



**WYDZIAŁ
CHEMII**

Uniwersytet Łódzki

Łódź, dnia 21.08.2024 r.

prof. dr hab. Jarosław Grobelny
Kierownik Katedry Technologii i Chemii Materiałów
Wydział Chemii

Recenzja pracy doktorskiej
mgra inż. Piotra Aleksandra Staciwy:
**„Otrzymywanie, modyfikacja i charakteryzowanie sfer węglowych do
zastosowania w procesach adsorpcyjnych”**

Promotor: prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz

Promotor pomocniczy: dr inż. Daniel Sibera

Wybór tematyki pracy

Tematyka pracy doktorskiej Pana mgra inż. Piotra Aleksandra Staciwy pt. „Otrzymywanie, modyfikacja i charakteryzowanie sfer węglowych do zastosowania w procesach adsorpcyjnych” zgodna jest z najnowszymi trendami we współczesnej inżynierii chemicznej, w szczególności ukierunkowanej na chemię materiałową oraz charakterystykę, badanie właściwości i zastosowanie nowoczesnych materiałów w procesach adsorpcyjnych związanych z ochroną środowiska naturalnego.

W ciągu ostatniego półwiecza stężenie dwutlenku węgla w atmosferze Ziemi gwałtownie wzrasta. Jest to spowodowane powszechnym wykorzystaniem paliw kopalnych jako głównego źródła energii. Prognozy modelowania wykazały, że ten trend będzie nadal rósł, a redukcja emisji CO₂ jest trudnym zadaniem dla wielu interesariuszy, w tym instytucji badawczych. Redukcja emisji dwutlenku węgla zakłada wychwytywanie tego gazu zanim dostanie się on do atmosfery. Istnieje szereg metod pozwalających na wychwytywanie, wykorzystanie lub magazynowanie CO₂. W ten właśnie nurt badawczy wpisuje się przedstawiona do oceny rozprawa doktorska ukierunkowana na wytwarzanie materiałów węglowych w postaci porowatych mikrosfer, ich modyfikacja i charakterystyka w celu



otrzymania efektywnych adsorbentów dwutlenku węgla. Tematyka rozprawy jednocześnie jest ściśle związana z wieloletnimi pracami eksperymentalnymi zespołu, w którym wykonywana była praca doktorska, co potwierdzone zostało licznymi sukcesami na arenie krajowej i międzynarodowej.

Teza, cel i zakres rozprawy

Autor postawił następującą tezę pracy:

zastosowanie metody syntezy żywicy rezorcynolowo-formaldehidowej w procesie jednoetapowej reakcji Stobera pozwala na otrzymanie wysokowydajnych węglowych adsorbentów CO₂, a także umożliwia przeprowadzenie w szerokim zakresie modyfikacji otrzymywanych materiałów.

Celem niniejszej pracy jest natomiast ulepszenie metody otrzymywania wydajnych adsorbentów CO₂ z wykorzystaniem metody *one-pot* poprzez:

- określenie optymalnego stężenia aktywatora,
- określenie optymalnej temperatury aktywacji chemicznej,
- porównanie obróbki cieplnej w konwencjonalnym autoklawie i w reaktorze mikrofalowym,
- modyfikacja materiału węglowego za pomocą: etylenodiaminy, TiO₂, ZnO.

Zakres pracy obejmował:

- określenie optymalnej ilości szczawianu potasu do procesu aktywacji,
- określenie optymalnej temperatury aktywacji,
- zbadanie wpływu aktywacji i modyfikacji EDA na adsorpcję CO₂,
- porównanie zastosowania konwencjonalnego autoklawu i reaktora mikrofalowego,
- otrzymanie efektywnego adsorbenta węglowego wzbogaconego w fotokatalizatory: ZnO lub TiO₂.

Teza i cele zostały jasno i klarownie sformułowane, cele były konsekwentnie realizowane podczas wykonywania pracy. Zaskakującym jest dla mnie natomiast umieszczenie w rozdziale 4 opisu syntezy materiałów węglowych.

Strona edytorska rozprawy

Rozprawę doktorską stanowi cykl sześciu monotematycznych publikacji zamieszczonych w czasopismach naukowych z bazy Journal Citation Reports JCR oraz 153 stronicowy opis (wraz z kopią publikacji) zawierający m.in. oświadczenia współautorów publikacji. Cykl stanowiły następujące publikacje:

1. **P. Staciwa**, U. Narkiewicz, D. Sibera, D. Moszyński, R.J. Wróbel, R.D. Cormia, *Carbon Spheres as CO₂ Sorbents*, *Appl. Sci.* 9(2019) 3349–3369, doi:

Katedra Technologii i Chemii Materiałów
Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź, tel., fax. (+48) (42) 635-58-32,
www.chemia.uni.lodz.pl/ktchm/



10.3390/app9163349.

Lista MNiSW czasopism punktowanych – 100 pkt.

Impact Factor – 2,474 (2019)

Cytowania (2024) – 25

2. A. W. Morawski, **P. Staciwa**, D. Sibera, D. Moszyński, M. Zgrzebnicki, U. Narkiewicz,

Nanocomposite Titania–Carbon Spheres as CO₂ and CH₄ Sorbents,

ACS Omega, 5(2020) 1966–1973, doi: 10.1021/acsomega.9b03806

Lista MNiSW czasopism punktowanych – 70 pkt.

Impact Factor – 3,512 (2020)

Cytowania (2024) -6

3. I. Pelech, D. Sibera, **P. Staciwa**, U. Narkiewicz, R. Cormia,

Pressureless and Low-Pressure Synthesis of Microporous Carbon Spheres Applied to CO₂ Adsorption,
Molecules, 25(2020) 5328, doi: 10.3390/molecules25225328.

Lista MNiSW czasopism punktowanych – 140 pkt.

Impact Factor – 4,411 (2020)

Cytowania (2024) -11

4. **P. Staciwa**, D. Sibera, I. Pelech, U. Narkiewicz, W. Łojkowski, S. Dąbrowska, R. Cormia,

Effect of microwave assisted solvothermal process parameters on carbon dioxide adsorption properties of microporous carbon materials,

Microporous Mesoporous Mater., 314(2021) 110829, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110829

Lista MNiSW czasopism punktowanych – 100 pkt.

Impact Factor – 5,53 (2021)

Cytowania (2024) -8

5. I. Pelech, D. Sibera, **P. Staciwa**, E. Kusiak-Nejman, J. Kapica-Kozar, A. Wanag, U. Narkiewicz, A. W. Morawski,

ZnO/carbon spheres with excellent regenerability for post-combustion CO₂ capture,
Materials (Basel), 14 (2021) 6478, doi:10.3390/ma14216478.

Lista MNiSW czasopism punktowanych – 140 pkt.

Impact Factor – 3,748 (2021)

Cytowania (2024) -10

6. I. Pelech, **P. Staciwa**, D. Sibera, E. Kusiak-Nejman, A. W. Morawski, J. Kapica-Kozar, U. Narkiewicz,
The Effect of the Modification of Carbon Spheres with ZnCl₂ on the Adsorption Properties towards CO₂,

Molecules, 27(2022) 1387, doi:

10.3390/molecules27041387.

Lista MNiSW czasopism punktowanych – 140 pkt.

Impact Factor – 4,6 (2022)

Cytowania (2024) – 8

Publikacje stanowiące główny trzon rozprawy uzupełniają opis przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników, w tym tych jeszcze nie opublikowanych. Całość opisu zawarta została na 44 stronach maszynopisu formatu A4 i odnosi się do 113 pozycji literaturowych, których spis zamieszczony został na stronach 36-44. Treść rozprawy podzielona została na dziewięć głównych rozdziałów, z czego pierwszy to wstęp, drugi dotyczy węgla aktywnego, w trzecim Autor opisuje sfery węglowe. Te trzy



rozdziały stanowią część teoretyczną, po której zaprezentowana została teza i zakres pracy (rozdział 4). W rozdziale piątym zatytułowanym „Komentarz do uzyskanych wyników”, Autor skrótowo omawia wszystkie opublikowane prace stanowiące podstawę rozprawy. Rozdział szósty dotyczy badań selektywności adsorpcji dwutlenku węgla względem innych gazów, głównie azotu. W rozdziale siódmym Autor zaprezentował wyniki testów cyklicznej adsorpcji/desorpcji dwutlenku węgla, a w rozdziale ósmym wpływ porowatości na adsorpcję. Całość prac podsumowana została w rozdziale 9. Praca uzupełniona jest również streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz wykazem dorobku naukowego Doktoranta. Rozprawa przygotowana jest w sposób przejrzysty, staranny i estetyczny. Błędy stylistyczne czy literowe są niezwykle rzadkie, co zdecydowanie wyróżnia ją na tle innych rozpraw doktorskich. Z obowiązku recenzenta przedstawiam wybrane – błąd w reakcji nr 5 na stronie 18, na stronie 24 zamiast *załącznik 3* powinno być *załącznik 4*.

Strona merytoryczna rozprawy

W części teoretycznej (rozdział 1) Autor wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z tematyką rozprawy doktorskiej, rozpoczynając od zagadnień mających w sposób jasny i przekonujący uzasadnić potrzebę realizacji podjętej tematyki badawczej. W rozdziale drugim krótko opisuje węgiel aktywny oraz jego zastosowanie jako absorbentu dwutlenku węgla, przedstawiony zostaje również proces aktywacji węgla. W rozdziale trzecim wprowadzone zostaje pojęcie sfer węglowych oraz mechanizm ich powstawania w procesie polikondensacji żywicy rezorcynolowo-formaldehidowej. Zasadnicza część rozprawy doktorskiej zawierająca wyniki badań eksperymentalnych oraz odniesienie do publikacji stanowiących jej podstawę rozpoczyna się od rozdziału 5. W pierwszym artykule pt. *Carbon Spheres as CO₂ Sorbents* opisane zostały mikroporowate kulki węglowe przygotowane przy użyciu metody solwotermalnej wspomaganą mikrofalami. Aby poprawić właściwości adsorpcji dwutlenku węgla, zastosowano szczawian potasu i etylenodiaminę (EDA), a także zbadano wpływ temperatury karbonizacji na właściwości adsorpcji - streszenie tych wyników Autor umieścił w podrozdziałach od 5.1 do 5.3. Kolejny podrozdział (5.4) dotyczy porównania zastosowania konwencjonalnego autoklawu i reaktora mikrofalowego na właściwości fizykochemiczne i adsorpcyjne przygotowanych sfer węglowych. Szczegóły tych badań opisane zostały w pracach *Low-Pressure Synthesis of Microporous Carbon Spheres Applied to CO₂ Adsorption* oraz *Effect of microwave assisted solvothermal process parameters on carbon dioxide adsorption properties of microporous carbon materials*. Kolejna część, opisana w podrozdziale 5.5 poświęcona została modyfikacji materiałów węglowych związkami o właściwościach fotokatalitycznych TiO₂ oraz ZnO, mającymi potencjalne zastosowanie w fotokatalitycznej redukcji CO₂, szczegóły tych badań zamieszczone zostały w pracach: *Nanocomposite Titania–Carbon Spheres as CO₂ and CH₄ Sorbents, ZnO/carbon spheres with excellent*



regenerability for post-combustion CO₂ capture oraz *The Effect of the Modification of Carbon Spheres with ZnCl₂ on the Adsorption Properties towards CO₂*. W rozdziale szóstym, Autor przedstawił badania dotyczące selektywności adsorpcji CO₂ w stosunku do innych gazów, w szczególności do azotu. Najwyższym współczynnikiem selektywności wykazała się próbka aktywowana i modyfikowana azotanem cynku. W rozdziale 7 przedstawione zostały wyniki stabilności w procesie cyklicznej adsorpcji/desorpcji CO₂, jako czynnika istotnego dla kosztów eksploatacji adsorbentów węglowych. Ostatni, 8 rozdział zawierający wyniki prac eksperymentalnych dotyczy badania zawartości porów na efektywną adsorpcję CO₂. Całość przeprowadzonych prac oraz uzyskanych wyników została podsumowana w rozdziale 9. Z podsumowania tego jednoznacznie wynika, że wszystkie zakładane cele zostały zrealizowane, metody eksperymentalne odpowiednio dobrane, a uzyskane wyniki poprawnie zinterpretowane. Na duże uznanie z mojej strony zasługuje obszerność pracy pod względem ilości przebadanych próbek oraz zastosowanych technik badawczych.

Moje pytania do dyskusji podczas publicznej obrony związane są z następującymi kwestiami:

- Jaka była wielkość krystalitów TiO₂, skoro zostało powiedziane, że jest to anataz? Jakie jest rozmieszczenie tych krystalitów?
- W jaki sposób zbadana została wielkość porów? Skąd wiadomo, że adsorpcja zachodziła w porach do 0,7 nm (rozdział 8)?
- Ile cykli adsorpcji/desorpcji powinna wytrzymać próbka w realnych zastosowaniach? Czy cykl 10-krotny jest wystarczający?

Ocena końcowa

Praca doktorska Pana mgr inż. Piotra Aleksandra Staciwy pt. *„Otrzymywanie, modyfikacja i charakteryzowanie sfer węglowych do zastosowania w procesach adsorpcyjnych”* wzbogaca wiedzę na temat badania materiałów węglowych do procesów adsorpcyjnych. Dane eksperymentalne zawarte w niniejszej rozprawie wpisują się w nurt badań podstawowych, stawiających sobie za cel poszerzenie dotychczasowej wiedzy na temat ograniczenia negatywnego wpływu dwutlenku węgla na środowisko naturalne.

Wyniki prac zostały opublikowane w postaci sześciu artykułów o zasięgu międzynarodowym, z czego w dwóch Doktorant jest pierwszym autorem. Doktorant jest łącznie współautorem 21 publikacji, 15 doniesień konferencyjnych oraz 3 patentów. Biorąc powyższe pod uwagę, wyrażam opinię, że praca mgr inż. Piotra Aleksandra Staciwy pt. *„Otrzymywanie, modyfikacja i charakteryzowanie sfer węglowych do zastosowania w procesach adsorpcyjnych”* odpowiada



warunkom określonym w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

Na tej podstawie, stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie pracy doktorskiej mgra inż. Piotra Aleksandra Staciwy do jej publicznej obrony.

Jednocześnie, z uwagi na bogaty dorobek naukowy oraz rozprawę doktorską o wysokich walorach merytorycznych, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra inż. Piotra Aleksandra Staciwy.

Jarosław Grobelny

