



**KUJAWSKO-POMORSKIE  
CENTRUM NAUKOWO-TECHNOLOGICZNE**  
**im. prof. Jana Czochralskiego sp. z o.o.**  
ul. Krasińskiego 4; 87 100 TORUŃ  
[www.centrumczochralskiego.pl](http://www.centrumczochralskiego.pl)

Prezes: prof. zw. dr hab. Bogusław Buszewski, dr h.c. mult. czł. rzecz. PAN & EASA.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej p. mgr inż. Sylwii GŁOWNIAK  
pt.: *Badanie fizykochemicznych właściwości materiałów porowatych  
otrzymanych metodą mechanochemiczną*

wykonanej na Wydziale Nowych Technologii i Chemii  
Wojskowej Akademii Technicznej im. J. Dąbrowskiego w Warszawie

promotor: prof. dr hab. inż. Jerzy Choma

i promotor pomocniczy: dr inż. Barbara Szczeńniak

Termin „przemiana” dotyczy zarówno reakcji chemicznych, jak i procesów fizycznych. Obejmuje on m.in. przemiany fazowe (np. parowanie, topnienie, przemiany polimorficzne czy/i dyfuzję), strukturalne czy powierzchniowe, również objętościową modyfikację (wprowadzanie nowych grup czy/i centrów funkcyjnych). Zatem proces ten obejmuje wszystkie te działania, które wiążą się z otrzymaniem nowych produktów o specyficznych i selektywnych właściwościach. Przykładem takiego postępowania jest proces mechanochemiczny. Proces łączący wszystkie te elementy, które w wyniku działań mechanicznych i sterowania ich parametrami oraz czynników fizykochemicznych (czas, temperatura, ciśnienie) jak też typowych dla przemiany chemicznej (typ reagentów, stężenie, skład, ect) odpowiedzialny jest za finalny jego wynik. Zastosowanie odpowiedniej konstrukcji urządzeń, gdzie proces jest prowadzony, np. reaktorów w postaci młynów kulowych, z kontrolowaną pojemnością, ilością i wielkością kul, jak też parametrami dynamicznym tj. szybkość obrotów i naprzemienny kierunek ruchu, to niektóre parametry mające wpływ na efektywność procesu. To nowe podejście, po raz pierwszy zastosowane zostało w syntezie organicznej, a z powodzeniem wykorzystane też w chemii supramolekularnej w preparatyce kaliksarenów czy połączeń typu *metal-organic framework* (MOF). Zdobyte doświadczenia wykorzystane zostały w preparatyce nowej generacji porowatych materiałów sorpcyjnych.

Zagadnieniom tym poświęcona jest niniejsza dysertacja, w której Autorka słusznie zauważa, że wielokierunkowe działania i rozważania pozwolą w sposób

kompleksowy i interdyscyplinarny odnieść się do tych ważkich i niełatwych zagadnień. Pozwoli to też w sposób systematyczny i uporządkowany opisać i zrozumieć mechanizmy przemian mechatronicznych, które wspomagane są reakcjami chemicznymi w procesie preparatyki materiałów porowatych o ściśle zdefiniowanej strukturze i właściwościach sorpcyjnych.

Przedłożona do oceny dysertacja stanowi zwarte opracowanie składające się z 132 str. podzielone na kilka rozdziałów, wśród których czytelnik znajdzie: wstęp, część literaturową-teoretyczną, cel i zakres pracy, część doświadczalną, oraz niewyszczególnioną część jaką są wyniki i ich omówienie oraz podsumowanie i wnioski, bibliografia i spis osiągnięć Doktorantki w formie wykazu publikacji, spis tabel i rysunków. Ponadto opracowanie rozpoczyna niezwykle użyteczny wykaz skrótów i użytych oznaczeń oraz lista podziękowań. Całość zamyka streszczenie w języku polskim jak i angielskim jako *summary*?! Zatem opracowanie jest kompletne, bogato dokumentowane rysunkami (60) i tabelami (13). Wykaz literatury obejmuje 272 pozycje!!!!. W przeważającej mierze są to prace aktualne, stosunkowo „młode” opublikowane w ostatnim piętnastolecu. Ze względu na układ, niniejsze opracowanie odpowiada ogólnie przyjętym normom, i podoba mi się, choć zastosowany do druku papier mógłby mieć niższą gramaturę. Nie wnoszę więc zastrzeżeń tym bardziej, że zarówno tabele, rysunki jak i równania są przejrzyste, czytelne i nie ma w nich przerostu formy nad treścią. Moją pozytywną, pod tym względem, ocenę formalną obniża sformułowany tytułu dysertacji. Otóż, wydaje mi się, że lepiej brzmiałoby i lepiej oddawałoby treść opracowania sformułowanie: *Badanie fizykochemicznych właściwości materiałów porowatych otrzymanych na drodze mechanosyntezy*. Zresztą Doktorantka zamiennie używa obu terminów zarówno jako procesów *mechanochemicznych* i *mechanosyntetycznych*.

W części teoretycznej, będącej przeglądem piśmiennictwa oraz jednocześnie wprowadzeniem czytelnika w zagadnienia stanowiące przedmiot rozważań, z uwzględnieniem wyjaśnienia ogólnej idei i koncepcji Autorki i Promotorów, bardzo obrazowo i przejrzysto opisano dotychczasowe osiągnięcia w zakresie syntezy mechanochemicznej. Dość szczegółowo i obrazowo (świetne rysunki i schematy) przedstawiono opracowania technologiczne i inżynierskie w postaci rozwiązań i propozycji aparaturowych dostępnych już na rynku. W sposób polemiczny Doktorantka odniosła się do możliwości i ograniczeń w tym zakresie zwracając uwagę na zalety i wady tego procesu. To dobrze świadczy zarówno o Doktorantce jak i Promotorach, którzy w sposób krytyczny i wywarzony podchodzą do nowości naukowej. Dalej Autorka skupiła się na charakterystyce materiałów porowatych będących w polu zainteresowania badawczego (węgle aktywne, polimery, materiały grafenowe, tlenki metali i ich

kompozyty w tym struktury metalo-organiczne typu MOF). Każdy z tych materiałów został opisany i scharakteryzowany niezależnie. Doktorantka przedstawiła metody ich otrzymywania i fizykochemiczną charakterystykę zwracając szczególną uwagę na właściwości sorpcyjne. Z tym wiąże się tzw. porowatość (rozmiar i objętość porów), której miarą jest udział mikro-, mezo- i makroporów co, przy ich kształcie ma wpływ na tzw. powierzchnię właściwą ( $S_{BET}$ ). Właśnie te właściwości adsorpcyjne w stosunku do gazów takich jak  $H_2$  i  $CO_2$  były przedmiotem szczególnego zainteresowania i opisu Autorki ze względu na możliwość ich magazynowania. Dobrze idee tą dla  $CO_2$  przedstawiono w tabeli 2 na str. 46/47, oraz w tabeli 3, str. 49/50 dla  $H_2$ . Generalnie to opracowanie podoba mi się, zwłaszcza poszukiwanie korelacji struktura opisanego sorbentu a właściwości adsorpcyjne. To podejście teoretyków z ukierunkowaniem na praktyczne wykorzystanie. To dobrze świadczy zarówno o Promotorach jak i Doktorantce, bo pokazuje, że nie jest to idea dla idei.

W tym miejscu należy pochwalić jasne, spójne i logiczne przedstawienie problemu badawczego, którego konsekwencją jest **cel pracy** oraz **zakres zaplanowanych badań**. Wg mojej opinii wytyczony przez Promotorów i Doktorantkę **cel** badań ocenianej rozprawy, jakim było opracowanie o zdefiniowanej strukturze porowatej różnych materiałów sorpcyjnych otrzymanych w wyniku syntezy mechanochemicznej, a następnie ich charakterystyka i badanie właściwości sorpcyjnych za pomocą wybranych metod fizykochemicznych **został osiągnięty**. Wykorzystane do jego realizacji metody i urządzenia uważam za wystarczające i trafne.

Za **najcenniejsze i najważniejsze** osiągnięcia Doktorantki należy **uznać**:

1. Podjęcie się opracowania nowatorskiej i innowacyjnej metody preparatyki porowatych materiałów sorpcyjnych o zdefiniowanej strukturze i selektywnych właściwościach na drodze mechanochemicznej, przy czym kontrolowanych i precyzyjnie zdefiniowane warunkach tej syntezy.
2. Zaproponowanie technologii i procedury preparatyki porowatych materiałów sorpcyjnych o zdefiniowanej strukturze i selektywnych właściwościach na drodze mechanochemicznej, które zdają się być uniwersalnymi, bez względu na typ i rodzaj wyjściowego adsorbentu ale z uwzględnieniem substratów decydujących o strukturze i funkcjonalizacji tych adsorbentów. Jak wspomniałem wcześniej nadrzędnym czynnikiem są ściśle zdefiniowane warunki syntezy np. dla prekursora węglowego z udziałem kwasu taninowego aktywacja solą eutektyczną i szczawianem potasu.

2. Dobór precyzyjnych warunków syntezy na drodze mechanochemicznej, które umożliwiły otrzymanie porowatych materiałów ( $S_{\text{BET}} = \text{ca. } 385 \text{ m}^2/\text{g}$  przy całkowitej objętości porów  $\text{ca. } 0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$  z nieporowatego grafitu).
3. Posyntezaową modyfikację/funkcjonalizację grafenu nanocząstkami palladu, która pozwala na otrzymanie materiału selektywnie sorbującego  $\text{H}_2$  z dobrą wydajnością w temperaturze  $30^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem 40 barów.
4. Przeprowadzenie w warunkach mechanochemicznych syntezy mezoporowatych kompozytów np. węgiel-tlenek glinu co prowadzi do stabilizacji struktury szkieletu (bardziej stabilna faza  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) i struktury porowatej.
5. Wykazanie, że mielenie substratów w młynie kulowym „na sucho” lub „na mokro” (niewielki dodatek wody) umożliwia otrzymanie struktur metalo-organicznych typu MOF o dobrych właściwościach sorpcyjnych zwłaszcza selektywnych w stosunku do  $\text{CO}_2$ .

Jak w każdej recenzowanej pracy doszukać się można różnych uchybień i niejasności. Zadaniem recenzenta jest je wyłowić, poddać krytycznej ocenie i dyskusji. Wywiązując się z tego obowiązku stwierdzam, że tekst pod względem edytorskim nie budzi zastrzeżeń. Nieliczne błędy nomenklaturowe (posługiwanie się językiem żargonowym np. *rozdział* gdy powinno być *rozdzielanie*, *interakcja* gdy powinno być *oddziaływanie*, *koncentracja* gdy powinno być *stężenie*, ect.) nie wpływają na moją pozytywną ocenę całości. Innym ważnym dla mnie fizykochemika-analityka są ogólnikowe sformułowania np. *bardzo dobrych parametrach.... w stosunku do czego?*, lub *stężenie jest dość wysokie... to znaczy ile?*. Uwagi te nie mają aż tak istotnego znaczenia przy ocenie końcowej tej dysertacji, ale niestety ma to wpływ na ogólną opinię w myśl zasadzie; no cóż muszę trochę pomarudzić, tłumacząc jednocześnie „no body is perfect”.

Mam jeszcze kilka uwag i zapytań dotyczących części eksperymentalnej i uzyskanych wyników:

1. W opisie syntezy tą nowatorską technologią nie ma informacji czy przebiegała ona w warunkach bezwodnych czy jakiś inne ekstra warunki musiały być spełniane. Proszę o informacje.
2. W badaniach wykorzystywała Pani różne adsorbenty jako prekursorzy w syntezach mechanochemicznych, a nic Pani nie pisze (ani w części teoretycznej ani w badaniach własnych o krzemionce, najbardziej rozpowszechnionym w procesach adsorpcyjnych i w chromatografii lub ekstrakcji ciecz-ciało stałe adsorbencie. Nie były prowadzone takie badania ? Czy są inne tego powody?
3. Który z substratów, w preparatyce adsorbentu węglowego o uporządkowanej strukturze, ma większy wpływ prze przebieg i wynik

końcowy reakcji, dodatek kwasu taninowego czy soli etektycznej w obecności szczawianu potasu?

4. Czy sformułowanie zawarte na str. 51 odnoszące się do procesu ekologicznego tzw. „zielona chemia/technologia” nie jest w sprzeczności z wnioskiem Nr. 9 (str. 101) mówiącym o użyciu większej ilości rozpuszczalników w przypadku procesu mielenia z użyciem młynów kulowych?
5. Mało uwagi poświęcono informacjom nt. odtwarzalności, czy/i powtarzalności wyników oraz błędów pomiarowych. Proszę o informację na ten temat.

Te i wcześniejsze uwagi nie mają wpływu na merytoryczną wartość pracy a większość z nich ma charakter dyskusyjny. Spodziewam się, że uzyskam na nie odpowiedź podczas publicznej obrony. Jednocześnie uważam, że w świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*), a w szczególności artykuły i przepisy; *O stopniach naukowych i tytule naukowym* wraz z uzupełnieniami) przedstawiona rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i **wnoszę** do Rady Dyscypliny Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej im. J. Dąbrowskiego o dopuszczenie p. mgr inż. **Sylwię GŁOWNIAK** do dalszych etapów postępowania celem uzyskania stopnia **doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych** w dyscyplinie **nauki chemiczne**.

Praca swoją tematyką i zakresem oraz nowatorskimi rozwiązaniami metodycznymi (innowacyjna metoda preparatyki sorbentów i materiałów o kontrolowanej porowatości) jak też użytecznością i możliwością wykorzystania w różnych działach nowoczesnej chemii materiałowej wykracza poza standardy przyjęte dla tego typu rozprawom. Opisana problematyka została częściowo opublikowana w serii prac na łamach czasopism z listy JCR. Biorąc pod uwagę wymagania stawiane tego typu rozprawom wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej im. J. Dąbrowskiego o jej **wyróżnienie**.



Stary Toruń, 3 maja 2024 r.

prof. dr hab. Bogusław Buszewski