

Prof. dr hab. Arkadiusz Derkowski
Instytut Nauk Geologicznych PAN
Ośrodek Badawczy w Krakowie
Ul. Senacka 1, 31-002 Kraków

Kraków, 13.05.2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Anny Katarzyny Walczyk pt.

„Solid base materials derived from sepiolite and talc by dry milling and alkali activation”.

wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk, zgodnie z dokumentami z dnia 31 marca 2023r.

Forma pracy doktorskiej

Praca doktorska wykonana została w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN pod opieką naukową prof. dr hab. Ewy Serwickiej-Bahranowskiej oraz prof. dr hab. Macieja Sitarza.

Rozprawa stanowi monografię napisaną w języku angielskim, opartą o trzy artykuły opublikowane przez Doktorantkę i Jej promotorów w wysokoimpaktowych czasopismach o światowym zasięgu z zakresu mineralogii oraz mineralogii ilastej. Wszystkie trzy artykuły są wieloautorskie, a Pani mgr. Anna Walczyk jest w nich pierwszym autorem. Poza wynikami, opartymi o opublikowane dane, rozprawa zawiera bardzo szeroki wstęp, szczegółowy opis metodologiczny, opis struktur badanych materiałów oraz bardzo szeroki przegląd literatury z zakresu procesów aktywacji talku i sepiolitu oraz użycia ich do katalizy. Bogaty rozdział poświęcony jest opisowi procesów i mechanizmów katalizy. Rozprawę zamyka dwustronicowy rozdział z wnioskami i 236 pozycji cytowanej literatury.

Ocena ogólna Rozprawy

Recenzowana rozprawa jest przykładem, jak powinna wyglądać rozprawa doktorska. Pierwsze rozdziały obejmują bardzo dogłębny opis materiału badawczego, jego reakcji oraz procesów katalizy. Pozwalają one czytelnikowi nawet niebędącemu specjalistą w zakresie badanych materiałów lub procesów na zorientowanie się w temacie i zrozumienie celu pracy. Dzięki tym rozdziałom czytelnik ma szansę na ocenę ważkości tematu i docenienie szerokiej wiedzy Doktorantki w dyscyplinie.

Materiał badawczy, reakcje aktywacji i metodologia badań przedstawione są w sposób klarowny przed wynikami badań, które podzielone są na trzy podrozdziały, dotyczące kolejno sepiolitu

aktywowanego zasadą NaOH, sepiolitu mielonego i traktowanego NaOH oraz talku mielonego i traktowanego NaOH.

Podziw budzi ilość zaawansowanych metod, których Doktorantka użyła zarówno do analizy przemian materiału jak i jego właściwości teksturalnych i katalitycznych. Nawet jeśli nie wszystkie wyniki były przez Doktorantkę pozyskane samodzielnie, doświadczenie w użyciu tak bogatej i wieloaspektowej metodologii, umiejętność opisu wyników i ich interpretacji, stawia Doktorantkę w czołówce badaczy władających wieloma narzędziami pomiarowymi. Pozwala to na skupieniu się na rozwiązaniu problemu, do którego dobiera się właściwą metodologię.

Użycie wielu metod niesie jednak ryzyko, którego Doktorantka nie uniknęła: wyniki różnorodnych analiz na tym samym materiale nie zawsze pokazują spójny obraz, choć – teoretycznie - powinny. Wręcz odwrotnie, często wyniki przeczą sobie nawzajem i żeby je spójnie zinterpretować potrzeba ogromnej wiedzy, wykraczającej poza oczekiwania poziomu rozprawy doktorskiej. Nie wszystkie próby takiej interpretacji zakończyły się sukcesem Doktorantki, co jednak nie obniża wysokiej jakości niniejszej rozprawy.

Cel pracy badawczej został jasno zdefiniowany, użyta właściwej metodologii, a wyniki i interpretacja są klarownie opisane. Praca zawiera oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, opartego na dogłębnej znajomości wcześniejszych prac z dyscypliny.

Szczegółowe uwagi

Rozdział V.1.

Ocena przeobrażeń sepiolitu podczas aktywacji z NaOH jest najsłabszą częścią pracy. Interpretacje danych analitycznych dają niespójny obraz, czasem wręcz sprzeczny.

Pierwszym problemem są domieszki innych minerałów w materiale wyjściowym. Doktorantka porównuje szczegółowo wyniki analiz materiału po aktywacji z materiałem wyjściowym interpretując przemiany w zakresie strukturalnym. Szczegółowe porównanie danych chemicznych, strukturalnych i spektroskopowych wymaga zrozumienia składu fazowego próbki lub minimalizacji możliwego wpływu domieszek lub nierozpoznanych faz na interpretację. Dlaczego nie próbowano nawet usunąć tych domieszek lub – przynajmniej – porządnie skwantyfikować? Kwarc z badanych próbek jest możliwy do usunięcia wyłącznie przez frakcjonację ziarnową, zatem trudną do zrealizowania bez drastycznego zmniejszenia ilości materiału wyjściowego do eksperymentów ale usuwanie węglanów przy pomocy kwasu octowego buforowanego octanem sodu (czyli utrzymująca pH ok. 5) jest standardową procedurą znaną i używaną od dekad, nieprowadzącą do przemian minerałów ilastych.

Jak zidentyfikowano loughlinit? Czy tylko na podstawie jednego refleksu? A może mamy do czynienia z mieszaniną loughlinit-sepiolit lub loughlinit z fazą amorficzną?

Skąd pochodzi ok. 2.0% Al_2O_3 w składzie materiału wyjściowego? Skoro nie stwierdzono obecności żadnych domieszek glinokrzemianów, zatem musi być to podstawienie w strukturze sepiolitu. Jak zatem interpretować brak zmienności Al podczas reakcji aktywacji (Tab. 4) przy jednoczesnym silnym usuwaniu Si skoro w interpretacji widma XPS Si 2p relatywna (i stabilnie bardzo mała) ilość Si-O-Al nie zmienia się? Trudno uwierzyć, że usuwanie do 16% strukturalnego Si i koprecypitacja usuniętego Mg w postaci brucytu zostawia nienaruszone strukturalne Al, które jest łatwo usuwalne w wysokim pH. Z uwagi na bardzo niską intensywność pasma 101-101.9 eV w całości Si, znikoma część całkowitego Al w próbce może być tetraedryczna.

Jaka część Ca w próbce wyjściowej pochodzi z kalcytu i dolomitu? Skoro dolomit i kalcyt zostały usuwane podczas aktywacji (str 43) skąd pochodzi prawie niezmienna zawartość Ca podczas aktywacji? Szerokie pasmo MIR 1440 cm^{-1} w naturalnym sepiolicie prawdopodobnie reprezentuje nałożone pasma dolomitu i kalcytu, a skąd pasmo 1390 cm^{-1} ? Skąd także pasma 1420 i 1485 cm^{-1} po aktywacji, których autorka nie interpretuje? Wygląda to na rekrystalizację węglanów, co tłumaczyłoby brak zmienności Ca.

XRD: szacowanie intensywności i szerokości połówkowej refleksu kwarcu na podstawie tak nieprecyzyjnych pomiarów (Fig. 11) jest bezzasadne.

Rozpuszczanie podczas aktywacji może zachodzić dwiema drogami: albo desilifikacja powierzchni, czyli niekongruetne usuwanie Si z pozostawieniem Mg in-situ albo kongruetne rozpuszczanie, z reprecypitacją Mg. Jak autorka wyobraża sobie rozpuszczanie części (jakiej części?) struktury, usuwanie aż do 16% Si, zatem kongruetnie rozpuszczana część Mg musiałaby migrować do przestrzeni kanałów sepiolitu w nienaruszonej, innej części próbki. Skąd taka migracja zamiast wytrącania? Taka interpretacja precypitacji $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w kanałach sepiolitu jest bardzo spekulatywna i wbrew logice.

Autorka uważa, że brucyt reaguje z CO_2 atmosferycznym, co może być prawdą, ale przecież anion węglanowy już występuje w oryginalnym materiale.

Dane ^{29}Si NMR nie są właściwie przedstawione. Niejasne jest przyporządkowanie pasm. Na Fig. 18 pozycje Si oznaczona jako center (-94.5 ppm) oraz near edge (-92.0 ppm) są przecież strukturalnie symetryczne. Po aktywacji pasmo -94.5 ppm nie zanika, jak autorka błędnie pisze, lecz łączy się z pasmem -92.0 ppm (inaczej pozostało by samo ostre pasmo -92.0 ppm), a cała struktura przestaje pokazywać dyskretne pasma Si. Skoro wszystkie inne dane autorka interpretuje jako zmiana strukturalna sepiolit-loughlinit i obserwuje np. brak przeobrażeń XPS Si, skąd nagle interpretacja usuwania połowy (!) środkowych(!) atomów Si z wstęgi sepiolitowej. Jeżeli wyniki i interpretacja NMR są prawdziwe, nie jest to struktura pasmowa typu sepiolit-loughlinit.

Analiza teksturalna pokazuje niespójne wyniki pomiędzy adsorpcją N₂ i CO₂. Podczas gdy objętość mikropor (<2 nm) spada wraz z zaawansowaniem aktywacji NaOH, adsorpcja CO₂, która w 0°C odpowiada wypełnieniu nanopor wielkości ok. 0.7-1.0 nm pozostaje prawie bez zmian. Na podstawie spadku objętości mikropor autorka sugeruje wypełnienie kanałów loughlinitu nano-brucytem. Jak to się ma do powyższej interpretacji usunięcia połowy atomów Si ze środkowej wstęgi sepiolitu? A może jest to zablokowanie kanałów struktury przez kationy Na lub Al lub częściowy kolaps kanałów?

Słabej jakości pomiary dyfraktometryczne oraz spektra podczerwieni nie pozwalają na pogłębioną interpretację przemian fazowych. Zanik lub poszerzenie dyskretnych pasm i nałożenie się pasm NMR i MIR oraz poszerzenie refleksów XRD po aktywacji sugeruje częściowy kolaps struktury, być może pocięcie wstęg sepiolitu na mniejsze fragmenty i ich zwinięcie.

Rozdział V.2.

Porównując dane dla próbek aktywowanych w 90 °C przez 3h oraz 24-48h z tabel 4 i 9 widać brak powtarzalności reakcji lub różnice w pomiarze – na podstawie zawartości Na. Wątpliwości jak w poprzednim rozdziale: jaka jest pozycja Ca i Al oraz dlaczego nawet długotrwałe mielenie nie powoduje ich ekstrakcji z gorącym NaOH?

Na Fig. 25 MSH wygląda jak zdelaminowany smektyt typu saponitu lub talk; Fig. 26 przedstawia którąś z tych faz chyba za krótko modelowaną MD. Trudno zrozumieć mechanizm odracania jednej wstęgi, aby otrzymać materiał warstwowy pokazany na Fig. 26. Dyfraktogramy wskazują raczej na rozpad stuktury na pojedyncze wstęgi podczas mielenia i ich rekrytalizację jako zarodków talku lub saponitu – co widac w widmie MIR (Fig. 30) i danych teksturalnych (Tab 11). Nie ma żadnego dowodu na transformację w loughlinit. Na, Ca, Mg mogą pozostać jako kationy międzypakietowe.

Rozdział V.3.

Dane z mielenia i rozpuszczania talku przeczą interpretacji o krystalizacji brucytu w kanałach loughlinitu z rozdz. V.1. Usunięcie ok. 16% Si z reprecypitacją Mg w próbce Talc/gr-10'/NaOH-24h (Tab. 13) nie daje żadnych identyfikowalnych refleksów brucytu w XRD (Fig. 35b). Zakładając wstępnie kogruentne rozpuszczanie, usunięcie takiej samej ilości Si i wytrącanie takiej samej ilości Mg, jak maximum obserwowane w próbkach aktywowanego sepiolitu (Tab. 4) nie mogło prowadzić do wytrącenia brucytu w kanałach, których w strukturze talku nie ma. Brak refleksów XRD brucytu w próbkach z Tab 4 nie implikuje zatem braku brucytu lecz brak jego wystarczającej krystaliczności dla XRD. W sepiolicie refleksy brucytu widoczne były dopiero przy wytrąceniu ~40% Si a w talku przy ok. 30% usuniętego Si (por. Tabele 4 i 13 ze stosownymi dyfraktogramami).

Podobnie z parametrami teksturalnymi: lekko zmielony talk posiada taką samą objętość mikroporów co naturalny sepiolit. Dłuższe mielenie lub reakcja z NaOH zmniejsza tę objętość, ale nie jest to dowodem na precipitację brucytu w mikroporach.

Szkoda, że Doktorantka nie użyła lepszej jakości widm MIR i np. drugiej pochodnej do określenia pozycji pasm $>3676\text{ cm}^{-1}$ w próbce Talc/gr-10'/NaOH. Mogłoby to pokazać niewielkie pasmo brucytu, tak jak pasma $>7183\text{ cm}^{-1}$ w NIR.

W podsumowaniu szczegółowych uwag dotyczących rozprawy, sugeruję doktorantce raczej próbę zrozumienia i interpretacji wszystkich wyników analiz opisujących badany materiał zamiast osobnych interpretacji wyników poszczególnych analiz.

Wniosek końcowy

Przedstawione powyżej krytyczne uwagi nie zmieniają mojej wysokiej oceny rozprawy doktorskiej mgr Anny Katarzyny Walczyk pt. „Solid base materials derived from sepiolite and talc by dry milling and alkali activation”. Doktorantka pokazała szeroką i dogłębną wiedzę w zakresie tematu rozprawy, umiejętność stawiania i rozwiązywania problemów badawczych, posiadała zaawansowany warsztat naukowy i zdolność pisania publikacji. Recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego i pokazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez p. mgr Annę Walczyk. Rozprawa całkowicie spełnia warunki merytoryczne i formalne stawiane rozprawom doktorskim, określone w Art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. (z późniejszymi zmianami). Wniosuję o dopuszczenie p. mgr Anny Katarzyny Walczyk do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim i wnoszę o wyróżnienie rozprawy ze względu na niezwykle wysoki poziom naukowy i dorobek badawczy Doktorantki.

prof. dr hab. Arkadiusz Derkowski

