



Dr hab. inż. Anna Fajdek-Bieda, prof. AJP
Katedra Analityki Medycznej
Wydział Nauk o Zdrowiu

Recenzja

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Marcina Kaliszewskiego
pt. **„Preparatyka i charakterystyka węgla aktywnych wytworzonych z
polimerów”**

Promotor pracy: dr hab. Rafał J. Wróbel, prof. ZUT

1. Zakres i cel pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska koncentruje się na badaniach dotyczących syntezy, właściwości oraz potencjalnych zastosowań materiałów węglowych, w tym węgla aktywnych, otrzymywanych z polimerów syntetycznych. Autor szczegółowo analizuje procesy produkcji tych materiałów, ich właściwości oraz zdolności sorpcyjne w odniesieniu do gazów takich jak ditlenek węgla (CO_2), eten (C_2H_4) oraz n-butan, poszukując nowych rozwiązań w dziedzinach magazynowania energii i ochrony środowiska.

Prace opisane w tej rozprawie są aktualne i odpowiadają na współczesne wyzwania związane z efektywnym magazynowaniem energii, wychwytem i utylizacją CO_2 oraz recyklingiem odpadów polimerowych. W obliczu rosnącego zapotrzebowania na czystą energię i potrzeby w zakresie ochrony środowiska, opracowywanie nowych materiałów węglowych, takich jak te przedstawione w pracy, ma istotne znaczenie zarówno z naukowego, jak i przemysłowego punktu widzenia.

Do syntezy materiałów węglowych wybrano trzy różne prekursory: alkohol poli(furfurylowy), maty aramidowe typu Kevlar oraz gumę ze zużytych opon samochodowych. Ich wybór opiera się na dostępności oraz potencjalnych możliwościach zastosowania w nowoczesnych technologiach energetycznych i ekologicznych. Alkohol poli(furfurylowy), produkowany z biomasy, wykazuje wysoką czystość i jest odnawialny, co pozwala na precyzyjne badanie procesów sorpcji, zwłaszcza w kontekście technologii wymagających czystych struktur węglowych, jak baterie litowo-jonowe czy superkondensatory.

Maty aramidowe typu Kevlar, wybierane ze względu na ich stabilność po karbonizacji oraz zdolność do tworzenia węgla aktywnych o wysokim udziale mikroporów, mają duże znaczenie w kontekście sorpcji gazów o małych cząsteczkach, takich jak CO₂ i eten. Dodatkowo, struktura tego polimeru zawiera azot, co stwarza możliwość modyfikacji chemicznych materiału i wpływa na jego selektywność sorpcyjną.

Trzecim prekursorem była sadza pozyskiwana z pirolizy opon samochodowych, uzyskana od firmy Contec Sp. z o.o. w Szczecinie. Wykorzystanie tego materiału jest odpowiedzią na potrzebę zagospodarowania odpadów gumowych oraz poszukiwanie nowych metod recyklingu. Choć sadza ta charakteryzuje się niższą czystością, ma niskie koszty produkcji, a także możliwość modyfikacji, co umożliwi poprawę jej właściwości sorpcyjnych.

W ramach badań eksperymentalnych przeprowadzono procesy karbonizacji i aktywacji fizycznej materiałów przy użyciu CO₂, skupiając się na ich zdolności sorpcyjnej. Węgłe aktywne uzyskane z alkoholu poli(furfurylowego) wykazały najwyższe pojemności sorpcyjne, co czyni je perspektywnymi materiałami w kontekście separacji gazów, takich jak CO₂, oraz w technologiach magazynowania energii.

Dodatkowym aspektem badań było wykorzystanie węgla aktywnych z alkoholu poli(furfurylowego) jako nośników katalizatora żelazowego uzyskanego z odpadowego FeSO₄·7H₂O, produktu ubocznego przemysłu chemicznego. Celem tych badań była piroliza metanu do wodoru i węgla, wpisująca się w unijne cele związane z rozwojem technologii wodorowych oraz redukcją emisji CO₂.

W przyszłości badania mogą stanowić podstawę do opracowania nowych technologii separacji gazów oraz systemów magazynowania energii oparte na materiałach węglowych. Kolejnym krokiem mogłoby być dalsze doskonalenie procesów syntezy i modyfikacji chemicznych, aby poprawić selektywność sorpcyjną oraz stabilność strukturalną tych materiałów.

Celem pracy było opracowanie metod syntezy materiałów węglowych o wysokiej objętości mikroporów, szczególnie poniżej 1,0 nm, oraz zbadanie ich zdolności sorpcyjnych względem gazów takich jak CO₂, eten i n-butan. W szczególności, skupiono się na trzech

rodzajach prekursora: alkoholu poli(furfurylowego), włóknach aramidowych Kevlar oraz sadzy pozyskanej z pirolizy zużytych opon samochodowych. W pracy uwzględniono wpływ heteroatomów, takich jak azot i tlen, na właściwości sorpcyjne tych materiałów.

Istotnym celem badań była także optymalizacja aktywacji węgla z materiałów odpadowych, zwłaszcza sadzy, w celu poprawy ich zdolności adsorpcyjnych. Zbadano także ich potencjalne zastosowanie w technologii redukcji strat paliwa, zwłaszcza w kontekście oddychania zbiorników przemysłowych. Ponadto, opracowano katalizatory pirolizy metanu do wodoru na bazie węgla aktywnego z alkoholu poli(furfurylowego), co stanowi innowacyjne podejście do produkcji wodoru bez emisji CO₂.

Kompleksowe podejście do badań, obejmujące zarówno syntezę materiałów, jak i ich szczegółową analizę sorpcyjną, przyczynia się do rozwoju wiedzy na temat węgla aktywnych oraz ich zastosowań w technologii separacji gazów. Praca ta wskazuje również nowe kierunki badań nad materiałami o wysokiej selektywności sorpcyjnej, które mogą być kluczowe w kontekście zrównoważonego rozwoju.

Cele postawione w niniejszej pracy zostały zrealizowane. Realizacja ich wymagała dokonania szeregu skomplikowanych działań badawczych, w tym syntezy materiałów węglowych z wybranych prekursora polimerowych, przeprowadzenia szczegółowych analiz ich właściwości fizycznych i chemicznych oraz oceny ich zdolności sorpcyjnych względem wybranych gazów. Ponadto, autor skupił się na opracowaniu metod aktywacji węgla oraz ich potencjalnych zastosowań w technologii ochrony środowiska i magazynowania energii.

Przeprowadzone badania pozwoliły na uzyskanie materiałów węglowych o wysokiej objętości mikroporów oraz na ocenę ich efektywności w zakresie sorpcji gazów takich jak CO₂, eten i n-butan. Uzyskane wyniki stanowią ważny wkład w rozwój nowych materiałów węglowych, mających zastosowanie w różnych dziedzinach, w tym w ochronie środowiska oraz w technologiach związanych z magazynowaniem i separacją gazów.

Podjęte działania badawcze potwierdziły również możliwość zastosowania materiałów węglowych z recyklingu, takich jak sadza z pirolizy opon, jako tania alternatywę dla bardziej kosztownych prekursorach. Wykazano również potencjał modyfikacji chemicznych w celu poprawy ich zdolności sorpcyjnych i selektywności w kontekście aplikacji związanych z usuwaniem gazów szkodliwych dla atmosfery.

Realizacja celów pracy miała również na celu przyczynienie się do dalszego rozwoju technologii wodorowych oraz innych zrównoważonych rozwiązań energetycznych, w tym metod wychwytu i magazynowania gazów, co stanowi obiecujący kierunek przyszłych badań.

Zakres pracy przedstawionej w dysertacji obejmuje kompleksową analizę materiałów węglowych, ze szczególnym uwzględnieniem ich struktury, właściwości oraz potencjalnych zastosowań, w tym w sorpcji gazów takich jak ditlenek węgla (CO_2), eten (C_2H_4) oraz n-butan. Praca składa się z dwóch głównych części: referatowej i doświadczalnej. Część referatowa koncentruje się na przeglądzie literatury dotyczącej różnych form węgla, takich jak diament, grafit, grafen, fullereny, nanorurki węglowe oraz węgiel amorficzny. Zawiera także omówienie historii, właściwości, zastosowań oraz procesu produkcji węgla aktywnego, w tym jego porowatości i procesów karbonizacji oraz aktywacji. Ponadto, szczególną uwagę poświęcono analizie prekursora materiałów węglowych, takich jak alkohol poli(furfurylowy), aramidy (Kevlar) oraz sadza pozyskana z pirolizy opon samochodowych, które zostały wykorzystane do syntez materiałów węglowych w badaniach eksperymentalnych.

Część doświadczalna pracy opisuje szczegółowe metody badawcze zastosowane do oceny właściwości uzyskanych materiałów, w tym skaningową mikroskopię elektronową (SEM), mikroskopię optyczną, spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem Roentgena (XPS), dyfrakcję rentgenowską (XRD), badania teksturalne (BET), badania termogravimetryczne (TGA) oraz spektrometrię mas (MS). W ramach tej części pracy przeprowadzono przygotowanie próbek z różnych serii: PO (z opon), AR (z aramidów), AF (z alkoholu poli(furfurylowego)) oraz badanie ich właściwości sorpcyjnych. Dodatkowo, zwrócono uwagę na zastosowanie węgla aktywnego AF_1000_60 jako nośnika katalizatora w reakcji pirolizy metanu do wodoru, co stanowi potencjalne rozwiązanie w kontekście produkcji wodoru bez emisji CO_2 .

Wyniki badań obejmują między innymi ocenę efektywności materiałów węglowych uzyskanych z różnych prekursorów, ich zdolności sorpcyjnych względem CO_2 , etenu oraz n-butanu oraz fizycznych limitów możliwości sorpcyjnych. Obliczenia te zostały przeprowadzone w różnych modelach sorpcji, takich jak kondensacja kapilarna czy adsorpcja na powierzchni grafenu. Zawarte w pracy wnioski końcowe wskazują na dużą efektywność uzyskanych materiałów, szczególnie w kontekście ich zastosowań w technologii wychwytu i magazynowania gazów, takich jak CO_2 , oraz w rozwoju technologii wodorowych. Opracowane metody aktywacji węgla oraz ich potencjał w recyklingu materiałów odpadowych stanowią ważny wkład w badania nad materiałami węglowymi i ich zastosowaniami w przemyśle.

2. Ocena pracy

Do oryginalnych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej należy zaliczyć opracowanie nowych metod wytwarzania materiałów węglowych z różnych prekursora polimerowych, takich

jak alkohol poli(furfurylowy), aramidy (Kevlar) oraz sadza pozyskana z pirolizy opon samochodowych. Autor pracy zaprezentował nowatorskie podejście do syntez tych materiałów oraz ich modyfikacji, szczególnie pod kątem poprawy ich zdolności sorpcyjnych względem gazów, takich jak CO₂, eten i n-butan. Szczególne znaczenie ma badanie wpływu zawartości heteroatomów, takich jak azot i tlen, na selektywność sorpcji, co może przyczynić się do rozwoju materiałów o wyższej efektywności w zastosowaniach przemysłowych.

Kolejnym istotnym osiągnięciem jest opracowanie metod aktywacji materiałów węglowych z odpadów gumowych, co ma duże znaczenie z perspektywy recyklingu oraz poszukiwania nowych zastosowań dla materiałów odpadowych. Ponadto, autor przeprowadził innowacyjne badania nad zastosowaniem węgla aktywnego jako nośnika katalizatora żelazowego w reakcji pirolizy metanu do wodoru, co stanowi potencjalną odpowiedź na wyzwania związane z produkcją wodoru w kontekście polityki energetycznej Unii Europejskiej.

Dodatkowo, praca wyróżnia się wszechstronnością zastosowanych metod badawczych, takich jak skaningowa mikroskopia elektronowa, spektroskopia fotoelektronów XPS, dyfrakcja rentgenowska czy badania teksturalne BET, co pozwoliło na szczegółową analizę uzyskanych materiałów węglowych. Przeprowadzenie obliczeń dotyczących fizycznych limitów sorpcyjnych węgla aktywnych względem wybranych gazów stanowi wartościowy wkład w zrozumienie mechanizmów sorpcji i wskazuje na potencjalne kierunki dalszych badań w tym zakresie.

Wnioski płynące z pracy dotyczą nowoczesnych materiałów węglowych, które wykazują potencjał w technologii sorpcji gazów, ochronie środowiska oraz w rozwoju technologii wodorowych. Opracowane materiały, uzyskane z prekursorów takich jak alkohol poli(furfurylowy), włókna aramidowe (Kevlar) oraz guma z opon samochodowych, charakteryzowały się różnym poziomem czystości i właściwościami sorpcyjnymi. Najwyższą pojemność sorpcyjną względem dwutlenku węgla wykazywał materiał z serii AF, a najlepsze właściwości selektywności gazów stwierdzono w przypadku materiałów z serii PO, które mogą być przydatne do eliminacji emisji węglowodorów. W pracy opracowano również metodę aktywacji fizycznej, która poprawiła parametry teksturalne materiałów, takie jak objętość porów i powierzchnia właściwa.

Najlepsze materiały o właściwościach sorpcyjnych stanowiły także dobry nośnik katalizatora do produkcji wodoru bez emisji CO₂. Dodatkowo, zaobserwowano preferencyjne tworzenie porów wzdłuż włókien aramidowych oraz wzrost parametrów strukturalnych podczas aktywacji, co potwierdza złożoność struktury materiałów węglowych i ich potencjał w różnych aplikacjach technologicznych.

Przeprowadzone badania pozwoliły na osiągnięcie wszystkich założonych celów pracy, wskazując na wartość tych materiałów w kontekście ochrony środowiska, technologii wodorowych oraz recyklingu odpadów

Analiza uzyskanych wyników badań oraz ich opracowanie świadczą o dobrym przygotowaniu Doktoranta do prowadzenia badań doświadczalnych. Recenzowana praca charakteryzuje się starannością wykonania oraz klarownym formułowaniem wniosków. Niemniej jednak, w odniesieniu do pracy warto zgłosić kilka pytań:

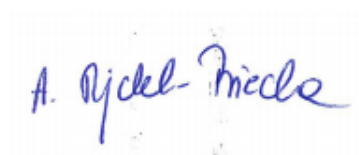
1. Jakie dodatkowe metody analityczne mogłyby zostać zastosowane w celu dokładniejszego określenia struktury porowatej węgla aktywnych i ich właściwości adsorpcyjnych?
2. Czy możliwe jest zoptymalizowanie parametrów aktywacji fizycznej w taki sposób, aby zwiększyć pojemność sorpcyjną materiałów z serii PO przy jednoczesnym ograniczeniu strat materiałowych związanych ze zgazowaniem węgla?
3. W jaki sposób proces aktywacji fizycznej wpływa na zmianę właściwości porowatych i powierzchniowych materiałów węglowych uzyskanych z włókien Kevlar?
4. Jak obecność minerałów w surowcach, takich jak włókna aramidowe (Kevlar) czy odpadowe opony samochodowe, wpływa na końcową jakość materiału węglowego? Czy można zminimalizować wpływ tych dodatków, aby uzyskać materiały o wyższej czystości?
5. Co konkretnie wpływa na selektywność materiałów węglowych w stosunku do CO₂ i etenu? Czy obecność tlenu w strukturze materiału ma kluczowe znaczenie, czy też inne czynniki, jak np. wielkość porów, mają większy wpływ na tę selektywność?
6. Jakie są korzyści i ograniczenia aktywacji fizycznej w porównaniu do aktywacji chemicznej (np. za pomocą KOH)? Czy aktywacja fizyczna może być stosowana w przemyśle na dużą skalę w sposób ekonomiczny i efektywny?

Powyższe uwagi zostały przedstawione w ramach obowiązków recenzenta i nie mają na celu podważenia pozytywnej oceny pracy doktorskiej. Warto podkreślić ogromny wkład pracy, jaki Doktorant włożył w realizację tej rozprawy. Moim zdaniem, praca ta stanowi oryginalne podejście do rozwiązania problemu naukowego i jednoznacznie potwierdza, że Doktorant posiada umiejętności niezbędne do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

3. Wniosek końcowy

Podsumowując niniejszą recenzję, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Marcina Kaliszewskiego pt. „Preparatyka i charakterystyka węgli aktywnych wytworzonych z polimerów” jest pracą o charakterze nowatorskim, która wnosi istotny wkład w rozwój tej dziedziny. Praca ta zawiera cenne wnioski oraz wartościowe informacje, które mogą znaleźć zastosowanie w praktyce. Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim, a także wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Autora. W związku z tym, wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Marcina Kaliszewskiego do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Gorzów Wielkopolski, dnia 18 marca 2025 r.

Handwritten signature in blue ink, reading "A. Ryckel-Miedle".