UNIWERSYTET im. ADAMA MICKIEWICZA w POZNANIU
WYDZIAŁ CHEMII
Zakład Technologii Chemicznej

Prof. dr hab. Stanisław Kowalak
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

tel. (48 61) 8291 239
e-mail: skowalak@amu.edu.pl

Poznań, 26. 07. 2014.

Recenzja pracy doktorskiej

mgr Kingi Mlekodaj

zatytułowanej

Badania krystalicznych materiałów mikroporowatych
z zastosowaniem termodesorpcji węglowodorów

Recenzowana praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod kierunkiem dr hab. Wacława Makowskiego i dotyczy charakteryzowania różnych typów sit molekularnych za pomocą quasi-równowagowej temperaturowo programowanej desorpcji i adsorpcji węglowodorów. Metoda powyższa, zapoczątkowana i rozwijana przez promotora jest podstawowym narzędziem badawczym Autorki i, jak twierdzi w streszczeniu, celem pracy był jej rozwój.

W olbrzymim dorobku nauki i techniki zgromadzonym w ostatnich stuleciach poważny udział mają materiały porowate, których badanie, produkowanie i bardzo szerokie wykorzystywanie w różnorodnych dziedzinach stało się ważnym segmentem współczesnej cywilizacji. Szczególną rolę pośród bardzo wielu typów materiałów porowatych odgrywają sita molekularne, cechujące się jednolitym, uporządkowanym systemem porów w danym typie, pozwalającym na selektywne wykorzystywanie ich do separacji i oczyszczania mieszanin, a także do wielu ważnych procesów katalitycznych. Najważniejszą i najszerzej badaną oraz wykorzystywaną praktycznie grupą sit molekularnych są glinokrzemianowe, krystaliczne, mikroporowate zeolity. Niezwykle dynamiczny rozwój ich badań od połowy XX wieku doprowadził do uzyskania ponad dwustu struktur, w tym również wielu materiałów

zeolitopodobnych o różnym składzie chemicznym i odmiennych właściwościach fizykochemicznych. Próby uzyskania sit molekularnych o coraz szerszych otworach sorpcyjnych doprowadziły do odkrycia uporządkowanych materiałów mezoporowatych. Podczas ich syntezy, podobnie jak w przypadku wielu struktur zeolitowych, stosuje się organiczne związki kierujące uporządkowaniem powstających struktur (*templating agents*). Związki te usuwane są po zakończonej syntezie i utworzone materiały pozostają związkami nieorganicznymi. Materiały hierarchiczne łączące zalety krystalicznych sit mikroporowatych oraz układów mezoporowatych są szeroko badane i budzą spore nadzieje aplikacyjne. W ostatnich latach szczególnie dynamicznie rozwijają się badania nad materiałami MOF, które są porowatymi układami organiczno – nieorganicznymi.

Autorka w swych badaniach zajmowała się tymi głównymi typami sit molekularnych i koncentrowała swoją uwagę na badaniu właściwości sorpcyjnych za pomocą quasi-równowagowej temperaturowo programowanej desorpcji i adsorpcji (QE-TPDA) węglowodorów.

Wybór obiektów badawczych, a przede wszystkim rozwijanie technik badawczych opracowanych w macierzystym zespole jest jak najbardziej uzasadniony.

Praca zaczyna się od **Streszczenia** w języku polskim i angielskim. Rozdział ten zawiera lapidarnie sformułowany cel pracy (*Celem pracy był rozwój quasi-równowagowej temperaturowo programowanej desorpcji i adsorpcji (QE-TPDA) lotnych związków organicznych jako metody badania materiałów porowatych oraz jej wykorzystanie do charakteryzowania zeolitów i porowatych polimerów koordynacyjnych typu MOF. W szczególności celem pracy było zastosowanie wcześniej niewykorzystywanych węglowodorów do charakteryzowania różnorodnych układów porowatych*) oraz wymienia zawartość głównych rozdziałów. Streszczenie kończy się konkluzjami podkreślającymi uniwersalność stosowanej metody do charakteryzowania adsorbentów oraz korzyści płynące ze stosowania wybranych węglowodorów do badań porowatości.

Praca nie zawiera części tradycyjnie występujących w rozprawach doktorskich, takich jak wstęp i cel pracy, które zwykle eksponują celowość podjętych badań na tle stanu wiedzy w wybranej dziedzinie i podkreślają rolę wybranych zadań etapowych w rozwiązaniu postawionych problemów badawczych. Sprawia to, że śledzenie kolejnych części rozprawy nie jest szczególnie łatwe.

Kolejnymi rozdziałami pracy są:

Część literaturowa,

Część eksperymentalna,
Wyniki i dyskusja,
Podsumowanie i wnioski końcowe,
Literatura,
Dorobek naukowy.

Rozdział ***Część literaturowa*** jest obszernym (75 stron) i kompetentnym przeglądem wiedzy dotyczącej sit molekularnych, ze szczególnym uwzględnieniem badanych zeolitów oraz materiałów MOF. Rozdział ten napisany jest poprawnie, a liczba usterek jest nieznaczna. Poważną część rozdziału stanowi przegląd teorii adsorpcji jak również sposobów charakteryzowania właściwości adsorpcyjnych substancji porowatych. Cytowane jest 180 pozycji literaturowych. Szczególny nacisk położony jest na opis i zastosowanie metody QE-TPDA węglowodorów.W rozdziale tym opisane są również pobieżnie pozostałe techniki badawcze stosowane w pracy (XRD, SEM, TEM, analiza termiczna, niskotemperaturowa adsorpcja azotu, IR)

Na początku ***Części eksperymentalnej*** przedstawione są zeolity i materiały MOF przeznaczone do badań sorpcyjnych oraz węglowodory używane jako adsorbaty.
Zdecydowana większość używanych sit molekularnych otrzymywana była w pracowniach współpracujących z zespołem badawczym promotora (Hudec, Gil, Tarach) lub była produkowana komercyjnie (np. Zeolyst, Arkema, BASF). Modyfikacje materiałów komercyjnych (np. desilikacja zeolitów) prowadzone były również przez inne osoby. Jedynie preparatyka Materiałów MOF-5 oraz Me-CPO-27 przeprowadzona była przez Autorkę podczas stażu na Uniwersytecie Warwick.

Do prowadzonych badań sorpcyjnych używane były dwie główne grupy materiałów. Jedna to klasyczne zeolity, bądź zeolity modyfikowane poprzez desilikację w celu wytworzenia systemu mezoporów, albo zeolity warstwowe (MWW) poddawane defoliacji. a następnie pilarowaniu. Druga grupa to wybrane materiały typu MOF. W stosowanej metodzie (QE-TPDA) do badania procesów sorpcyjnych stosowane były jako sondy węglowodory o różnych rozmiarach cząsteczek i różnych właściwościach (parafiny i aromatyczne). Wyznaczenie pojemności sorpcyjnej, objętości porów, powierzchni właściwej, dystrybucji średnic mezoporów, a także wielkości entalpii i entropii adsorpcji wymagało wyznaczenia stałych kalibracyjnych dla poszczególnych węglowodorów. Autorka prowadziła kalibrację metodą wagową, w której wielkość sygnału detektora korelowała z masą zadozowanego węglowodoru. Uzyskane dane eksperymentalne przetwarzane były przy pomocy programów

AdamView i Matlab. Poza metodą QE-TPDA prowadzono również konwencjonalne niskotemperaturowe pomiary adsorpcji azotu (BET), w celu porównania wyników obu metod. W części 3.1 Autorka podkreśla, że nowym elementem badań porowatości metodą QE-TPDA jest użycie cykloheksanu i 2,2-dimetylooktanu – węglowodorów o podobnej lotności lecz różnej geometrii cząsteczek niż w stosowanych dotąd heksanie i nonanie.

W paragrafie 3.1.1. opisane są rezultaty pomiarów QE-TPDA cykloheksanu dla standardowych zeolitów komercyjnych (CaA, NH_4ZSM-5, NaX, HY, Na mordenit). Profile QE-TPDA heksanu i cykloheksanu na fojazytach i mordencie nie różnią się zasadniczo, podczas gdy w przypadku zeolitu ZSM-5 oraz 5A dla heksanu wykazują podwójne ekstrema. Cykloheksan w ogóle nie adsorbuje na zeolicie 5A.

W kolejnej serii badane były zeolity ZSM-5 otrzymane w zespole prof. Hudeca o różnych rozmiarach krystalitów. Różnice w morfologii obu próbek są bardzo wyraźne na załączonym zdjęciu SEM. Tabela (3.1.2) prezentuje wartości powierzchni właściwej i objętości porów powyższych zeolitów, wyznaczonych metodą konwencjonalną oraz za pomocą QE-TPDA węglowodorów. Wydaje się jednak, że wartości dla obu próbek umieszczone są tabeli w odwrotnej kolejności. Szczególnie interesujące jest porównanie profili QE-TPDA 2,2-dimetylooktanu (DMO).W przypadku zeolitu drobnokrystalicznego widoczne jest dodatkowe ostre maksimum desorpcji w temperaturze 110 °C. Autorka tłumaczy ten efekt desorpcją węglowodoru z wejść sorpcyjnych kanałów 10-członowych, w których mieści się fragment n-heksylowy, natomiast bardziej objętościowa grupa t-butylowa pozostaje na zewnątrz. Wejścia do kanałów Autorka nazywa *mikroporami przypowierzniowymi*. Powyższa interpretacja wydaje się efektowna, ale, gdyby konsekwentnie ją stosować, to trudno byłoby wyjaśnić fakt, że znaczna część cząsteczek DMO zaadsorbowana jest jednak we wnętrzu kanałów zeolitowych, których rozmiary (poza intersekcjami) są takie same jak otworów sorpcyjnych. Rozróżnienie mikroporów strukturalnych i *podpowierzchniowych* (czy tożsamych z *przypowierzniowymi* ?) wymaga dokładniejszego wyjaśnienia. Większy udział powierzchni zewnętrznej w zeolitach drobnokrystalicznych znajduje potwierdzenie w wynikach pomiarów sorpcji DMO.

Niewielkie średnice mikroporów w zeolitach ograniczają znacząco możliwości ich zastosowań w adsorpcji i katalizie związków o większych rozmiarach cząsteczek. Jedna z metod zwiększenia wielkości porów polega na wytrawianiu mezoporów w krystalitach zeolitowych.

Autorka stosowała preparaty otrzymane w zespole prof. Datki poprzez desilikowanie zeolitów ZSM-5 roztworem NaOH lub mieszaniny NaOH i wodorotlenku tert-

butyloamoniowego (TBAOH). Jak wynika z tabeli 3.3.1. alkaliczna desilikacja zeolitów podwyższa całkowitą wielkość powierzchni właściwej poprzez wytwarzanie mezoporów. Działanie roztworu NaOH wywołuje wyższy wzrost udziału mezoporów, natomiast w obecności TBAOH tworzą się bardziej jednolite mezopory o mniejszej średnicy.

W pracy przedstawione są także wyniki dr Tarach et.al. [158] dotyczące badań spektralnych (IR) kolidyny zaadsorbowanej na próbkach desililikowanych zeolitów ZSM-5. Wybór dużej cząsteczki kolidyny miał na celu określenie dostępności centrów kwasowych w modyfikowanych zeolitach, zawierających mezopory. Chemisorpcja kolidyny na wyjściowych zeolitach jest nieznaczna (rys. 3.1.14), choć chyba nie *zaniedbywana* jak twierdzi Autorka (str.101). Desilikacja zdecydowanie zwiększa liczbę centrów kwasowych dostępnych dla kilodyny, aczkolwiek moc tych centrów, mierzona poprzez termodesorpcję pirydyny jest niższa niż w przypadku wyjściowych próbek zawierających niemal wyłącznie mikropory. W podsumowaniu tej części Kandydatka potwierdza możliwość generowania mezoporów poprzez alkaliczne desilikowanie bez zauważalnego ubytku mikroporów. Wykazuje, że udział TBAOH sprzyja tworzeniu węższych mezoporów wewnątrzziarnowych, a działanie samego NaOH powoduje powstawanie mniej regularnych mezoporów międzyziarnowych. Większą dostępność centrów kwasowych w modyfikowanych preparatach wiąże z redystrybucją atomów glinu podczas modyfikacji. Twierdzenie to wymagałoby bliższego uzasadnienia.

Pomiarom QE-TPDA poddana była także próbka desilikowanego zeolitu Beta. Wyjściowy zeolit NH_4 Beta (Zeolyst CP814C) traktowany był mieszaniną NaOH i TBAOH zapewniającą zachowanie krystaliczności oraz roztworem NaOH, który powodował jednak znaczącą amorfizację. Otrzymane preparaty poddawane były wymianie jonowej kationami amonowymi, w celu regeneracji centrów kwasowych. Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji azotu (rys. 3.1.15, na którym poszczególne krzywe nie są opisane) wskazują na wzrost pojemności sorpcyjnej preparatów po modyfikacji, a ich kształt sugeruje nałożenie izoterm typu I i IV. Analiza profili QE-TPDA heksanu wskazuje na zmniejszenie wielkości sorpcji w mikroporach po działaniu NaOH na zeolit, podczas gdy obróbka z udziałem TBAOH nie narusza systemu mikroporów. Skutkiem desilikacji jest pojawienie się pików sorpcyjnych w niskich temperaturach. Pomiary z udziałem nonanu wskazują na węższe średnice mezoporów tworzonych przy udziale TBAOH. Reagent ten (*pore directing agent*) zmniejsza szybkość desilikacji i sprzyja tworzeniu węższych i bardziej jednorodnych mezoporów.

Kolejnym materiałem badanym techniką QE-TPDA były zeolity MCM-56 oraz MCM-22 syntezowane w zespole . B. Gil. Zeolity MCM-56 poddawane były pęcznieniu w obecności surfaktantów - wodorotlenku i chlorku heksadecylotrimetyloamoniowego, a następnie podpórkowaniu za pomocą TEOS, w celu rozdzielenia warstw zeolitowych (MWW). Izotermy adsorpcji azotu (rys. 3.1.19 a) wskazują na rosnąca pojemność sorpcyjną wyjściowego materiału MCM-56 (W) po powyższych modyfikacjach. Pojemność sorpcyjna wyjściowego MCM-56 jest zdecydowanie wyższa od zeolitu MCM-22. zestawienie dystrybucji rozmiarów porów wyraźnie wskazuje na pojawienie się mezoporów po pęcznieniu i pilarowaniu. Pomiary QE-TPDA heksanu, nonanu i dimetylooktanu potwierdzają dominację desorpcji i adsorpcji w przedziale niskotemperaturowym dla pilarowanych preparatów oraz wyjściowego zeolitu MCM-56 , co wynika z udziału szerokich porów, choć w przypadku heksanu Autorka wyklucza tworzenie się mezoporów.

Zeolity typu MWW uzyskiwane przez ekspandowanie przestrzeni międzypłaszczyznowych zeolitu MCM-22 poprzez sililowanie były również badane metodą QE-TPDA. W przypadku heksanu profile QE-TPDA dla wyjściowych i modyfikowanych zeolitów MCM-22 są bardzo podobne, natomiast pomiary sorpcyjne cykloheksanu wyraźnie uwidoczniają tworzenie mezoporów w materiałach ekspandowanych.

Ważną częścią pracy jest badanie porowatości materiałów MOF za pomocą metody QE-TPDA. Jest to istotny element nowości, gdyż nie były one dotąd charakteryzowane tą metodą. Poza metanem niewiele węglowodorów było dotąd obiektem badań sorpcyjnych materiałów MOF.

Wstępne badania przeprowadzone przez dr M. Mańko (str. 122) dotyczyły sorpcji węglowodorów na materiałach MOF-5. Profile QE-TPDA wykazywały symetrię efektów desorpcji i adsorpcji (z pewnymi przesunięciami temperatury) i rosnącym skomplikowaniem profili wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego adsorbatów (szczególnie aromatycznych). Wyniki tych badań potwierdzały mikroporowaty charakter materiału MOF-5.

W dalszych badaniach (zwanych uzupełniającymi) Autorka przeprowadziła syntezę materiału MOF-5 według receptury Kima [53] i stwierdziła podobny przebieg termodesorpcji/adsorpcji nonanu jak w przypadku poprzednio stosowanego MOF-5. Otrzymany preparat badany był w procesach sorpcji związków aromatycznych. Izomery ksylenów różnią się znacząco w przebiegu desorpcji (profile QE-TPDA) poszczególnych izomerów ksylenu. Objętość porów wyliczona dla p-ksylenu jest niższa niż dla pozostałych izomerów, co Autorka tłumaczy ograniczeniami sterycznymi (str. 127). Interpretacja ta wydaje się mało przekonująca,

szczególnie, gdy przypomni się katalityczną selektywność kształtu, w której dominacja p-ksylenu w produktach była przykładem jej skuteczności.

Rejestrowane profile QE-TPDA cykloheksanu i izooktanu dla MOF-5 wykazują niezwykły przebieg. Maksima desorpcji są ostre, a odpowiadające im ekstrema adsorpcji są znacząco przesunięte w stronę niskich temperatur (rys. 3.2.6). Autorka sugeruje, że wyjątkowe zachowanie tych układów sorpcyjnych wynika z przemian fazowych adsorbenta wymuszonych przez adsorpcję. Być może tego rodzaju zmiany mogłyby być potwierdzone za pomocą XRD. W przypadku cykloheksanu widoczne są dwa piki desorpcji, co, być może, warte jest również komentarza.

W ostatniej serii badane są komercyjne materiały MOF wytwarzane przez BASF i znane pod handlową nazwą Basolite® (A100, C300 F300 i Z1200). Materiały te (z wyjątkiem F300) mają strukturę krystaliczną, a ich izotermy adsorpcji azotu typu I (poza A100) potwierdzają mikroporowaty charakter. Trwałość termiczna preparatów szacowana była na podstawie pomiarów termograwimetrycznych (rys. 3.2.8.). Temperatury efektów ubytku masy uznawane były za temperatury rozkładu struktury. Choć obserwowane wielkości wydają się prawdopodobne, to jednak rozstrzygającym potwierdzeniem degradacji lub transformacji struktury jest analiza XRD, której Autorka nie przedstawia. Wiele substancji porowatych (np. zeolity) wykazują bardzo znaczne ubytki masy podczas ogrzewania bez znaczących zmian strukturalnych. Przypisywanie ubytków masy w temperaturach ~600°C (str. 133) usunięciu wody ze struktury wydaje się jednak mało prawdopodobne. W pomiarach QE-TPDA zaadsorbowanych heksanu i cykloheksanu widoczne jest podobieństwo profili dla materiałów A100 i F300. W przypadku materiału C300 różnice są bardzo wyraźne, a na materiale Z1200 (o strukturze ZIF-8) cykloheksan, w przeciwieństwie do heksanu prawie wcale nie adsorbuje. Różnorodność badanych struktur znajduje odbicie w profilach sorpcji nonanu, które zdecydowanie różnią się od siebie.

Próbki komercyjne badane były również w procesach adsorpcji/desorpcji wody. Preparaty A100 i Z1200 wykazują charakter hydrofobowy i woda opuszcza je już w bardzo niskich temperaturach, a przebieg krzywych QE-TPDA nie zmienia się w kolejnych cyklach sorpcyjnych. W pozostałych materiach tej serii desorpcja wody następuje w wyższych temperaturach, a w przypadku materiału S 300 w kolejnych cyklach sorpcyjnych pojemność adsorbatu wyraźnie maleje wskutek degradacji struktury.

W ostatniej serii prezentowanej w rozprawie badane są izostrukturalne materiały MOF-74 otrzymywane przez Kandydatkę przy użyciu kwasu 2,5,-dihyroksytereftalowego i azotanów cynku, magnezu, niklu i kobaltu. Analiza XRD wykazała jednakową strukturę

krystaliczną, aczkolwiek intensywność refleksów dyfrakcyjnych formy cynkowej jest znacznie wyższa od pozostałych. Analiza termograwimetryczna sugeruje, że próbki nie ulegają znaczącym przemianom poniżej 200 °C. Przykładowe zdjęcie TEM ukazuje igłowy kształt krystalitów i znaczne ich rozmiary. Preparaty różnią się bardzo wyraźnie porowatością, szczególnie niska pojemność sorpcyjna formy cynkowej tłumaczona jest niewystarczającą aktywacją preparatu przed pomiarami. Argumentem potwierdzającym tę hipotezę może być rosnąca pojemność sorpcyjna heksanu w kolejnych cyklach pomiarowych, co może wynikać z usuwania pozostałych porcji rozpuszczalnika używanego podczas preparatyki. Być może powinna być stosowana skuteczniejsza obróbka przed rozpoczęciem pomiarów (np. przemywanie lotniejszymi rozpuszczalnikami po syntezie, aktywacja próżniowa przed umieszczeniem próbki w aparaturze QE-TPDA). Krzywe sorpcyjne QE-TPDA heksanu i cykloheksanu mają dość podobne kształty dla poszczególnych form kationowych, lecz różnią się temperaturami maksimów desorpcji.

Końcowym rozdziałem rozprawy jest ***Podsumowanie i wnioski końcowe.***
Autorka podkreśla, dwa główne elementy pracy. Pierwszy to wykorzystanie do badania porowatości niestosowanych dotąd w technice QE-TPDA węglowodorów takich jak cykloheksanu lub 2,2 –dimetylobutan (str. 147), choć ten ostatni nie był w badaniach nigdy używany (prawdopodobnie chodzi o dimetylooktan). Drugim ważnym segmentem zastosowanie tej metody dla klasycznych zeolitów i zeolitów o hierarchicznym systemie porów z mezoporami wytworzonymi przez desilikację, bądź przez pilarowanie (MCM-56) a także do wybranych materiałów MOF. Zastosowanie metody QE-TPDA przy użyciu węglowodorów o różnych rozmiarach i geometrii cząsteczek pozwala rozróżnić mikro- i mezopory, a także otwory sorpcyjne na powierzchni kryształów, do których może dotrzeć tylko fragment cząsteczki adsorbatu.
Osiągnięte wyniki eksperymentalne potwierdzają przydatność stosowanej metody do badań sorpcyjnych sit molekularnych o różnym charakterze chemicznym i różnej strukturze porowatej. W przypadku niektórych materiałów MOF widoczne są pewne niedogodności metody wynikające ze stosowania aktywacji termicznej w strumieniu gazu, która nie zawsze gwarantuje pełne usunięcie zaadsorbowanych substancji (np. rozpuszczalnika używanego podczas syntezy).

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa obejmuje bardzo duży zakres badań eksperymentalnych, w których kluczową rolę odgrywają pomiary sorpcyjne za pomocą metody QE-TPDA. Autorka prezentuje dobre rozeznanie podjętej tematyki badawczej, o

czym świadczy obszerna część literaturowa opisująca zarówno właściwości zeolitów i materiałów MOF, jak i stosowane techniki badawcze.

Mimo że badania sorpcyjne dominowały w prezentowanej pracy, to Autorka umiejętnie stosowała inne techniki badawcze (konwencjonalne metody pomiarów adsorpcji, XRD, IR. SEM, metody termiczne), a także sama syntezowała niektóre preparaty. Uzyskane wyniki pomiarowe są omawiane przekonująco i kompetentnie

O wartości uzyskanych wyników świadczy fakt, że większość z nich została już opublikowana w bardzo prestiżowych czasopismach (6 publikacji) i była także prezentowana lub przyjęta do prezentacji na konferencjach międzynarodowych i krajowych.

Publikowane prace są wieloautorskie i można sądzić, że udział Autorki dotyczył głównie pomiarów QE-TPDA. Niektóre sformułowania w pracy budzą jednak zastrzeżenia. Na przykład fragment na str. 122: *Wyniki wstępnych badań przeprowadzonych przez dr M. Mańko przedstawiono na Rys. 3.2.1. i 3.2.2.*. Można mieć wątpliwości, czy wyniki te są również wynikami Kandydatki i powinny być zamieszczone, czy tylko cytowane. Dalsze badania tej serii nazywane są uzupełniającymi. Niekiedy wyniki już opublikowane, a zamieszczone w rozprawie pozbawione są informacji istotnych dla właściwego ich zrozumienia i zmusza do prześledzenia publikacji (np. str. 103).

Rozprawa jest napisana starannie, rysunki i tabele są zwykle klarowne, a błędy i usterki edytorskie nie są liczne. Poniżej przedstawione są niektóre z nich:

str. 6: Axel F Cronstedt wprawdzie badał próbkę pochodzącą prawdopodobnie z Islandii, ale głównie minerał pochodzący z okolic Kiruny w Szwecji (C. Colella, A. F. Gualteri, Micro, Meso, Mat., (2007), 105, 213-221); str. 9 „Zeolity określane są często mianem sit molekularnych.....". Zeolity są niewątpliwie najważniejszymi przedstawicielami sit molekularnymi, ale nie są jedynymi desygnatami tej nazwy; Str. 10 „ Do najważniejszych typów zeolitów należy zaliczyć FAU, BEA, MFI, MOR i FER ". Określenie, co jest najważniejsze, jest zwykle subiektywne, ale warto uwzględnić fakt, że zeolity typu A (LTA) stanowią największą ilość produkowanych zeolitów syntetycznych (ponad 1.5 miliona ton rocznie); str. 68 Tabela 2.1.2: czy ETOH powinien być nazywany templatem?; str.104 : zamiast Rys.3.1.9 powinno być 3.1.19.

Sądzę, że w podsumowaniu powinny być bardziej wyeksponowane elementy nowości naukowej oraz dużego znaczenia przeprowadzonych badań, także bardziej wyeksponowany powinien być własny udział Kandydatki w osiągniętych wynikach.

Praca prezentuje wysoki poziom, zawiera dużą liczbę wyników uzyskanych dużym nakładem pracy. Autorka prezentuje dużą wiedzę i opanowała szereg technik badawczych.

Zdobyła doświadczenie w pracowni zagranicznej, w której prowadziła syntezy materiałów MOF. Jestem przekonany, ze rozprawa spełnia wymogi stawiane przez Ustawę pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie jej do dalszych etapów procedury doktorskiej.

Stanisław Kowalak