



**Prof. dr hab. inż. Włodzimierz Mozgawa**

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych**

---

**Recenzja pracy doktorskiej Mgr Katarzyny Kałahurskiej pt.  
“Koloidalne zawiesiny warstw zeolitów MWW i FER – preparatyka,  
modyfikacja i własności katalityczne”  
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Gil  
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.**

---

Przedstawiona do recenzji rozprawa Mgr Katarzyny Kałahurskiej poświęcona jest badaniom nad otrzymywaniem, modyfikacją i właściwościami katalitycznymi materiałów uzyskanych w wyniku przeprowadzenia zeolitów warstwowych z grupy MWW oraz FER w układy koloidalne.

Materiały zeolitowe wykorzystywane w różnorodnych zastosowaniach katalitycznych to aktualna i ciągle rozwijana tematyka badawcza uprawiana w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie. Takie cechy tych materiałów jak m.in. możliwość prowadzenia syntezy w sposób kontrolowany, aby uzyskać określoną strukturę i postać zeolitów, odporność na działanie wysokich temperatur czy kształtoselektywność, spowodowały bardzo liczne aplikacje zeolitów jako materiały katalityczne w wielu obszarach.

Warto podkreślić, iż omawiane w pracy zagadnienia stanowią istotny wkład w uprawianą od kilku lat z powodzeniem – i ciągle rozwijaną - tematykę związaną z otrzymywaniem i wykorzystaniem zeolitów warstwowych zwłaszcza w układach koloidalnych. Tym samym wpisują się one w bardzo ważny i aktualny wątek badawczy Zakładu Chemii Zeolitów Uniwersytetu Jagiellońskiego i przyczynia się do jego istotnego poszerzenia.

Bardzo pozytywną stroną pracy jest wykazanie w prezentowanych badaniach niezwykle cennych właściwości otrzymanych materiałów katalitycznych w porównaniu do komercyjnych odpowiedników. Stanowi to istotną przesłankę wskazującą na potencjalne wykorzystanie ich w konkretnych praktycznych aplikacjach. Z tego powodu wybór tematyki pracy należy uznać za w pełni uzasadniony.

Wyniki badań opisane w pracy w dużej części zostały opublikowane w czterech artykułach, które ukazały się w renomowanych czasopismach naukowych (*Science Advances, Molecules, Catalysis Today, Journal of the American Chemical Society*)

### **Układ pracy**

Rozprawa zredagowana jest w zasadzie w układzie tradycyjnym, w zasadzie, bo nieco mało wyraźny jest rozdział pomiędzy pierwszymi rozdziałami tj, *Streszczenie/Abstract, Cel pracy, Wprowadzenie* (literaturowe), a częściami związanymi z badaniami własnymi. Te ostatnie powinny być wyraźnie wydzielone do odrębnej - zresztą najważniejszej - części dysertacji. Trzeba się wykazać niemal refleksem, aby zauważyć, że rozdział drugi jest już związany z badaniami własnym Autorki i nie jest kontynuacją części literaturowej. Nie akcentując tego rozdziału Doktorantka niejako „rozmazała” dla czytelnika granicę, od której powinien on zwiększyć swoją uwagę, gdyż Autorka od tego momentu zaczyna chwalić się swoimi osiągnięciami – oczywiście w pozytywnym tego słowa znaczeniu, bo osiągnięcia te są niezaprzeczalne.

Część badań własnych została podzielona na 4 części (rozdziały 2-5) związane z zadaniami wymienionymi we wstępie i celu pracy. Cennym pomysłem było zamieszczenie odrębnego podsumowania po każdym rozdziale. W tej sytuacji zrozumiałe jest, że na koniec części poświęconej badaniom własnym nie pojawiają się wnioski odnoszące się do całości badań.

Dodatkowo w ostatnim fragmencie pracy pojawiają się rozdziały pt. *Metodologia badawcza*, w którym opisano syntezy, modyfikacje post-syntetyczne, techniki pomiarowe (choć Autorce zapewne chodziło o metody pomiarowe), i testy katalityczne.

Całość kończy *Bibliografia* (232 pozycje) oraz rozdziały prezentujące ważniejszych osiągnięć naukowych Doktorantki tj. *Dorobek naukowy Wystąpienia konferencyjne i Staże*.

W tym miejscu należy podkreślić, że dorobek naukowy Autorki należy uznać za bardzo dobry, składa się nań 7 publikacji, które ukazały się w czasopismach z bazy JCR, w tym tak prestiżowych jak *Journal of the American Chemical Society* czy *Science Advances*. Warto podkreślić, że - w dwóch publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem. Wyniki badań były prezentowane 5-krotnie na konferencjach naukowych. Mgr Kałahurska odbyła też staż w National Hellenic Research Foundation (prof. Chryssikos, Ateny, Grecja).

### **Opis rozprawy**

*Wprowadzenie* to zwięzły opis literaturowy zawarty w 9 podrozdziałach, które można pogrupować w 3 części poświęcone: ogólnym zagadnieniom związanym z zeolitami,

wybranym reakcjom katalitycznym i zeolitom warstwowym ze szczególnym uwzględnieniem układów związanych z tematyką pracy.

Ta część nie jest zbyt rozbudowana, ale Doktorantce udało się w syntetyczny i elegancki sposób przedstawić dostępne w literaturze, ważniejsze zagadnienia związane z tematyką pracy. Bazując na 170 pozycjach literaturowych pokazała spore rozeznanie w piśmiennictwie, a opisane zagadnienia zostały przedstawione w sposób jasny i kompetentny, co świadczy o dobrym zrozumieniu opisywanych problemów. Lektura tej części dowodzi, że Doktorantka opanowała wiedzę z dyscypliny nauki chemiczne związanej z tematyką pracy, wymaganą od kandydatów do stopnia doktora. Jednocześnie część ta zachęca do zapoznania się z wynikami prac własnych. Na uznanie zasługuje nienaganna szata graficzna prezentowanych rysunków (co dotyczy z resztą całej pracy).

Bardzo dobrze czyta się rozdziały poświęcone zeolitom warstwowym. Ważne jest również to, że Doktorantka sięgnęła także do najnowszej literatury (29 pozycji z ostatnich 4 lat; w tym kilka z 2022 roku).

Warto dodać, że również część pracy związana z badaniami własnymi jest mocno poparta znajomością literatury przedmiotu, gdyż bazuje na 66 kolejnych odnośnikach literaturowych (nie licząc tych już cytowanych wcześniej).

#### *Części związane z badaniami własnymi.*

Ta część pracy została pogrupowana na cztery obszerne rozdziały. Każdy z nich zawiera po kilka podrozdziałów.

W części pierwszej (rozdział 2) zajęto się układami koloidalnymi monowarstw zeolitu MWW. Układy te otrzymano w wyniku upęcniania zeolitu surfaktantem (HDTMA-Cl) i następnym podpórkowaniem jonami Keggina  $Al_{13}$ . Wykazano, że przeprowadzenie zeolitu w układ koloidalny monowarstw pozytywnie zmienia parametry teksturalne otrzymanych materiałów. Monowarstwy takie mogą stanowić podstawę do tworzenia nowych hybrydowych materiałów katalitycznych. Rozproszone monowarstwy łatwo ulegają procesowi upęcniania, ale podpórkowanie pojedynczych warstw jonami Keggina nie okazało się sukcesem w stosunku do oczekiwań. Tak na marginesie, należy z uznaniem odnieść się do faktu rzetelnego „przyznania się” Autorki do swego rodzaju porażki w badaniach (to nie zawsze się zdarza).

Część druga (rozdział 3) poświęcona jest uzyskaniu układów koloidalnych monowarstw MWW o obniżonym pH do czego wykorzystano metodę dializy (obniżenie stężenia TBAOH) i następnej liofilizacji w celu wyodrębnienia koloidu. Wykazano skuteczność dializy roztworów monowarstw w usuwaniu kationów sodu, co doprowadziło

do powstania preparatów aktywnych katalitycznie i jednocześnie pozwoliło na zachowanie wysokiej mikroporowatości materiałów. Wykazano również, że liofilizacja przyczynia się do zachowania nieuporządkowania warstw zeolitu MCM-56 w wytraconych próbkach i równocześnie zwiększyła udział wtórnej mezoporowatości. Jednocześnie oba procesy nie mają negatywnego wpływu na moc centrów kwasowych.

W części trzeciej (rozdział 4) skupiono się na otrzymaniu hybrydowego katalizatora opartego na monowarstwach MWW oraz nanocząstkach platyny. Wykazano, że w oparciu o odpowiednio przeprowadzone syntezy, które Autorka określa jako „proste i szybkie”, możliwe jest otrzymanie preparatów mogących konkurować z komercyjnymi katalizatorami w reakcji uwodornienia 3-nitrotoluenu, a efektywność procesu jest związana ilością fazy aktywnej (platyny)

Ostatnia część (rozdział 5) poświęcona jest materiałom hybrydowym, powstałym w wyniku zmieszania układów koloidalnych warstw dwóch różnych zeolitów – MWW oraz FER. Wykazano, że kompozyt eksfoliowanych zeolitów łatwo ulega upęczeniu i podpórkowaniu, co wpływa na zwiększenie powierzchni właściwej oraz objętości mezoporów w stosunku do materiałów dostępnych komercyjnie. Ponadto, w porównaniu do roztworów koloidalnych podwójnych warstw ferrierytu, wykazuje lepsze właściwości katalityczne w reakcji alkoholu benzylowego.

Zestaw zastosowanych metod badawczych nieco różnił się w poszczególnych rozdziałach, ale dominowały w nich: dyfraktometria rentgenowska, skaningowa mikroskopia elektronowa, transmisyjna mikroskopia elektronowa, spektroskopia FTIR (technika transmisyjna i ATR) i metody wyznaczające parametry teksturalne materiałów, (niskotemperaturowa adsorpcja azotu).

Po lekturze pracy nasuwa się pewien komentarz, który w żadnym razie nie jest zarzutem - przeciwnie. Autorka często i chętnie odwołuje w tekście pracy do wydarzeń historycznych związanych z genezą poruszanych zagadnień. Dotyczy to zarówno części literaturowej jak i tej związanej z badaniami własnymi. Widać wyraźnie, że takie dociekania są z pasją Autorki, a ich opisywane to dla Niej przyjemność. Dodatkowo, wprowadza to do pracy ciekawy koloryt.

### ***Uwagi polemiczne***

Niewdzięczną rolą recenzenta jest znalezienie w pracy doktorskiej niedoskonałości lub wymuszenie na kandydatce (kandydacie) do stopnia gimnastyki na obronie. W odniesieniu do dysertacji trudno doszukać się istotnych błędów merytorycznych można jednak postawić kilka uwag lub komentarzy :

- W tekście pojawia się dość często określenie „drżania pseudoszkieleto-” np. str.56, 57, 72, 73. Ponieważ mamy do czynienia z układami z zeolitami warstwowymi lepszym określeniem byłoby „pseudosieciowe”, bo w chemii krzemianów określenie „szkielet” odnosi się do struktur przestrzennych (3D).
- Rys. 4.9 „Widma zostały zarejestrowane w temperaturze 170°C i znormalizowane do tej samej masy pastylki (10 mg)” . Jak wykonano pomiary temperaturowe i na czym polegała owa „normalizacja”
- na str. 42 pojawia się *urocze* zdanie „zeolity, w przeciwieństwie do swoich kuzynów – minerałów ilastych...”. Cóż, mogę zapewnić Autorce, że w systematyce krzemianów to dość dalekie pokrewieństwo. Zresztą tak *uroczych* stwierdzeń jest w pracy znacznie więcej.
- Jednym z zadań opisanych rozdziale 2 było podpórkowanie warstw zeolitowych jonami Keggina  $Al_{13}$ , które wcześniej zsyntezowano. W pracy nie opisano czy dokonano jakiegokolwiek weryfikacji w celu sprawdzenia czy proponowana synteza pozwoliła na otrzymanie zakładanych jonów. Możliwe - ale recenzent nie ma co do tego żadnej pewności i oczekuje komentarza podczas obrony – że spodziewanych jonów nie otrzymano lub otrzymano w niewielkiej ilości. Jeżeli takie założenie byłoby prawdziwe to byłby kolejny powód wyjaśniający kłopoty z podpórkowaniem warstw (poza niskim pH). A z tym, że, „Ze względu na limit czasowy prowadzenia doktoratu, podpórkowanie monowarstw MWW jonami  $Al_{13}$  pozostaje kwestią otwartą” należy się bezwzględnie zgodzić.
- W kilku miejscach w pracy, np. na str. 56, 72 pojawia się stwierdzenie typu: „...pasma 800  $cm^{-1}$ , charakterystycznego dla symetrycznych drgań rozciągających T-O-T wewnątrz tetraedrów  $TO_4$ ...”. To ewidentna sprzeczność. Tego typu drżanie związane jest z istnieniem mostka tlenowego, a więc nie może być realizowane wewnątrz tetraedru.
- Ciekawym pomysłem było skorelowanie intensywności integralnej pasm w zakresie 600–500 $cm^{-1}$ , charakterystycznych dla drgań podwójnych pierścieni sześciocłonowych, z intensywnością wspomnianego pasma 800 $cm^{-1}$  w celu określenia krystaliczności próbki. W pracy nie podano jednak w jaki sposób wyznaczono tą intensywność, np. jaka funkcją dopasowano przebieg krzywej dzwonowej, czy i jak dokonywano korekty linii bazowej itd.. Właśnie od takich parametrów zależy wielkość intensywności.

### ***Uwagi mniejszej wagi.***

- na str. 46 pojawia się stwierdzenie „Całość była mieszana przez noc” poznajemy zatem nową jednostkę czasu wykorzystywana w chemii.
- str. 17: „czterokoordynowany glin”. To bardzo po polsku i trzeba docenić szacunek Doktorantki dla języka ojczystego, ale w tym wypadku „koordynacja tetraedryczna glinu” brzmi chyba lepiej, choć nieco z grecka.
- w pracy kilkakrotnie pojawia się ten sam rysunek str. 22, 66, 91. Trudno uznać to za błąd, ale można to pojawianie traktować jako nadmiarowe.
- str.73 „powierzchnia pod wszystkimi refleksami obecnymi na widmie” – jak refleksy to nie na widmie
- str.75. Co to jest „interpretacja fizyczna”?

### ***Osiągnięcia pracy***

Za główne osiągnięcie pracy uznać należy przedstawienie sposobów otrzymywania układów koloidalnych warstw zeolitów następnej ich modyfikacji oraz badaniom katalitycznym tych układów. Na podstawie przemyślanych badań zaproponowano pewien wybór układów katalitycznych mogących być użytecznych w wybranych reakcjach.

Przedstawiono szeroką charakterystykę otrzymanych układów i w sposób niebudzący wątpliwości wykazano ich skuteczność w procesach katalitycznych. Przedstawione badania wskazują na ich konkurencyjność w stosunku do materiałów komercyjnych

### ***Ocena końcowa***

Praca doktorska Pani Katarzyny Kałahurskiej stanowi znaczący wkład w dyscyplinę nauki chemiczne w zakresie opracowania metod otrzymywania, badania i wykorzystania układów koloidalnych zeolitów warstwowych. Praca jest zredagowana starannie i napisana dobrym językiem. Pragnę zaznaczyć, że wymienione w recenzji uwagi krytyczne – na tle wielu pozytywnych i wartościowych aspektów całej rozprawy - nie mają w moim ocenie znaczenia podstawowego. Nie bez znaczenia w ocenie pracy jest również dorobek naukowy Doktorantki

W odniesieniu do pracy trudno sformułować zasadnicze zastrzeżenia merytoryczne (wszystkie przedstawione uwagi dotyczą spraw mniejszej wagi).

### **Wniosek końcowy**

Przesłaną do recenzji pracę oceniam pozytywnie. Zakres badań, ich realizacja, interpretacja wyników i wnioskowanie wskazują na dobre przygotowanie Pani Mgr Katarzyny Kałahurskiej do prowadzenia działalności naukowej.

**Podsumowując, uważam, że praca w pełni spełnia wymogi odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pani Mgr Katarzyny Kałahurskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego.**

Kraków, 14 stycznia 2023r.

