



Poznań, 25.05.2024 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani **mgr inż. Sylwii Głowniak**

p.t.: „*Badanie fizykochemicznych właściwości materiałów porowatych otrzymywanych metodą mechanochemiczną*”

przygotowanej w Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego

pod kierunkiem Promotora pracy **prof. dr. hab. inż. Jerzego Chomy**

oraz Promotora pomocniczego – **dr inż. Barbary Szczęśniak**

Materiały porowate stanowią ważną klasę materiałów, które charakteryzują się obecnością regularnych lub nieregularnych struktur porowatych w ich budowie. Te komory lub kanały mogą być różnych rozmiarów (wielkości) i kształtów, co determinuje ich właściwości oraz zastosowania. Materiały porowate mają szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach, w tym w katalizie, separacji gazów i cieczy, adsorpcji, biomedycynie, ochronie środowiska oraz w energetyce. Ich unikalne właściwości, takie jak duża powierzchnia właściwa, kontrolowana morfologia i wielkość porów oraz zdolność do oddziaływania z cząsteczkami gazów lub cieczy, czynią je niezwykle użytecznymi w wielu procesach technologicznych i aplikacjach inżynierskich. Dlatego też przedłożona mi do oceny praca doktorska odzwierciedla wykorzystanie wspomaganej mechanochemicznie metody do otrzymywania wybranych materiałów porowatych, tj. węgla aktywnych, materiałów grafenowych, tlenków metali i struktur metaliczno-organicznych o optymalnych parametrach struktury porowatej.

Recenzowana praca doktorska leży w zakresie badań prowadzonych przez Pana prof. dr. hab. inż. Jerzego Chomę – Promotora przedkładanej rozprawy doktorskiej, tj. w zakresie statycznych i dynamicznych badań adsorpcyjnych nowych nanoporowatych uporządkowanych materiałów węglowych i krzemionkowych oraz innych. Zainteresowania naukowe grupy badawczej prof. Jerzego Chomy obejmują m.in. otrzymanie nowych monolitycznych materiałów węglowych o bardzo dużej pojemności adsorpcyjnej, co może być wykorzystane do oczyszczania powietrza i wody. Ponadto zespół pracuje także nad syntezą

i charakterystyką fizykochemicznych właściwości nanostruktur krzemionkowo-metalicznych i węglowo-metalicznych typu core-shell, mikro- i mezoporowatych węgli o kulistej morfologii, charakteryzujących się bardzo dobrymi parametrami adsorpcyjnymi.

Ponad stutrzydziestostronicową rozprawę otwiera strona tytułowa, po której ulokowano zwyczajowo przyjęte podziękowania i spis treści. Merytoryczną część dysertacji rozpoczyna wykaz skrótów stosowanych przez Autorkę, który to poprzedza syntetyczny wstęp do części teoretycznej. Po prezentacji podstawowych informacji dotyczących problematyki badań (46 stron) Pani mgr Sylwia Główniak formułuje cel badawczy (1 strona), po czym koncentruje się na prezentacji wyników badań (46 stron). Kończącą część dysertacji stanowią streszczenia, wykaz cytowanego piśmiennictwa (272 pozycje odzwierciedlające stan wiedzy gromadzonej głównie w minionym trzydziestoleciu) oraz informacje na temat osiągnięć naukowych Autorki.

Część dotycząca samej techniki bazuje na pracy przeglądowej Autorki (B. Szczęśniak, S. Borysiuk, J. Choma, M. Jaroniec, *Mechanochemical synthesis of highly porous materials*, *Materials Horizons*, 2020, 7, 1457-1473) i pomimo tego, że praca była recenzowana zabrakło mi w niej odpowiedzi na takie pytania:

1. Jakie są kluczowe czynniki wpływające na porowatość materiałów syntetyzowanych metodami mechanochemicznymi?
2. Jak synteza mechanochemiczna wpływa na rozkład wielkości porów (PSD) w materiałach o wysokiej porowatości?

Myślę, że warto byłoby w tej części dołączyć informacje z prac: Ozer, D. *Advances in Science, Technology and Innovation*, 2021, 23-29; Zhao L.-Y., Dong X.-L., Lu A.-H., *Mechanochemical Synthesis of Porous Carbons and Their Applications in Catalysis* (2020) *ChemPlusChem*, 85 (5), pp. 866 – 875; Mehdi Eskandari-Ghadi, Yida Zhang, Effect of pore size distribution on sorption-induced deformation of porous materials: A theoretical study, *International Journal of Solids and Structures*, 242, 2022, 111533?

W kolejnym podrozdziałach omówiono stosowane materiały, a więc węgle aktywne, materiały grafenowe, tlenki metali i sieci metaloorganiczne MOF. W tym miejscu chciałabym prosić o doprecyzowanie i komentarz w sprawie nomenklatury, czy MOF (ang. *metal-organic frameworks*) to sieci metalo-organiczne czy struktury metalo-organiczne (np. *Wiad. Chem.* 2017, 71, 5-6, 299-322) czy szkielety/struktury metaliczno-organiczne?

W ostatniej części opisującej zagadnienia teoretyczne przybliżono właściwości adsorpcyjne wybranych materiałów porowatych. W szczególności zebrano dane literaturowe na temat pojemności sorpcyjnej materiałów porowatych względem CO₂ (tab. 2) i H₂ (tab. 3).

Po przedstawieniu celu i zakresu pracy, Autorka przedstawiła aparaturę wykorzystywaną do syntezy i stosowane techniki badawcze. Zabrakło mi w nich informacji na temat:

1. Różnej objętości komór młynów planetarnych i liczby kul oraz ich rodzaju stosowanych dla różnych materiałów (45 kontra 80 ml, ceramiczne vs. stalowe kule), Czym kierowano się w takim doborze? Czy przeprowadzono wstępne badania, czy też opierano się na danych literaturowych?
2. Stosowanej aparatury do badań FTIR (np. producent, rozdzielczość), czy też analizy pierwiastkowej (producent, krotność prowadzonych badań, etc.).

W części eksperymentalnej z wykorzystaniem młyna kulowego uzyskano pięć różnych typów materiałów porowatych: węgle aktywne, materiały grafenowe, tlenki glinu, kompozyty tlenek glinu-węgiel oraz struktury metaliczno-organiczne (MOF-303, ZIF-8, UiO-66, CuBTC). W pracy szczegółowo opisano procesy syntezy każdego z tych materiałów. Morfologia tych substancji została zilustrowana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, a wybranych materiałów także przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Charakterystyka strukturalna została przeprowadzona przy użyciu niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Dodatkowo, określono pojemności adsorpcyjne otrzymanych materiałów względem dwutlenku węgla i wodoru.

W ramach przedłożonej pracy udało się uzyskać:

- wysoko porowate węgle aktywne z naturalnego prekursora, które charakteryzują się wysoką powierzchnią właściwą;
- porowaty materiał grafenowy w wyniku mechanicznego rozsunęcia warstw grafitu;
- porowate tlenki glinu, które zachowują fazę δ nawet w wysokich temperaturach.

Wykazano, że wspomagana mieleniem kulowym synteza struktur metaliczno-organicznych przyczynia się do uzyskania większej porowatości w porównaniu z analogicznymi materiałami otrzymanymi metodami bazującymi na syntezie w roztworach. Ponadto, po raz pierwszy zastosowano mielenie kulowe do syntezy materiału MOF-303.

Otrzymane wyniki są niezwykle aktualne, i to w wymiarze ogólnościowym i aplikacyjnym, a Doktorantka wykazała się dużą umiejętnością prowadzenia złożonych i wielokierunkowych badań (także we współpracy z innymi osobami), co w efekcie pozwoliło na uzyskanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji, a także ważnych uogólnień. W odniesieniu do wspomnianego wcześniej planu pracy (str. 52) na uwagę zasługuje także przemyślane wskazanie sekwencji testów i technik, których wyniki dostarczają co najmniej kilku

jakościowych parametrów badanych materiałów. Takie zestawienie działań świadczy o racjonalnym wykorzystaniu dostępnego zaplecza aparaturowego. Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczyć można opracowanie metodologii otrzymywania szeregu nowych materiałów. Należy podkreślić, że synteza mechanochemiczna w materiałoznawstwie jest skuteczną i zrównoważoną metodą, która przyczynia się do rozwoju wysoce porowatych materiałów o unikalnych właściwościach. Jej zalety w porównaniu z tradycyjnymi metodami syntezy, takie jak trwałość i wydajność, sprawiają, że jest to obiecujące podejście do różnych zastosowań w katalizie, adsorpcji i magazynowaniu energii.

W tym miejscu chciałabym się zapytać:

1. Jaka była czystość stosowanego kwasu taninowego?
2. Jaka stabilnością długoterminową charakteryzują się nowe materiały, zwłaszcza typu MOF?
3. Jak przedstawiały się parametry teksturalne otrzymanych materiałów typu MOF względem danych literaturowych, tzn. otrzymanych metodami solwochemicznymi, chociażby tych zaw. w tab. 2 na str. 46 z otrzymanymi przez Panią?
4. W tabeli 2 zabrakło danych dla MOF-303 (poz. liter 159 na str. 34 Autorka wspomina, że jest dobrym adsorbentem CO₂). Proszę także o komentarz i porównanie danych tab. 2 i tab. 13.
5. Czy prowadziła Pani wielokrotną adsorpcję/desorpcję CO₂? Tym samym jak widzi Pani możliwość komercjalizacji wyników?

Podsumowując, analiza danych przeprowadzonych doświadczeń dostarcza nowych informacji, wskazując równocześnie na integralność metodologii nauk chemicznych, w tym chemii materiałów i aplikacyjnej, w zakresie realizowanych zadań badawczych. Ponadto logiczny tok narracji dysertacji sprzyjają śledzeniu poszczególnych wątków opisywanych przez Autorkę. Pani mgr Sylwia Głowniak napisała pracę w bardzo dobrym stylu, jednakże nie uniknęła niewielkich błędów (np. zapis meso-Al₂O₃ na str. 30 zamiast mezo-Al₂O₃). Pragnę też zaznaczyć, że komentowane kwestie i prośby o dostarczenie dodatkowej informacji nie rzutują na moją jednoznacznie pozytywną i bardzo wysoką ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Sylwii Głowniak. Recenzowana rozprawa reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy.

Uznając walory merytoryczne ocenianej rozprawy, jako spełniające formalne i zwyczajowe wymagania stawiane dysertacjom doktorskim stwierdzam, że w moim przekonaniu niniejsza rozprawa spełnia warunki ujęte w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2018r. poz. 1668). Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr inż. Sylwii Głowniak, do



dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim. Biorąc pod uwagę wymagania stawiane tego typu rozprawom z pełnym przekonaniem wnoszę o jej wyróżnienie. W szczególności chciałabym podkreślić, iż sam tok badań jak i wyniki ocenianej dysertacji posiadały tak walory poznawcze, jak i aplikacyjne. Autorka, celem swoich wysiłków uczyniła wytworzenie, w racjonalny sposób, stabilnych i efektywnie działających materiałów porowatych, a następnie podjęła się optymalizacji metod syntezy mechanochemicznej w kierunku poprawy korzystnych parametrów (zwłaszcza adsorpcyjnych) tych preparatów. Doceniając walory złożonego toku prac potwierdzam, że dysertacja Pani mgr inż. Sylwii Głowniak zawiera wiele oryginalnych, wartościowych naukowo informacji, a zastosowaną przez nią metodologię i uzyskane wyniki cechuje wyraźny wydźwięk aplikacyjny. Ponadto Pani Głowniak jest współautorką dziesięciu prac opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach naukowych.

Prof. dr hab. Izabela Nowak

