone eksperymentami pilotażowymi? Na podstawie uzyskanych wyników nie mamy szczegółowych informacji o **kinetyce procesów transformacji minerałów**, która jest ważna z punktu widzenia ich otrzymywania. Pobierając próbki materiału do analizy, z jednego eksperymentu aktywacji, dla większej liczby interwałów czasowych można by określić jak w czasie następuje np. desilikacja warstwy tetraedrycznej lub wzrost ilości zasadowych centrów aktywnych.

(2) Jaka jest **różnica pomiędzy próbkami Sep/NaOH/3h/90°C i Sep/NaOH/3h**? Z opisu warunków modyfikacji wynika, że w obydwu przypadkach sepiolit był modyfikowany w ten sam sposób.

str. 34, adsorpcja/desorpcja azotu

(3) W analizie porowatości materiałów została wyliczona **średnia średnica porów** z zależności, która zakłada, że mamy do czynienia z porami cylindrycznymi. Przy tak skomplikowanej morfologii materiałów jest to bardzo duże uogólnienie. Dużo lepszym rozwiązaniem jest zaprezentowanie pełnego rozkładu wielkości porów (PSD). **Jak wyglądają diagramy PSD dla badanych próbek**, które można było umieścić w załącznikach do pracy?

str. 35, analiza ilościowa zasadowych centrów aktywnych

(4) Ilościowa analiza zasadowych centrów aktywnych prowadzona była w bardzo małej skali tj. do analizy użyto ok. 10 mg próbki, która poddana została reakcji z 10 ml roztworu kwasu benzoesowego w cykloheksanie. W wynikach nie podano **błędu analizy** (np.

w formie odchylenia standardowego), który w tym przypadku mógł być duży.
Czy wykonano dodatkowe powtórzenia tj. duplikaty/triplikaty?

str. 36, adsorpcja CO₂

(5) Pomiar wielkości adsorpcji CO₂ mierzono dwoma metodami: w funkcji ciśnienia z wykorzystaniem aparatury Micromeritics ASAP 2020 i z wykorzystaniem analizy termogravimetrycznej. W pracy zaprezentowano wyłącznie końcowe wyniki wielkości adsorpcji CO₂ wyrażone w mmol/g. **Czy wyniki z dwóch metod uśredniano?** Jaka była **zgodność oznaczenia** wielkości adsorpcji CO₂ mierzona dwoma różnymi metodami? Jaka jest **czułość wykonania pomiaru** w przypadku metody termogravimetrycznej?

(6) Cenną informacją byłoby zamieszczenie, w załącznikach do pracy, **pełnych izoterm adsorpcji CO₂ w funkcji ciśnienia**. Jak wyglądały zarejestrowane izotermy?

str. 36, testy katalityczne

(7) W metodyce prowadzenia eksperymentów podano, iż poszczególne testy katalityczne wykonano w triplikatach. Jakie były **błędy oznaczeń** (np. odchylenie standardowe, procentowy błąd analizy)? Nie podano ich w rozprawie ani publikacjach oraz nie uwzględniono w wyraźny sposób na figurach w postaci np. słupków błędów, a są to bardzo ważne informacje pokazujące rozrzut wyników i informują o powtarzalności badanej reakcji.

V. Results and discussion

Proszę o odniesienie się do ogólnych uwag, które dotyczą całego rozdziału:

(8) Jedną z przewag zastosowania zasadowego katalizatora heterogenicznego otrzymanego na bazie minerału jest wyeliminowanie stosowania roztworów nieorganicznych zasad jako katalizatorów homogenicznych. Natomiast badania wskazują, że **użycie zasad jest konieczne do modyfikacji** minerałów: sepiolitu i talku. Czy w takim razie zastosowanie krzemianów warstwowych faktycznie ograniczy **ilość generowanych ścieków** i wpisuje się **ideę zielonej chemii**?

(9) W rozprawie i publikacjach **brakuje porównania aktywności katalitycznej** (w tym parametrów takich jak selektywność i konwersja) otrzymanych materiałów z innymi stosowanymi katalizatorami heterogenicznymi w szczególności dla 2 testowanych reakcji oraz porównania ich efektywności z klasycznie stosowaną katalizą homogeniczną. Analogicznie **brakuje porównania w zakresie ilościowej analizy centrów zasadowych** z innymi materiałami. W rezultacie czytelnik nie jest w stanie stwierdzić, czy zmierzona ilość zasadowych centrów aktywnych i prezentowana aktywność katalityczna są na wysokim poziomie i np. przewyższają obecnie stosowane katalizatory. Proszę o komentarz jak wygląda takie porównanie z materiałami, które są wymieniane w rozprawie np. strukturami typu LDH (layered double hydroxides) i innymi minerałami, których powierzchnię zmodyfikowano aminami o różnej rzędowości.

(10) Wyniki testów katalitycznych zostały zaprezentowane w postaci figur, z których odczytać można uzysk pożądanego produktu reakcji (DAA lub kaprolakton) w jednostkach molowych na gram zastosowanego katalizatora. Ten sposób prezentacji pozwala wprowadzić na porównanie różnych materiałów ze sobą w zastosowanych warunkach eksperymentalnych. **Natomiast brakuje wyraźnego porównania stopnia konwersji i selektywności** badanych katalizatorów co jest kluczem do oceny ich przydatności w realnych zastosowaniach. Doktorantka ograniczyła się tutaj jedynie do podania pewnych zakresów wartości w tekście zamiast podać wyniki dla wszystkich badanych próbek, co pozwoliłoby na prześledzenie trendów i zmienności.

(11) Często wadą katalizatorów heterogenicznych jest spadek ich aktywności na skutek m.in. adsorpcji na ich powierzchni produktów reakcji, co powoduje blokowanie porowatości, centrów aktywnych i spadek powierzchni właściwej. Dlatego kluczowym parametrem warunkującym zastosowanie katalizatora jest **możliwość jego regeneracji** po separacji oraz ponowne wykorzystanie. W pracy nie zostały wykonane badania związane z regeneracją. A można mieć obawy, że np. wodorotlenek magnezu obecny w kanałach sepiolitu zostanie selektywnie usunięty w trakcie reakcji katalitycznej, co spowoduje drastyczny spadek aktywności.

(12) Czy opłacalne jest wprowadzenie opracowanych katalizatorów heterogenicznych biorąc pod uwagę sposób ich przygotowania i aktywność w porównaniu z aktualnie dostępnymi katalizatorami i stosowanymi technologiami?

V.1. Alkali-treated sepiolite

W rozdziale wykazano, iż aktywacja alkaliczna prowadzi do transformacji sepiolitu w loughlinit (Na-sepiolit), z którego struktury selektywnie usunięte zostały centralne tetraedry krzemowo-tlenowe, natomiast kanały strukturalne wypełnione zostały wodorotlenkiem magnezu. Powstał on na skutek reakcji strącania jonów magnezu w warunkach alkalicznych, które uwolnione zostały ze struktury sepiolitu. Nanokrystaliczny wodorotlenek magnezu w największym stopniu przyczynił się do wzrostu zasadowości badanych materiałów i jednocześnie do wyraźnego wzrostu aktywności katalitycznej w badanych reakcjach.

Pytanie do rozdziału:

(13) Ważnym parametrem materiałów o właściwościach katalitycznych i adsorpcyjnych jest ich stabilność chemiczna i termiczna w reakcjach/procesach w jakich są one stosowane. Otrzymane w rozdziale materiały cechuje obecność $Mg(OH)_2$, który wg metody XRD jest amorficzny, a wg metody NIR może być to częściowo brucyt. Z pewnością wypełnia on pory strukturalne sepiolitu, co potwierdza spadek powierzchni właściwej i mikroporowatości dla modyfikowanych materiałów w porównaniu do wyjściowego sepiolitu. Dodatkowo wg metody XPS powierzchnia $Mg(OH)_2$ jest w dużym stopniu pokryta anionami węglanowymi powstałymi na skutek reakcji z atmosferycznym CO_2 . **Jaka jest przewidywana stabilność otrzymanego katalizatora** w warunkach jego pracy tj. m.in. pH i temperatury? Te czynniki mogą selektywnie zmienić zasadowy charakter katalizatora sepiolitowego.

V.2. Ground and alkali-treated sepiolite

W rozdziale wykazano, iż aktywacja alkaliczna poprzedzona dodatkowym mechanicznym ucieraniem próbki w znaczący sposób zmienia sposób transformacji sepiolitu. Ucieranie skutkujące amorfizacją struktury powoduje, że sepiolit jest dużo bardziej podatny na desilikację i przemianę w uwodniony krzemian magnezu (MSH). W odróżnieniu od czystej aktywacji alkalicznej, desilikacja obejmuje już nie tylko

centralne elementy warstwy tetraedrycznej ale jej całość, co potwierdza metoda NMR. Nie tworzy się tutaj też loughlinit, natomiast w długo ucieranych próbkach stwierdzono obecność brucytu. Zaobserwowano, że aktywność katalityczna uzależniona jest w tym przypadku nie tylko od ilości centrów aktywnych, ale również parametrów teksturalnych materiałów.

Pytanie do rozdziału:

(14) Testy aktywności katalitycznej dla reakcji utleniania cykloheksanonu do kaprolaktanu wskazały, że **katalizatory otrzymane poprzez mechaniczne ucieranie i aktywację zasadową wykazują wyraźnie niższą aktywność** niż katalizatory otrzymane wyłącznie na drodze aktywacji zasadowej. Pomimo tego, że ta pierwsza grupa ma wyraźnie lepiej rozwiniętą teksturę (2-3x większa powierzchnia właściwa i znaczący udział mikroporów) i charakteryzuje się podobną zasadowością powierzchni. Jakie eksperymenty należałoby zaplanować i wykonać, aby wyjaśnić takie zachowanie materiałów? Czy można takie zjawisko wiązać z różnicami w gęstości dystrybucji centrów aktywnych obecnych na powierzchni i tym samym różnicami w zdolnościach adsorpcyjnych materiałów?

V.3. Ground and alkali-treated-talc

Kluczowe wyniki zaprezentowane w podrozdziale wskazują na możliwość otrzymania materiałów o wysokiej aktywności katalitycznej na bazie talku, którego struktura nie generuje ładunku i sam minerał ma niewielką powierzchnię właściwą (ok. 7 m²/g). Niezbędnym etapem modyfikacji było ucieranie mechaniczne, które zintensyfikowało depolimeryzację warstw tetraedrycznych i w konsekwencji doprowadziło do utworzenia nowej fazy będącej uwodnionym krzemianem magnezu. Materiał ten charakteryzował się wysoką powierzchnią właściwą, rozwiniętą mikroporowatością i obecnością zasadowych centrów aktywnych. Utworzony materiał wykazywał aktywność katalityczną w reakcji kondensacji aldolowej.

Pytanie do rozdziału:

(15) Dlaczego dla modyfikowanego talku **nie przeprowadzono reakcji utleniania cykloheksanonu do kaprolaktanu**? Pozwoliłoby to porównać aktywność tego materiału z katalizatorami otrzymanymi na bazie sepiolitu. W reakcji kondensacji aldolowej

najlepszy katalizator otrzymany na bazie talku spisywał się podobnie jak najlepszy katalizator na bazie sepiolitu aktywowanego wyłącznie zasadą.

4. Uwagi techniczne (komentarze)

W tym rozdziale przedstawiam kolejno uwagi i komentarze dotyczące wyłącznie kwestii technicznych przygotowania rozprawy doktorskiej.

Rozprawa doktorska napisana została na bazie w/w 3 opublikowanych artykułów i jest naturalnym połączeniem zawartych w nich treści. Publikacje jak najbardziej stanowią **jednotematyczny cykl badań** i zostały w sposób przemyślany połączone w książkową formę. W rozprawie ponownie wykorzystano niektóre figury z publikacji. W takim przypadku sugerowałbym w ich podpisach umieścić informację o zgodzie otrzymanej od wydawnictwa na przetwarzanie danych. Pomimo, że figury są autorstwa doktorantki, taka zgoda jest wymagana. Można otrzymać ją bezpłatnie wypełniając formularz poprzez portal np. ScienceDirect, gdzie zostaniemy przekierowani do portalu RightsLink.

Rozprawa została napisana **językowo na bardzo wysokim poziomie**. Należy podkreślić, iż nie znalazłem żadnych (nawet najmniejszych) uchybień językowych na 124 stronach tekstu, co świadczy o bardzo drobiazgowej edycji rozprawy przez doktorantkę.

Początkowo zwrócił moją uwagę **nieco raportowy sposób przygotowania rozprawy** tzn. wyniki są omawiane kolejno dla każdej z metod analitycznych i aby zachować przejrzystość rozdziały kończą się krótkimi podsumowaniami. Nie jest to forma przyjęta np. dla publikacji w czasopismach z najwyższej półki, gdzie wyniki stanowią syntezę myśli i obserwacji otrzymanych z wszystkich wykonanych analiz. A mniej istotne, rutynowe obserwacje i pomiary są umieszczane w suplemencie. Jednak w przypadku tej konkretnej pracy doktorskiej, gdzie prowadzona jest bardzo wnikliwa dyskusja i doktorantka chce przekazać wszystkie szczegółowe ustalenia ta forma jest jak najbardziej odpowiednia.

Pokusiłbym się jednak o **wydzielenie i połączenie 3 podrozdziałów dotyczących badań aktywności katalitycznej** i zebranie ich w jednym rozdziale. Umożliwiłoby to czytelnikowi porównanie właściwości wszystkich uzyskanych materiałów. W obecnej wersji pracy brakuje np. figur, które w klarowny sposób stanowiłyby porównanie ilości centrów aktywnych i aktywności katalitycznej. Figury, które są w pracy, w każdym z podrozdziałów są wykonane w nieco inny sposób, co utrudnia porównanie.

5. Ocena ogólna pracy doktorskiej

Przedstawiona rozprawa pomimo krytycznych uwag i drobnych niedoskonałości, które wskazałem w rozdziałach 3 i 4 recenzji **jest bardzo wartościowym opracowaniem interdyscyplinarnym** z zakresu katalizy heterogenicznej i inżynierii materiałów mineralnych. Praca składa się z odpowiednio skonstruowanej części wprowadzającej i poprawnie zaplanowanej części badawczej. Zwraca uwagę **duża liczba zastosowanych technik analitycznych**, których użycie jest w pełni uzasadnione. W szczególności wyniki dotyczące charakterystyki materiałów są zaprezentowane w sposób jasny i przejrzysty oraz zawarto ich **bardzo szczegółową interpretację** popartą licznymi odniesieniami do dostępnej literatury.

6. Ocena końcowa pracy doktorskiej

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Anny Katarzyny Walczyk pt.: „**Solid base materials derived from sepiolite and talc by dry milling and alkali activation**” spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, z dnia 20 lipca 2018 r. (tj. Dz. U. 2022, poz. 574 z późn. zm.). Wobec powyższego, wnioskuję o dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,

Jakub Matusik

