



Prof. dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz  
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii  
Materiałów Polimerowych i Węglowych  
Wydział Chemiczny

Wrocław, 22.05.2024

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii GŁOWNIAK  
„Badanie fizykochemicznych właściwości materiałów porowatych otrzymywanych  
metodą mechanochemiczną”

Recenzja została wykonana na podstawie pisma Dziekana Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarostawa Dąbrowskiego w Warszawie prof. dr hab. inż. Krzysztofa Czupryńskiego z dnia 22 marca 2024 r.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Głowniak pt. „Badanie fizykochemicznych właściwości materiałów porowatych otrzymywanych metodą mechanochemiczną” została zrealizowana w Wojskowej Akademii Technicznej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jerzego Chomy i dr inż. Barbary Szczęśniak (promotor pomocniczy). Tematyka pracy dotyczy wytwarzania materiałów porowatych z wykorzystaniem metod mechanochemicznych oraz zastosowanie tych materiałów jako adsorbentów wodoru i CO<sub>2</sub>. Metody mechanochemiczne zapewniają ograniczenie ciekłych odpadów, energooszczędność i mniejszą kosztowność procesu oraz obniżenie ilości stosowanych nieprzyjaznych środowisku rozpuszczalników.

Nie trzeba nikogo przekonywać, że tematyka magazynowania wodoru jak i wychwytywania CO<sub>2</sub> jest ważna i bardzo aktualna. Wodór jest nazywany paliwem przyszłości ze względu na neutralny wpływ na środowisko. Głównym ograniczeniem w wykorzystaniu wodoru jako paliwa jest jego niska gęstość. W związku z tym prowadzone są intensywne prace nad technologiami magazynowania wodoru zapewniającymi zwiększenie gęstości. Jedną z nich jest oparta na adsorpcji wodoru w materiałach porowatych. Departament Energii Stanów Zjednoczonych w wytycznych stawianym magazynom wodoru do zastosowań w pojazdach określa, że grawimetryczna pojemność magazynowa wodoru powinna wynosić 5,5 % mas. Z

kolei obniżenie emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery jest kluczowe dla zmniejszenia tempa niekorzystnych zachodzących zmian klimatycznych na kuli ziemskiej. Praca doktorska mgr inż. Sylwii Główniak wpisuje się więc w aktualny i dynamicznie rozwijający się trend w badaniach naukowo-aplikacyjnych mających na celu wytwarzanie materiałów porowatych do magazynowania wodoru, a także adsorbentów do wychwytywania CO<sub>2</sub> w zgodzie z zasadami Zielonej Chemii.

Rozprawa doktorska została zredagowana w sposób klasyczny, obejmuje 132 strony tekstu, włącznie z pokaźną bibliografią, która liczy 272 pozycje literaturowe. Są to głównie czasopisma zagraniczne wysoko cenione w zakresie omawianej problematyki, które ukazały się po 2000 roku. Po krótkim Wprowadzeniu do tematu pracy Autorka w pierwszej kolejności omówiła zagadnienie mechanochemii, w tym mechanizmy reakcji mechanochemicznych, stosowaną aparaturę i techniki oraz zalety i ograniczenia metod mechanochemicznych, na koniec podsumowując ten rozdział porównaniem tych metod z metodami syntezy prowadzonej w roztworze. Następnie przedstawiła przegląd literatury dotyczący mechanochemicznych metod otrzymywania czterech grup porowatych materiałów, tj. węgla aktywnych, materiałów grafenowych, tlenków metali i ich kompozytów oraz struktur metaloorganicznych (MOF), poprzedzony ogólną ich charakterystyką i omówieniem konwencjonalnych metod ich otrzymywania. W przypadku węgla aktywnych podkreśliła korzystny wpływ mielenia kulowego prekursora z aktywatorem na rozwinięcie struktury porowatej w procesie aktywacji chemicznej w porównaniu do wprowadzania aktywatora w postaci roztworu. Przytoczyła również prace, które donoszą, że stosując mielenie kulowe grafitu z dodatkiem substancji wspomagających można uzyskać rozwarstwienie warstw grafenowych i otrzymać w zależności od warunków procesu porowate materiały grafenowe takie jak tlenek grafitu, kilkuwarstwowy grafen, nanopłytki grafenowe, a także materiały grafenowe domieszkowane azotem. W następnym rozdziale części literaturowej omówiła powszechnie stosowane metody otrzymywania mezoporowatych tlenków metali przy użyciu matryc, metody twardego i miękkiego odwzorowania, które wiążą się z użyciem rozpuszczalników, roztworów tlenków metali i długim czasem reakcji. Zaprezentowała również kilka prac, w których z powodzeniem zastosowano procedurę mechanochemiczną na etapie łączenia matrycy z prekursorami tlenków metali, tym samym ograniczając ilość stosowanych rozpuszczalników.

Struktury metalo-organiczne to ostatnia grupa materiałów porowatych, której Autorka poświęciła najwięcej uwagi w części literaturowej, przedstawiając ogólną charakterystykę MOF-ów i metody ich otrzymywania, w tym solwotermalne i hydrotermalne, wspomagane mikrofalami i ultradźwiękami oraz techniki elektrochemiczne. Następnie omówiła syntezę wybranych MOF-ów (ZIF-8, UiO-66) z wykorzystaniem metod mechanochemicznych, szczególnie zwracając uwagę na syntezę UiO-66 domieszkowanego azotem.

Ostatni rozdział części literaturowej jest bardzo zwięzłym przeglądem literatury dotyczącym zdolności adsorpcyjnych materiałów porowatych względem CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>, które w poprzednim rozdziale zostały omówione. Autorka zwróciła uwagę na pozytywny wpływ obecności azotu w strukturze adsorbentu na pojemność sorpcyjną względem CO<sub>2</sub>, a w przypadku adsorpcji wodoru w obecności Pt i Pd na mechanizm *spillover*, który polega na wiązaniu i dysocjacji



cząsteczek H<sub>2</sub> na powierzchni metalu oraz późniejszej dyfuzji i wiązaniu atomowego wodoru przez powierzchnię materiału węglowego. Na podstawie danych literaturowych opracowała tabelaryczne zestawienia pojemności sorpcyjnych względem CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> dla węgla aktywnych, MOF-ów, materiałów grafenowych i tlenków metali z podaniem warunków pomiaru (temperatura, ciśnienie) i powierzchni właściwej S<sub>BET</sub> adsorbentu. Chociaż część literaturowa rozprawy doktorskiej jest bardzo obszerna, liczy prawie 50 stron, to zdecydowanie zabrakło krótkiego omówienia prac (doświadczalnych i modelowych) dotyczących optymalnych parametrów struktury porowatej adsorbentów dla uzyskania maksymalnej pojemności sorpcyjnej względem CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> w określonych warunkach procesowych.

W **Części doświadczalnej** pracy doktorskiej w pierwszej kolejności Autorka przedstawiła aparaturę do syntez mechanochemicznych (młynek kulowy planetarny) oraz techniki badawcze stosowane do charakteryzacji syntezowanych materiałów (SEM, TEM, XRD, TGA, sorpcja N<sub>2</sub> w 77 K). Na podstawie wyznaczonych izoterm adsorpcji przy użyciu sorpcjometru ASAP2020 (Micromeritics) określiła pojemność sorpcyjną względem CO<sub>2</sub> w temperaturach 0°C i 25°C, a względem wodoru w temperaturze -196°C i 25°C. Oprócz podstawowych parametrów struktury porowatej takich jak powierzchnia właściwa S<sub>BET</sub>, objętość całkowita porów, objętość ultra-, mikro- i mezoporów, został wyznaczony również rozkład objętości porów (PSD).

Wyniki pracy eksperymentalnej zostały przedstawione w następujących czterech rozdziałach dedykowanych grupom syntezowanych przez Autorkę materiałów, tj. węglom aktywnym, materiałów grafenowym, tlenku glinu i kompozytom tlenek glinu-węgiel oraz strukturom metao-organicznym. Każdy z rozdziałów ma taką samą strukturę, na którą składa się podrozdział dotyczący opisu mechanochemicznego wytwarzania materiału, następnie ich charakterystyki, a kończy się podrozdziałem z wynikami badań adsorpcji CO<sub>2</sub> i/lub H<sub>2</sub>.

Do otrzymywania węgla aktywnych metodą wspomaganą mechanochemicznie stosowała kwas taninowy jako prekursor węgla, sól eutektyczną (ZnCl<sub>2</sub> i NaCl), mocznik i aktywator. Reagenty zostały wymieszane w młynie kulowym, a następnie mieszaninę aktywowano w temperaturze 800°C. Kilka różnych związków potasu, magnezu i amonu zastosowała jako aktywatory oraz określiła ich wpływ na stopień rozwinięcia struktury porowatej. Tutaj należy podkreślić, że ZnCl<sub>2</sub> jest również czynnikiem aktywującym. Otrzymane węgle aktywne były wzbogacone w azot z powodu obecności mocznika w mieszaninie reakcyjnej. Szczawian potasu okazał się najefektywniejszym aktywatorem. Otrzymany węgiel aktywnych charakteryzował się bardzo dużą powierzchnią S<sub>BET</sub> ponad 3000 m<sup>2</sup>/g i dużym udziałem mezoporów (0,74) w strukturze porowatej. Najwyższą pojemność sorpcyjną względem CO<sub>2</sub> (6,4 mmol/g, 0°C, 1 bar) odnotowano dla materiału o rozwiniętej mikroporowatości i dużej objętości ultramikroporów. Natomiast węgle o największej powierzchni S<sub>BET</sub> wykazywały najlepsze własności adsorpcyjne względem wodoru (~13 mmol/g, -196°C, 1 bar).

Drugą grupą materiałów do magazynowania wodoru były materiały grafenowe, które zostały otrzymane w bardzo prosty sposób, a mianowicie przez mielenie kulowe grafitu. Wyniki badań



metodami XRD (rys. 39a) i TEM (rys. 38a) wskazują na dominującą amorfizację grafitu wskutek bardzo silnego rozdrobnienia w młynie kulowym, która prowadzi do rozwinięcia struktury porowatej, głównie mezoporów. Nie mniej jednak w materiale można dostrzec struktury złożone z kilku rozsuniętych warstw grafenowych. Nasuwa się pytanie, jaki jest udział takich struktur w całym materiale? Mam wątpliwości czy materiał otrzymany w ten sposób można nazwać materiałem grafenowym. Aby zwiększyć adsorpcję wodoru, Doktorantka osadziła na powierzchni materiału grafenowego nanocząstki palladu (2,1 % mas.), który jest katalizatorem *spillover* wodoru. Tworzący się atom wodoru jest mniejszy niż cząsteczka  $H_2$ , co ułatwia penetrację struktury adsorbentu i prowadzi do zwiększonej adsorpcji wodoru. I tak było w przypadku tej pracy. Doktorantka uzyskała wzrost adsorpcji wodoru z 0,02 do 0,13 mmol/g (25°C, 1 bar). Niestety wykazana prawie dwukrotnie wyższa zawartość żelaza niż palladu w badanym materiale może wskazywać na ograniczone stosowanie zaproponowanej metody rozwarstwiania grafitu. Ewentualnie wymaga opracowania skutecznej procedury oczyszczania materiału po mieleniu w młynie kulowym. A może obecność żelaza bądź niklu (jeśli misa i kule były ze stali nierdzewnej) poprawia zdolności adsorpcyjne materiału węglowego. Niemniej jednak uzyskano dość wysoką pojemność materiału G/Pd5% względem wodoru w temperaturze 30°C pod ciśnieniem 40 barów, która wynosiła 0,42 % mas.

Tlenek glinu i kompozyty tlenek glinu-węgiel były analizowane pod kątem adsorpcji  $CO_2$ . Reagenty do syntezy kompozytów (bemit, tanina mimozy, Pluronic P123) mielono w młynku kulowym, a następnie otrzymaną pastę poddawano obróbce termicznej w przepływie azotu w temperaturze 1000°C. W tych samych warunkach otrzymane zostały też materiały referencyjne. Na podstawie analizy XRD omówiła przemiany fazowe bemitu zachodzące podczas termicznej obróbki w wysokich temperaturach. Interesującym jest wniosek wynikający z tych badań, że obecność składnika węglowego w kompozycie (C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1000) zapobiega spiekaniu tlenku i pozwala zachować fazę  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w temperaturach 1000-1200°C, która ulega konwersji do fazy  $\alpha$  w przypadku obróbki termicznej samego tlenku.  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą niż  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, co jest korzystne z uwagi na stosowanie tego materiału jako adsorbentu. Analiza struktury porowatej metodą sorpcji N<sub>2</sub> w 77 wykazała, zgodnie z oczekiwaniami, że materiały węglowe (C-1000, C-1100) charakteryzują się znacznie większym stopniem rozwinięcia struktury porowatej ( $S_{BET} \sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_t = 2,67-3,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) w porównaniu do kompozytów tlenek glinu-węgiel ( $\sim 550 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_t \sim 1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Kształt izoterm sorpcji azotu i wyznaczone na ich podstawie rozkłady objętości porów wskazują, że wszystkie materiały otrzymane w tej części pracy doświadczalnej są mezoporowate. Materiały węglowe C-1000 i C-1100 charakteryzowały się największą zdolnością do adsorpcji  $CO_2$  (2,15 mmol/g, 25°C, 1 bar). W moim odczuciu w tej części pracy zabrakło głębszej interpretacji wpływu rozkładu objętości porów na adsorpcję  $CO_2$ , w szczególności w przypadku węgiel vs. kompozyty tlenek glinu-węgiel.

Ostatni rozdział części doświadczalnej pracy dotyczy MOF-ów. Doktorantka opisała syntezę metodą mechanochemiczną czterech materiałów MOF-303, ZIF-8, UiO-66 i CuBTC, ich strukturalną charakterystykę i właściwości adsorpcyjne względem  $CO_2$ . Dla porównania te



same MOF-y zostały otrzymane klasyczną metodą w roztworze z użyciem tych samych reagentów wg procedur opisanych w literaturze. Badania SEM wykazały istotne różnice w morfologii MOF-303 i ZIF-8 w zależności od zastosowanej metody syntezy. Z kolei analiza rentgenowska XRD potwierdziła, że można uzyskać MOF-y o zdefiniowanej strukturze zastępując z powodzeniem etap syntezy w roztworze mieleniem kulowym substratów, co jest istotnym osiągnięciem mgr inż. Sylwii Głowniak. W następnym etapie pracy doświadczalnej podjęła się optymalizacji warunków syntezy mechanochemicznej MOF-303 (czas i prędkość mielenia, czas oczyszczania) w kierunku otrzymania materiału o jak największej porowatości. Wykazała, że stosując metodę mechanochemiczną otrzymuje się materiały o lepiej rozwiniętej powierzchni właściwej niż w syntezie prowadzonej w roztworze. W strukturze porowatej otrzymanych MOF-ów niezależnie od metody ich syntezy dominują mikropory. Co więcej, z wyjątkiem ZIF-8 dystrybucja objętości porów wyznaczona z izoterm adsorpcji azotu jest zbliżona. Ale jak wskazują wyniki zamieszczone w Tabeli 12, badane MOF-y istotnie się różnią pod względem objętości ultramikroporów. Badania sorpcji CO<sub>2</sub> w 0° i 25°C wykazały, że MOF-303B charakteryzuje się największą pojemnością sorpcyjną, odpowiednio 9,5 i 5,5 mmol/g. Te wartości są znacznie większe niż dla MOF 303 syntezowanego w roztworze. Tylko nieco mniejszą adsorpcję odnotowano dla CuBTC (9,1 i 4,9 mmol/g). Niewątpliwie ma to związek nie tylko z dużym rozwinięciem powierzchni tych MOF-ów, ale i z największą objętością ultramikroporów wśród wszystkich badanych materiałów metalo-organicznych, na co wskazuje Autorka w dyskusji wyników badań.

Wnioski sformułowane w końcowej części pracy podkreślają korzystny wpływ stosowania metody mechanochemicznej na rozwinięcie struktury porowatej węgla aktywnych, materiałów grafenowych, kompozytów tlenku glinu z węglem oraz MOF-ów, co znajduje swoje odzwierciedlenie w poprawie zdolności adsorpcyjnych względem CO<sub>2</sub> i/lub H<sub>2</sub>. Należy docenić Autorkę za sformułowanie w ostatnim punkcie rozdziału *Wnioski* uwagi krytycznej dotyczącej metod mechanochemicznych, wskazując na zanieczyszczenie końcowego produktu substancjami pochodzącymi z urządzenia mielącego. W związku z tym oczyszczanie produktu może być etapem limitującym korzyści, jakie płyną z zastosowania metod mechanochemicznych, ponieważ osiągnięcie dużego stopnia czystości produktu wymaga długotrwałej procedury, a tym samym zużycia dużej ilości rozpuszczalników.

Praca jest napisana bardzo starannie, zarówno pod względem językowym jak i edytorskim. Szeroki zakres badań zaprezentowanych w pracy dowodzi, że Autorka zdobyła duże doświadczenie w syntezach wspomaganych mechanochemicznie, a w szczególności w syntezie MOF-ów. Udowodniła, że opanowała szereg technik badawczych i analitycznych stosowanych w charakteryzacji różnych materiałów, poprawnie interpretując uzyskane wyniki. Poniżej przedstawiam kilka uwag merytorycznych do skomentowania przez Doktorantkę:

1. Badania zdolności adsorpcyjnych materiałów grafenowych względem zarówno H<sub>2</sub> jak i CO<sub>2</sub> mają czysto poznawczy charakter. Nie można absolutnie się zgodzić ze zdaniem na str. 48 w cytowanej pracy Jarzębskiego i Kuli [221], że tu cytując „to materiały grafenowe mają największy potencjał globalnego wykorzystania wodoru w przemyśle

- motoryzacyjnym spośród innych często stosowanych materiałów węglowych takich jak fulereny, nanorurki czy węgle aktywne”. Proszę o Pani komentarz w tym temacie.
2. Str. 26. Wydaje się, że jest błąd w tym zdaniu. „Podczas tego procesu wielkość cząstek grafitu została zmniejszona z 30 do 1 mm, co ułatwiło późniejszą eksfoliację ultradźwiękami”.
  3. Str. 56. Czy całkowitą objętość porów wyznaczono przy ciśnieniu względnym  $p/p_0 \sim 0.99$ . Jakiej szerokości porów odpowiada ta wartość ?
  4. Str. 61. Z Tabeli 4 wynika, że sumaryczna zawartość tlenu i azotu w materiale C-ZN wynosi  $\sim 30$  % mas., a nie 32 % mas.
  5. Str. 69, rys. 39. Dyfraktogramy dla materiałów otrzymanych przez mielenie kulowe grafitu niezależnie od czasu mielenia wydają się być identyczne. Jak to można zinterpretować ?
  6. Str. 70. Jak wytłumaczyć obniżenie powierzchni właściwej  $S_{BET}$  z wydłużaniem czasu mielenia grafitu powyżej 5 godz. ?
  7. Czy obserwacje mikroskopowe SEM potwierdziły obecność żelaza w próbce G/Pd5%. Jeśli tak to w jakiej postaci występowało ? Czy obecność żelaza w tym materiale mogła mieć wpływ na wielkość adsorpcji wodoru?
  8. Str. 72, rys. 42 c. Czy w miejscu RGO z literatury [228] nie powinna być izoterma dla G7h ?
  9. Str. 76. W Tabeli 9 przedstawiono skład elementarny otrzymanych materiałów. Podana zawartość azotu w materiale  $Al_2O_3$ -B1000 (0,02 % mas.) jest poza zakresem oznaczalności metodą analizy elementarnej. Zastanawiająca jest bardzo wysoka zawartość tlenu w materiale C-1000 ( $\sim 11,3$  % mas.). Materiał węglowy otrzymany w tak wysokiej temperaturze zawiera zwykle nie więcej niż  $\sim 2$  % mas. tlenu ze względu na niestabilność termiczną tlenowych grup funkcyjnych w takich warunkach. Podwyższona zawartość tlenu może świadczyć o utlenieniu materiału węglowego podczas usuwania  $Al_2O_3$  albo o niecałkowitym usunięciu  $Al_2O_3$ . To ostatnie może mieć miejsce, bo zawartość pozostałości po analizie TGA wynosiła 8,4 % mas. Proszę o komentarz.
  10. Str. 76. Ta uwaga również dotyczy materiałów z grupy tlenek glinu i tlenek glinu-węgiel. Autorka pracy wykonała dla tych materiałów pomiary termogravimetryczne w celu określenia ich stabilności termicznej. Interpretując uzyskane wyniki używa dwóch różnych pojęć, rozkład i spalanie. Nadmieniam, że analizę przeprowadzono w przepływie powietrza. Ten fragment pracy wymaga wyjaśnienia i korekty.
  11. Str. 81-83. W Tabeli 10 *Parametry struktury porowatej bemitu, kompozytów tlenek glinu-węgiel, tlenków glinu, węgla i materiałów referencyjnych* zamieszczono jedynie wartości  $S_{BET}$ ,  $V_t$  i maksima szerokości porów. Jaki jest udział mikroporów w całkowitej objętości porów w materiałach C-1000 i C-1100 oraz kompozytach zawierających węgiel.
  12. Str. 97. Tabela 12. Jest błąd w wartościach  $V_t$  i  $V_{mikro}$ , bo objętość mikroporów nie może być większa od objętości całkowitej porów.



Podsumowując, w mojej ocenie rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Głowniak prezentuje wysoko poziom naukowy i wnosi istotny wkład w rozwój metod syntezy materiałów porowatych wspomaganych mechanochemicznie. Dowodem tego są też publikacje w czasopismach naukowych o wysokim IF, w których Autorka przedstawiła dużą część wyników z pracy doktorskiej i jest ich pierwszym autorem. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Głowniak spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie o dopuszczenie do jej publicznej obrony. Ponadto zgłaszam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Głowniak.



#### **Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Głowniak**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Głowniak prezentuje wysoki poziom naukowy, zawiera interesujący materiał doświadczalny z wnikliwą interpretacją wyników badań i istotne elementy nowości, o czym świadczy dorobek publikacyjny Doktorantki. Jest imponujący, obejmuje 8 publikacji w czasopismach z listy JCR o IF w przedziale 2,9 – 29,4, przy czym w pięciu publikacjach jest pierwszym autorem oraz 30-stronicową pracę przeglądową w Wiadomościach chemicznych, tematycznie związaną z pracą doktorską. Wszystko to świadczy o dużym potencjale i predyspozycjach Pani mgr inż. Sylwii Głowniak do pracy naukowej.

