



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
PANA MGR INŻ. MICHAŁA ZGRZEBNICKIEGO
p.t. „SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA SORBENTÓW STOSOWANYCH
W REDUKCJI EMISJI ANTROPOGENICZNEGO CO₂”**

**przygotowanej pod kierunkiem naukowym Promotora, Pana dr. hab. Rafała
Wróbla, prof. uczelni**

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego jest pismo Pana Prof. .Rafała Rakoczego, Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 30 czerwca 2022 roku (WTiCh/A/92/2022)

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dyscyplinie inżynieria chemiczna doskonale wpisuje się w trendy jednej z najprężniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki - chemii środowiska. Metody usuwania antropogenicznego dwutlenku węgla stanowią nie lada wyzwanie dla chemików zajmujących się „zieloną chemią”, co zresztą niezwykle obrazowo przedstawił Doktorant już w Streszczeniu. Modyfikacje komercyjnego węgla aktywnego oraz zsyntezowanie nowych jego odmian stanowiły wyzwanie, którego to właśnie podjął się Kandydat do stopnia naukowego doktora. Dysertacja ta wydłuża listę znakomitych osiągnięć naukowych Mentora Doktoranta.

Praca napisana jest w układzie standardowym. Rozpoczynają ją Podziękowania, a następnie Spis treści, Streszczenie, *Abstract*, Część referatowa, Część doświadczalna zawierająca Cel pracy, opisująca Metody badawcze, Preparatykę adsorbentów, Przedstawienie wyników analiz oraz dyskusję, Wnioski, Spis rysunków, Spis tabel, Wykaz dorobku naukowego, a kończy ją Bibliografia. Brakuje mi w pracy Wykazu skrótowi i symboli.

Część literaturowa pracy składająca się z czterech rozdziałów (40 stron) wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu (114 pozycji). Na początku tej części pracy Doktorant opisał efekt cieplarniany, następnie metody ograniczenia emisji dwutlenku węgla, zamieścił charakterystykę węgli aktywnych oraz ich przegląd literaturowy i innych sorbentów CO₂. I tu mam uwagę, nie ma w pracy wyjaśnienia skrótu MOFs, otóż *metal-organic frameworks*, tłumacząc z języka angielskiego to po prostu „sieci metaliczno-organiczne”. Zauważyłam też, że parokrotnie Doktorant stosuje niewłaściwe słowo „charakteryzacja” zamiast



„charakterystyka” (zgodnie z definicją Słownika języka polskiego PWN – Charakteryzacja to: *nadawanie czyjejś twarzy i sylwetce zewnętrznych cech innej osoby; też: rezultat takich zabiegów*; lub: *akcesoria służące do zmiany czyjegoś wyglądu zewnętrznego*). Autor esejem literaturowym uzasadnił celowość swoich badań bazujących na modyfikacji węgla aktywnych oraz otrzymanie ich z polimeru bądź biomasy. Praca doktorska pomimo tych drobnych uwag napisana jest poprawnie językowo; jej strona edytorska jest bardzo staranna – tabele i wykresy są czytelne, a samą pracę czyta się z przyjemnością – Doktorant ma tzw. „lekkie pióro”.

Doktorant bardzo precyzyjnie przedstawił cel swojej dysertacji w paru zdaniach, które zawierają szerokie spektrum badań opisanych na 62 stronach.

W części doświadczalnej pracy Autor opisał szczegółowo metody badawcze: wykorzystujące promieniowanie rentgenowskie (XRD, XPS), sorpcyjne (wolumetryczne, sorpcję azotu w 77K i sorpcję dwutlenku węgla w 273K), termogravimetrię i skaningową mikroskopię elektronową z mikroanalizą rentgenowską. Należy szczególnie pochwalić samodzielne wykonywanie pomiarów na tej skomplikowanej aparaturze przez Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego.

Autor zaprezentował w rozdziale 6 warunki prowadzonych eksperymentów. Część wyników opisanych w pracy doktorskiej już opublikowano w bardzo dobrych czasopismach, w których ich jakość i oryginalność była skrupulatnie oceniana przez zewnętrznych recenzentów i kolegium redakcyjne. Z tego powodu uważam, że ponowne opisywanie i ponowna ocena jakości tych danych jest zbędna.

Modyfikację komercyjnego węgla aktywnego Doktorant przeprowadził według preparatyki opracowanej przez siebie i opisaną w publikacji, która ukazała się w *Chemical Engineering Journal* (2017). Komercyjny węgiel aktywny ORGANOSORB 10CO poddał On działaniu kwasu chlorowodorowego celem usunięcia związków potasu. Zamieścił też fotografię przedstawiającą wyniki analizy za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla materiału 1-wyjściowego. Ponadto otrzymał 9 nowych sorbentów w wyniku wtórnej aktywacji chemicznej z KOH, co opisał w publikacji w *Polish Journal of Chemical Technology*.

Wysoką jakość zadań badawczych opisanych w podrozdziale 7.2 docenili recenzenci czasopisma *Chemical Engineering Journal* (2021), co jest godne pochwały dla Doktoranta, oczywiście nie zapominając o wiodącej roli Promotora. Ta część pracy dotyczyła syntezy węgla aktywnych dotowanych azotem. Jako materiał wyjściowy zastosowano alkohol furfurylowy, do jego polimeryzacji kwas maleinowy, natomiast źródłem azotu był mocznik. Aktywację fizyczną karbonizatu alkoholu polifurfurylowego przeprowadzono w temperaturze 1273 K pod wpływem CO₂ w różnym czasie i otrzymano 5 nowych materiałów, których zaletą jest ich wysoka czystość, ponadto objętości porów może być regulowana poprzez fizyczną aktywację dwutlenkiem węgla. Wykazano, że obecność atomów azotu i tlenowych grup funkcyjnych jest korzystna dla sorpcji CO₂.

Opisane w punkcie 7.2.2 wyniki badań nad syntezą i charakterystyką węgla aktywnego pochodzącego z biomasy opublikowano częściowo w czasopiśmie *Molecules*. Doktorant wykorzystał jako materiał wyjściowy karbonizat drewna bukowego otrzymany w temperaturze 773 K pod wpływem spalin z palnika gazowego, a otrzymany węgiel aktywowano fizycznie przy użyciu ditlenku węgla w temperaturze 1273 K.. Zaletą drewna bukowego jest jego tania, dostępność oraz brak szkodliwych substancji. Otrzymano łącznie 12 nowych materiałów o różnej strukturze porowatej poprzez kontrolowanie czasu trwania procesu aktywacji fizycznej biomasy. Przygotowane materiały scharakteryzowano pod względem parametrów teksturalnych (sorpcja N₂ w 77 K), właściwości strukturalnych (XRD) oraz sorpcyjnych (CO₂, N₂). W wyniku najkrótszego czasu aktywacji uzyskano strukturę głównie mikroporowatą, która zapewniała wysoką sorpcję CO₂. Z kolei w wyniku aktywacji chemicznej z wykorzystaniem KOH otrzymano 6 nowych materiałów.

W rozdziale 7.3 Autor próbując powiązać parametry strukturalne ze zdolnością sorpcyjną materiału opracował metodę korelacji kumulatywnej. Potwierdził On, że najistotniejszy wpływ na adsorpcję dwutlenku węgla mają pory o średnicy 0,8 nm w temperaturze 273 K oraz 0,7 nm w temperaturze 303 K.

W rozdziale 7.4 Doktorant wykazał korelację pomiędzy wynikami analizy dyfraktometrycznej (XRD) i wolumetrycznej adsorpcji azotu w 77 K. Ustalił, że wartość powierzchni właściwej jest odwrotnie proporcjonalna do wysokości refleksu.



Przedostatni rozdział opisuje Wykaz dorobku naukowego Doktoranta. I tu uważam za nadinterpretację dołączenie do listy publikacji powiązanych z tematyką doktoratu trzech prac ogłoszonych w *Journal of Nanomaterials*, *Molecules* i *Polish Journal of Chemical Technology*. Niewątpliwie powiększają one dorobek naukowy, ale nie mają związku z przedstawioną mi do oceny pracą doktorską.

We Wnioskach Autor wykazał największe osiągnięcia dysertacji, a ich liczba jest znacząca, bo aż 15.

Pracę kończy Bibliografia składająca się ze 139 pozycji literaturowych.

Stwierdzam, że cel postawiony przez Pana mgr. inż. Michała Zgrzebnickiego został w pełni osiągnięty, a sukces ten bazuje na Jego ciężkiej pracy. Ważnym elementem rozprawy jest wysoki poziom interpretacji uzyskanych wyników pozwalający na przedstawienie dobrze ugruntowanych i istotnych wniosków. Mój zachwyt nad osiągnięciami właściwie nie powinien być dla mnie zaskoczeniem, gdyż jest wymiernym efektem fuzji będącej połączeniem żywiołowości badawczej Doktoranta z umiejętnością przekazywania wiedzy Promotora.

W podsumowaniu recenzji chciałabym podkreślić, że odzwierciedleniem efektywności sformułowanych zadań są cztery publikacje zawierające wyniki badań z pracy doktorskiej ogłoszone w periodykach naukowych o cyrkulacji międzynarodowej. Największym sukcesem bezsprzecznie jest publikacja uzyskanych wyników w jednym z najbardziej prestiżowych czasopism w inżynierii chemicznej – *Chemical Engineering Journal* w 2021 roku. Baza SCOPUS podaje, że Pan mgr inż. Michał Zgrzebnicki jest współautorem szesnastu publikacji z listy filadelfijskiej o łącznym IF=77 z 96 niezależnymi cytowaniami i indeksie Hirscha=6, są to imponujące dane scjentometryczne jak dla Kandydata do stopnia naukowego doktora. Zastosowany warsztat badawczy i sposób przedstawienia wyników dowodzi dużej biegłości doświadczalnej i znajomości nowoczesnej inżynierii chemicznej, chemii materiałowej, fizycznej i środowiska. Doktorant dwukrotnie miał wystąpienia ustne na konferencjach międzynarodowych i dwukrotnie na krajowych, prezentował swoje wyniki w formie posterów sześciokrotnie, ponadto był wykonawcą w dwóch projektach badawczych.

Dziękuję Wysokiemu Senatowi Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie za zaszczyt bycia recenzentem omawianej pracy.



Przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim w art.13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882), wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę bardzo pozytywną ocenę zamieszczoną powyżej, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie, gdyż praca doktorska Pana mgr inż. Michała Zgrzebnickiego wzbogaca w znaczny sposób „bibliotekę” węgla aktywnych stanowiących nowe zrównoważone podejście do chemii środowiska, co jest kluczową kwestią w nowoczesnych technologiach.

Patroniak

Poznań, 2022.08.22