

**Recenzja**  
**rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Piotra KUBICY**  
**pt.: „Badania wpływu cząstek materiałów porowatych na transport gazów w**  
**membranach heterogenicznych”, wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Aleksandry**  
**Wolińskiej-Grabczyk, prof.nadzw.PAN i przedstawionej Radzie Wydziału**  
**Chemicznego Politechniki Śląskiej**

Podstawą formalną opracowania jest pismo, Pana Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, Prof. dr hab. inż. Andrzeja Jarzębskiego, z dnia 20 lipca 2016 r., o powołaniu mnie na recenzenta w przewodzie doktorskim Pana mgr Piotra Kubicy.

W wielu procesach przemysłowych separacja mieszanin gazów jest realizowana za pomocą technologii membranowych. Do rozdzielania gazów stosuje się membrany o różnej strukturze, co wpływa na mechanizm rozdziału mieszaniny. Najczęściej membrany są wykonane z polimerów ze względu na odpowiednie właściwości separacyjne i wytrzymałość mechaniczną tych materiałów. Jednakże materiały polimerowe nie zawsze pozwalają na osiągnięcie odpowiedniej wydajności procesu separacji. Jednym z rozwiązań badanych ostatnio bardzo intensywnie są membrany heterogeniczne, zawierające cząstki mikro- i mezoporowate wypełniaczy o żądanej strukturze.

Główne zastosowania separacji gazów dotyczą wydzielania CO<sub>2</sub> z mieszanin, usuwania lotnych związków organicznych z wody oraz separację mieszanin azeotropowych lub bliskowrzących. Stosowane metody badawcze obejmują wyznaczenie współczynników permeacji i dyfuzji oraz badanie kinetyki sorpcji par i cieczy a także pełną charakterystykę struktury i właściwości fizycznych materiału. W przypadku membran porowatych mechanizm rozdziału opisuje dyfuzja Knudsenowa. W membranach ultramikroporowatych rozdzielanie zachodzi na podstawie różnicy dyfuzji cząsteczek o różnej wielkości i efektów adsorpcyjnych. W przypadku membran nieporowatych o przebiegu transportu masy i separacji decyduje mechanizm rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny z wykorzystaniem różnych potencjałów rozpuszczalności i dyfuzji.

Przedmiotem badań Autora opisanych w niniejszej pracy były dwuskładnikowe membrany heterogeniczne złożone z matrycy polimerowej i rozproszonych w niej cząstek materiałów

porowatych. Matryce badanych membran stanowiły polimery szkliste oraz elastyczne o różnej przepuszczalności. W roli wypełniacza zastosowano mikroporowate zeolity oraz materiały metaloorganiczne.

Biorąc pod uwagę wagę stosowania membran w separacji mieszanin gazowych uważam, że trafność wyboru problemu badawczego podjętego w rozprawie jest najbardziej właściwa. Uważam również, że tematyka badawcza jest oryginalna i ważna zarówno dla badań podstawowych w zakresie poszerzenia wiedzy na temat transportu gazów przez membrany heterogeniczne jak również zagadnień praktycznych dotyczących zastosowania tych membran w separacji gazów.

Rozprawa doktorska Pana mgr Piotra Kubicy pt. „Badania wpływu cząstek materiałów porowatych na transport gazów w membranach heterogenicznych” zawiera 139 stron maszynopisu i składa się z 7. głównych rozdziałów podzielonych na podrozdziały. Ponadto w pracy Autor umieścił, streszczenie i abstrakt, spis treści, listę stosowanych symboli i skrótów, spis rysunków i tabel, spis literatury i swój dorobek naukowy. **Można, zatem stwierdzić, że układ pracy, tj. kolejność rozdziałów, proporcje między poszczególnymi rozdziałami, kompletność tez, obecność założeń metodologicznych pracy w tym metod, technik i narzędzi badawczych itp., jest prawidłowy i zgodny z przyjętymi zasadami redagowania i wykonywania rozpraw doktorskich.**

**Przegląd literatury** obejmuje 3 rozdziały, w których Autor przedstawił możliwości zastosowania separacji gazów w przemyśle, z uwzględnieniem stosowanych membran, następnie omówił podstawy transportu gazów w materiałach membranowych zarówno w nieporowatych jak porowatych, w tym heterogenicznych i w końcu przedstawił przegląd literatury dotyczący membran heterogenicznych zawierających wypełniacze stosowane w pracy doktorskiej, czyli zeolitów i materiałów metaloorganicznych. Na uwagę zasługuje ciekawe przedstawienie możliwości zastosowania nowych materiałów w wytwarzaniu membran do separacji gazów. **Moim zdaniem w rozprawie przeprowadzono w sposób właściwy analizę literatury światowej i stanu wiedzy na temat zagadnień istotnych z punktu widzenia pracy doktorskiej, co świadczy o dostatecznej wiedzy Autora w zakresie dotyczącym pracy doktorskiej.** Taka analiza piśmiennictwa pozwoliła na właściwe postawienie tezy swojej pracy oraz prawidłowe ustawienie jej zakresu, a wnioski z przeglądu źródeł literaturowych sformułowano w sposób jasny i przekonujący

Drobne uwagi mam przede wszystkim do pewnych sformułowań, a mianowicie:

1. Moim zdaniem brakuje krótkiego posumowania części literaturowej, które by informowało czytelników jakie zagadnienia z zakresu zainteresowania doktoranta wymagają dalszych badań.
2. „Molekuły” lepiej cząsteczki.
3. Stosowanie niektórych nielegalnych jednostek parametrów, np. angstrom, mmHg.
4. Str. 9: sformułowanie „...można obliczyć jako sumę udziałów czystych składników **po ich ułamku** objętościowym.”, moim zdaniem nie jest szczęśliwe.
5. Str 10: sformułowanie „time-lagu”.
6. Str 11: sformułowanie „mikrokaweny” może nie zostać zrozumiałe przez czytelnika, mogło więc zostać wyjaśnione.
7. „metal-organic framework” . Czy brak jest odpowiednika polskiego?

Biorąc pod uwagę analizę literatury przedmiotowej dotyczącej transportu gazów w materiałach porowatych oraz preparowania membran heterogenicznych, Autor sformułował cel pracy doktorskiej, polegający na „poznaniu zależności pomiędzy właściwościami fazy ciągłej i rozproszonej a własności transportowymi wytworzonej z nich membrany. Dla udowodnienia tej tezy Autor przeprowadził badania nad syntezowaniem materiałów porowatych służących jako wypełniacze do membran heterogenicznych, wytwarzania z nich membran oraz badania ich morfologii i transportu gazów. **Tak postawiona teza rozprawy doktorskiej, sformułowanie celu i zakresu badań eksperymentalnych jest poprawna i kompletna** oraz dostatecznie jasno została sformułowana przez Autora. **Zagadnienia te są nowością i mieszczą się w aktualnym nurcie problemów wymagających rozwiązania w separacji gazów za pomocą membran.** Charakter rozprawy jest przede wszystkim poznawczy ale ma również walory aplikacyjne.

Rozdział 5 rozprawy pt.; „Część eksperymentalna” został poświęcony opisowi stosowanych materiałów i metodyce wytwarzania membran polimerowych i heterogenicznych i pomiarów ich właściwości transportowych oraz metodyce charakteryzowania struktury i własności fizykochemicznych stosowanych materiałów. W ramach tych informacji scharakteryzowano stanowisko do badań transportu gazów przez wytworzone membrany, dokładną metodykę ich preparowania oraz sposoby charakteryzowania membran nowoczesnymi sposobami instrumentalnymi.

**Można zatem stwierdzić, że metodologia badań oraz przyjęte i zastosowane metody badawcze mieszczą się w aktualnym nurcie badań nad wytwarzaniem i charakteryzowaniem membran, a szczególnie do separacji gazów.**

**Uwaga** dotyczy sedymentacji materiału porowatego w roztworze membrano-twórczym. Rzeczywiście na rys. 5.2A widać wyraźnie, że wypełniacz sedymentuje. Natomiast przy zwiększeniu stężenia z 10% do 17% zjawisko sedymentacji nie jest obserwowane. Dlaczego? Autor powinien to wyjaśnić. Czy błąd nie tkwi w procedurze przygotowania roztworu do wylewania membran? Jeżeli po mieszaniu przez 3 godziny mieszaniny rozpuszczalnika, polimeru i wypełniacza, roztwór odstawiano na kilka minut, a potem wylewano membranę to proces wylewania miał chyba miejsce z roztworu, w którym sedymentacja już się rozpoczęła.

Najważniejszy w pracy jest rozdział 6. „Wyniki i dyskusja”. Autor przedstawił w nim badania zależności pomiędzy właściwościami wypełniacza i matrycy polimerowej a właściwościami transportowymi membran. W roli wypełniacza stosowano cztery różne materiały mikroporowate należące do dwóch grup: zeolitów (13X i MFI) oraz związki metaloorganiczne (tereftalan miedzi i benzimidazolan cynku). Badane materiały różniły się między sobą charakterystyką fizykochemiczną, w tym: objętością porów i powierzchnią właściwą, graniczną średnicą porów, hydrofilowością powierzchni oraz rozmiarami i kształtem, oprócz stosowanych polimerów stosowanych. Jako matryce membran heterogenicznych kompozytowych stosowano materiały polimerowe, szkliste oraz elastyczne, o różnej przepuszczalności względem gazów, różnej selektywności  $O_2/N_2$  oraz zbliżonej selektywności  $CO_2/N_2$ . Właściwości transportowe analizowano w odniesieniu do ułamkowej objętości swobodnej, ruchliwości segmentów makromolekularnych oraz zawartości polarnych ugrupowań zwiększających rozpuszczalność  $CO_2$  w materiale. Badania te i uzyskane wyniki pozwoliły Autorowi na potwierdzenie tez postawionych w pracy.

Autor oddzielnie dla każdych membran zawierających ten sam wypełniacz przedstawił charakterystykę wypełniacza, charakterystykę membran i własności transportowe gazów. Każdy z tych rozdziałów kończy się podsumowaniem, co pozwala na porównanie przydatności każdej z membran do separacji gazów.

Przeprowadzone badania pozwoliły otrzymać następujących uogólnień:

- Dla membran z polimerów szklistych wprowadzenie wypełniacza powoduje zmiany przepuszczalności i selektywności membran. Kierunek i wielkość zmian obu parametrów zależy od rodzaju wypełniacza, przy czym zmiany przepuszczalności są znacznie większe od zmian selektywności. Na ogół wypełniacze o dużej porowatości (MFI, CuTPA) powodowały znaczny przyrost permeacji, a wypełniacze o niskiej porowatości powodowały obniżenie tego parametru. Od tej reguły odbiegał zeolit 13X.

- Głównym czynnikiem decydującym o przepuszczalności membran o szklistej matrycy jest wkład każdego z jej składników, fazy ciągłej i rozproszonej, do objętości swobodnej, natomiast dodatkowe objętości związane z efektami na granicy faz nie mają istotnego wpływu na właściwości membrany.
- Wpływ wypełniaczy na przepuszczalność membran o matrycy elastycznej jest odwrotny do efektów obserwowanych dla membran o matrycy szklistej. Wprowadzenie każdego z wypełniaczy skutkowało obniżeniem przepuszczalności. Ostatni rozdział pracy dotyczy wniosków wynikających z przeprowadzonych eksperymentów.

Wnioski wyciągnięte z pracy należy uznać zasadniczo za słuszne, chociaż częściowo są one oczywiste.

**Szkoda, że Autor we nie przedstawił analizy statystycznej otrzymanych zależności, co uwiarygodniłoby w sposób właściwy otrzymane wyniki i zależności.**

Za najważniejsze osiągnięcia praktyczne przeprowadzonych badań można uznać opracowanie metodyki wytwarzania heterogenicznych membran kompozytowych, do separacji gazów, zawierających wypełnienie z zeolitów i związków metaloorganicznych. Osiągnięciem poznawczym jest określenie ich dokładnej charakterystyki strukturalno-transportowej.

Zawarta w pracy dokumentacja analiz i obliczeń w postaci wykresów i tabel jest przejrzysta i zamieszczona w tekście, co znacznie ułatwia czytanie pracy.

Całość pracy zamyka spis literatury i dorobek naukowy kandydata.

W spisie literatury znajduje się 175 pozycji, w tym znaczna większość ukazała się 21. wieku, a więc w ostatnich kilku do kilkunastu latach.

Należy w tym miejscu podkreślić dosyć obszerny dorobek publikacyjny doktoranta, obejmujący 4 publikacje z IF, dwie wysłane do druku i 1 rozdział w monografii.

#### **PODSUMOWANIE OCENY**

Wybór tematu uznać należy za trafny ze względów zarówno poznawczych jak i aplikacyjnych. Cel pracy został ostatecznie osiągnięty poprzez realizację przyjętego programu badań. Autor wykazał się znajomością literatury przedmiotu i przeprowadził badania nad wytwarzaniem heterogenicznych membran do separacji gazów, zawierających wypełnienia z zeolitów i związków metaloorganicznych, które zostały należycie udokumentowane oraz

prawidłowo zinterpretowane. Wnioski wyciągnięte z pracy należy uznać zasadniczo za słuszne.

Podsumowując ocenę stwierdzam, że praca doktorska mgr Piotra Kubicy spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez **Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku** wraz z poprawkami podanymi w **Ustawie "Prawo o szkolnictwie wyższym"**, tzn. stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a kandydatka wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wnoszę, zatem o przyjęcie pracy przez Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'V. B. C.', is written on the page.