

dr hab. inż. Bogdan Ulejczyk
Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

Warszawa, 18.02.2025 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr. inż. Marcina Kaliszewskiego**

zatytułowanej:

„Preparatyka i charakterystyka węgla aktywnych wytworzonych z polimerów”

Promotor: **dr hab. inż. Rafał J. Wróbel, prof. ZUT**

Rozprawa doktorska **Pana mgr. inż. Marcina Kaliszewskiego** poświęcona została węglom aktywnych, ich wytwarzaniu, właściwościami i zastosowaniom. Doktorant sformułował kilka celów badawczych i, co bardzo istotne, uwzględnił w nich aspekt praktyczny badań. Uwzględnienie aspektu praktycznego badań jest ważne w dziedzinie nauk inżyniersko-technicznych, w których powinno się uwzględniać potrzeby otoczenia społeczno-gospodarczego. Doktorant wprost podał potencjalne zastosowania węgla aktywnego w sektorze paliwowym jako nośnika katalizatora do pirolizy metanu i adsorbentu do wychwytywania butanu, w sektorze rolno-spożywczym do wydzielania etylenu z gazów, w których przechowywane są owoce, w energetyce do wychwytu dwutlenku węgla. Zagadnienia te są aktualne i bardzo interesujące dla przedsiębiorstw krajowych oraz zagranicznych.

Rozprawa doktorska jest w formie monografii obejmującej ogółem 127 stron, 44 rysunki, 26 tabel i cytuje 183 pozycje literaturowe. Rozprawę rozpoczyna streszczenie w językach polskim i angielskim, następnie znajduje się spis treści, spis skrótów i oznaczeń, części referatowa i doświadczalna. Części referatowa i doświadczalna podzielone są na rozdziały i podrozdziały.

Część referatowa podzielona jest na 3 rozdziały. W pierwszym rozdziale, na 28 stronach, Doktorant przedstawia różne formy węgla i materiałów węglowych, ich zastosowania i metody wytwarzania. W drugim rozdziale, na 4 stronach, Doktorant przekonująco uzasadnia wybór tematyki badawczej i surowców do wytwarzania materiałów węglowych. W trzecim rozdziale Doktorant formułuje 8 celów badawczych.

W części doświadczalnej Doktorant przedstawia metody wytwarzania próbek badawczych i zastosowane techniki badawcze. Doktorant wytworzył trzy serie materiałów węglowych, wychodząc z trzech różnych surowców oraz jeden katalizator żelazowy. Metodyka wytwarzania każdej serii materiałów węglowych i katalizatora jest dobrze opisana. Oznaczenia poszczególnych próbek także są klarowne i dobrze zdefiniowane. Uwagę zwraca bogaty wachlarz użytych metod charakteryzacji karbonizatów, węgla aktywnych, katalizatora i materiałów odniesienia (WG-12, DTO), takich jak: SEM, EDS, XPS, XRD, BET, TGA, MS. Zastosowana metodyka badawcza w pełni umożliwia realizację prac eksperymentalnych niezbędnych do osiągnięcia przyjętych celów badawczych.

W pracach eksperymentalnych Doktorant określił, które węgle aktywne wykazywały najwyższą pojemność sorpcyjną etenu oraz dwutlenku węgla i powiązał ją z ich parametrami tekstualnymi. Ponadto dla wybranych próbek otrzymanych z pirolizy opon Doktorant wyznaczył pojemność sorpcyjną n-butanu, a jeden z węgla aktywnych wykorzystał jako nośnik katalizatora żelazowego do pirolizy metanu.

Poza pracą eksperymentalną Doktorant wykonał obliczenia modelowe dotyczące wpływu struktury węgla aktywnego na limit pojemności sorpcyjnej dwutlenku węgla.

Część doświadczalną pod względem merytorycznym oceniam bardzo wysoko. Uzyskane wyniki jednoznacznie wykazują, że otrzymane węgle aktywne mają bardzo dobre właściwości i mogą być stosowane jako adsorbenty lub nośniki katalizatora. Pan mgr inż. Marcin Kaliszewski z powodzeniem zrealizował cel swoich badań i uzyskał oryginalne wyniki, które w istotny sposób wzbogaciły wiedzę o materiałach węglowych. Wnioski końcowe są celnie sformułowane i wynikają z uzyskanych rezultatów badań eksperymentalnych oraz modelowania.

Dysertacja została jednak zredagowana niezbyt starannie i zawiera sporo błędów interpunkcyjnych, tzw. literówek oraz inne błędy, które nie powinny się znaleźć w rozprawie doktorskiej, a które z obowiązku recenzenta muszę wymienić.

- W pracy stosowane jest różne nazewnictwo, np. CO₂ nazywany jest dwutlenkiem węgla oraz ditlenkiem węgla, temperatura podawana jest w K oraz °C, aparat nazywany jest dyfraktometrem rentgenowskim oraz aparatem do dyfrakcji proszkowej, FWHM (zdefiniowane jest jako szerokość refleksu w połowie jego wysokości) nazywane jest szerokością połówkową oraz szerokością połowiczną. Korzystniejsze byłoby

stosowanie jednolitego nazewnictwa i jednostek. Również zamiast nazwy alkohol poli(furfurylowy) lepiej byłoby stosować nazwę poli(alkohol furfurylowy).

- Strona 13, przedostatni wiersz w podrozdziale 1.1.7. Brakuje słowa np. „uzyskania”
- Strona 16, Podrozdział 1.2.2. Innym parametrem, który prowadzi do zwiększenia pojemności sorpcyjnej jest modyfikacja chemiczna powierzchni węgla w taki sposób aby zwiększyć siłę oddziaływania pomiędzy „adsorbowaną” (nie „adsorbowana”) cząsteczką a powierzchnią węgla. Można tego dokonać wprowadzając heteroatomy w strukturę węgla „takie” (nie „takich”)jak azot.
- Strona 17. Innym odpadem, który może służyć do produkcji węgla aktywnych „występującym” (nie „występujących”) w znacznych ilościach na całym świecie są zużyte opony samochodowe.
- Strona 18. Podrozdział 1.2.4, trzeci wiersz. Powinno być mln zamiast mld.
- W Tabeli 1, w przedostatnim wierszu, należało zastosować polskie słowo „brak” zamiast angielskiego „no”.
- Strona 38. Jego czystość oraz pełna kontrola „nad procesem” (nie „na proces”) polimeryzacji zapewnia powtarzalność uzyskiwanych cech końcowego produktu.
- Rys. 11. Podpis rysunku stanowi nadmierne uproszczenie językowe, wszystkie bowiem detektory (także i SE) znajdują się wewnątrz komory mikroskopu (a przynajmniej zasadnicze ich części), a wskazane na zdjęciu elementy jako detektory SE są tylko ich zewnętrzną częścią.
- Strona 49. W dysertacji (nie „dysertacji”) zastosowano aparat wysokopróżniowy firmy SPECS do badań powierzchniowych w warunkach ultrawysokiej próżni.
- Strona 54. W zadaniu :W tym celu zastosowano model metoda NLDFT.” jeden z wyrazów jest niepotrzebny.
- Strona 56. Spektrometrii mas z dyskryminatorem kwadrupolowym (MS; QGA (Hiden Analytical) użyto w oznaczaniu stopnia przemiany metanu do wodoru na katalizatorze żelazowym z wykorzystaniem nośnika otrzymanego z ultraczystego węgla aktywnego otrzymanego z „alkoholu” poli(furfurylowego) (nie „alkoholi”).
- Strona 67. W wyniku aktywacji fizycznej węgla z serii „PO” (nie „SO”) obserwowany jest wzrost stężenia powierzchniowego węgla, cynku, wapnia oraz spadek tlenu, siarki oraz krzemu.
- Strona 70. Zastosowanie dostępnych komercyjnie polimerów jako prekursorów materiałów węglowych zapewnia „większą” (nie „większość ”) czystość oraz inne

zalety takie jak np. możliwość formowania pożądaných struktur np. mat wytworzonych z włókien.

- Rys. 24. Jest niedokładnie opisany. Powinna być jeszcze informacja, że dotyczy również próbki po aktywacji.
- Strona 72. W trzecim wierszu brakuje spójnika np. „i”. Wiersz 7: Najprawdopodobniej jest to spowodowane ubytkiem masy związanej z „gazyfikacją” (nie „gazyfikacja”) materiału węglowego.
- Strona 73. W wierszu 2 napisano, że na Rys. 26 przedstawiono izotermy adsorpcji/desorpcji dla karbonizatu oraz materiałów węglowych aktywowanych. Jednak na Rys. 26 nie ma danych dla karbonizatu.
- Strona 75. W czwartym wierszu pod Tab. 10 brakuje kropki po ok. W przedostatnim wierszu zamiast „rentgenowska” powinno być „rentgenowską”.
- Strona 84. Na Rys. 34 przedstawiono „dyfraktogramy” (nie „dyfraktogramów”) dla karbonizatu oraz węgla aktywowanych w temperaturze 1000°C w czasie od 0 do 240 minut otrzymanych z alkoholu poli(furfurylowego).
- Na Rysunku 33 błędnie oznaczono próbkę, zamiast AF_karb wpisano AF_carb.
- Na Rysunku 34 należało zastosować polską nazwę „jednostki umowne” zamiast „arb. unit”.
- Stronie 86, wiersz 5. Nie powinno być słów „oraz azotu”.
- Strona 112. Zamiast CH₄ powinno być C₂H₄.
- Spis literatury nie jest jednolicie sformatowany.
- Na stronie 91 dysertacji napisano, że największa pojemność sorpcyjną CO₂ w temperaturze 0°C osiągnęły materiały AF_1000_180 i AF_1000_240. Jednak w Tab. 22 i 24 nie ma danych dla materiału AF_1000_240. Natomiast z danych przedstawionych w Tab. 24 wynika, że największą pojemność sorpcyjną wykazują materiały AF_1000_120 i AF_1000_180.
- Dyfraktogramy przedstawione na rys. 34 wskazują na obecność refleksu pochodzącego od płaszczyzn (100) nałożonego jednak na znacznie silniejszy refleks (101). W związku z tym nasuwa się pytanie: w jaki sposób określono wartość FWHM dla płaszczyzny (100)?
- W rozprawie zabrakło informacji jak wyznaczono stosowaną do określenia średniej wielkości krystalitów poprawkę aparaturową uwzględniającą wpływ czynnika aparaturowego na poszerzenie refleksu.

- Ostatnim parametrem obecnym w Tab. 18 jest odległość międzypłaszczyznowa refleksu (002). Refleks nie powinien mieć odległości międzypłaszczyznowej, ponieważ nie ma płaszczyzn. Ten skrót myślowy, powinien zostać wyjaśniony.
- Na stronie 53 przy opisie postępowania z próbka użyto dla określenie warunków sformułowania „w próżni”. Jest to nieprecyzyjne i chciałbym się upewnić, że mierzono wartość ciśnienia i było ono jednakowe dla wszystkich pomiarów.
- Na stronie 54 napisano „Mikropory poniżej 1,2 nm wyznaczono metodą DFT na podstawie izoterm adsorpcji ditlenku węgla.” Sformułowanie jest niezrozumiałe. Powinno zostać określone co wyznaczono dla tych mikroporów.
- O pomiarach XRD napisano, wykonano je w zakresie 15-70° w skali 2θ z krokiem 0,05°. Natomiast nie podano w jakiej geometrii wykonano badania. Bragg- Brentano?
- W zależnościach 1-3 brakuje jednostek. Warto je uzupełnić.
- Czas aktywacji węgla aktywnych wynosił od 0 do 240 minut liczony od osiągnięcia zadanej temperatury. Jak aktywowano przez 0 minut? Przepłukiwano CO₂, ogrzewano do 1000°C i przebywano ogrzewanie w do razu po osiągnięciu 1000°C? Dane w Tab. 10 wskazują, że w próbce aktywnej 0 minut, występuje bardzo duża zmiana powierzchni i objętości porów w porównaniu do karbonizatu. Przetrzywanie dalsze w temperaturze 1000°C nie wywołuje już tak dużej zmiany w powierzchni właściwej i objętości porów. Czy nie warto było, dla próbek serii AR, spróbować obniżyć temperatury aktywacji w celu redukcji kosztów wytwarzania węgla aktywnego?
- W dysertacji wyjaśniono dlaczego karbonizację Kevlaru prowadzono w 700°C (Rys. 25), natomiast zabrakło rysunku przedstawiającego ubytek masy drugiego z polimerów w funkcji temperatury karbonizacji.
- Jaki będzie przewidywany koszt katalizatora pirolizy metanu do wodoru?

Zamieszczone powyżej uwagi krytyczne nie mają zasadniczego wpływu na moją pozytywną opinię o recenzowanej rozprawie doktorskiej. Część z wymienionych wyżej uwag ma charakter dyskusyjny, a inne mają na celu wskazanie Doktorantowi pewnych niedoskonałości, aby przed wysłaniem do redakcji przygotowywanych publikacji możliwe było dokonanie odpowiednich poprawek i uzupełnień.

Biorąc pod uwagę problem badawczy, postawiony cel badawczy, zastosowane metody i uzyskane wyniki, wyrażam przekonanie, że przedmiot rozprawy doktorskiej jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego w dyscyplinie „Inżynieria Chemiczna” w zakresie syntezy

węgla aktywnych do adsorpcji gazów i nowych katalizatorów pirolizy metanu. Podjęcie tematyki badawczej uważam za celowe i prawidłowo uzasadnione.

Doktorant wykazał się rozległą wiedzą teoretyczną w dyscyplinie „Inżynieria Chemiczna”, umiejętnościami praktycznymi w zakresie syntezy materiałów węglowych i bardzo dobrą znajomością metod pomiarowych zarówno w zakresie charakteryzacji materiałów, jak i przebiegających procesów chemicznych. Doktorant posiada umiejętność samodzielnego formułowania problemów naukowych i prowadzenia badań pozwalających je rozwiązywać. Doktorant jest pierwszym autorem artykułu naukowego opublikowanego w czasopiśmie naukowym, w którym upubliczniono część wyników przedstawianych w rozprawie doktorskiej. Podsumowując uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr. inż. Marcina Kaliszewskiego w pełni spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) i w związku z powyższym wnioskuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie Pana mgr. inż. Marcina Kaliszewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

