

Toruń, 7 listopada 2016

Dr hab. Wojciech KUJAWSKI, prof. UMK
email: kujawski@chem.umk.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Kubicy, zatytułowanej
**"Badanie wpływu cząstek materiałów porowatych na transport gazów w
membranach heterogenicznych",**

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Aleksandry Wolińskiej-Grabczyk, prof. nadzw. PAN

Wybór tematyki pracy

Praca dotyczy bardzo aktualnego i szybko rozwijającego się obszaru badań z zakresu membran heterogenicznych do separacji gazów. Powszechnie uważa się, że istniejące homogeniczne materiały polimerowe wyczerpują swoje możliwości, w zakresie dalszego zwiększania zarówno selektywności jak i przepuszczalności, co wyraża się poprzez tzw. graniczną linię Robesona. Z tego powodu, naukowcy sięgają po nowe materiały mogące stanowić wypełnienie membran polimerowych. Wśród tych materiałów na szczególną uwagę zasługują zeolity oraz związki tworzące sieci metalo-organiczne (MOF). Oceniana rozprawa doktorska stanowi bardzo dobry przykład powiązania badań podstawowych oraz potencjalnych zastosowań wyników tych prac w separacji gazów.

Cel rozprawy

Cel i zakres rozprawy zostały przedstawione w rozdziale 4. Doktorant za główny cel pracy uznał poznanie zależności pomiędzy właściwościami fazy ciągłej (polimerowej) i fazy rozproszonej (stanowiącej różne materiały porowate) a właściwościami transportowymi i separacyjnymi wytworzonych membran heterogenicznych w zastosowaniu do separacji gazów.

W celu realizacji postawionego celu, doktorant zaplanował syntezę wybranych materiałów porowatych (zeolitów 13X i MFI, oraz tereftalanu miedzi /CuTPA/ i benzimidazolanu cynku /ZIF-7/). Te dwa ostatnie materiały porowate należą do grupy MOF-ów, czyli sieci metalo-organicznych /metal-organic frameworks/ (Przemysł Chemiczny 94 /2015/ 2203-2207).

Badania nad związkami z grupy MOF rozwijają się tak szybko, że sprawy nomenklatury w języku polskim są nadal nieuporządkowane.

Otrzymane materiały porowate różniły się istotnie właściwościami fizykochemicznymi. Materiały te posłużyły do uformowania membran heterogenicznych, przy czym Doktorant zaplanował wytworzenie membran zarówno z polimerów w stanie szklistym (polisulfon, polieteroimid) jak i elastycznym (kopolimer etylenu i octanu winylu /EVA/ oraz uwodniony kopolimer butadienu i akrylonitrylu /HNBR/).

Zakres pracy dotyczył sposobu realizacji postawionych celów i obejmował syntezę materiałów porowatych, formowanie membran homogenicznych, wytworzenie membran heterogenicznych, a także szczegółowe badania morfologii membran heterogenicznych (w tym badania rozkładu cząstek w membranach i efektów na granicy faz polimer/cząstka, wpływu wypełniaczy na temperaturę zeszklenia polimeru, wyznaczenie ułamkowej objętości swobodnej oraz stopnia usunięcia rozpuszczalnika z membran i wypełniaczy) oraz badania transportu wybranych gazów (tj. helu, ditlenku węgla, tlenu, azotu) przez wytworzone membrany, zarówno w stanie stacjonarnym jak i niestacjonarnym.

Strona edytorska rozprawy

Rozprawa została napisana w klasycznym układzie i zawiera 155 ponumerowanych stron (w tym 16 stron z numeracją w systemie łańciskim), 71 rysunków oraz 25 tabel. Tekst został podzielony na 7 rozdziałów, zawiera ponadto streszczenie w języku polskim i angielskim, spis rysunków i tablic, listę skrótów i symboli, zestawienie literatury oraz wykaz dorobku naukowego. Bibliografia obejmuje listę 175 prac, w większości są to publikacje z czasopism naukowych.

Przegląd literaturowy (38 stron) dotyczy zagadnień bezpośrednio związanych z tematyką pracy. W rozdziale 1 Autor prezentuje krótkie wprowadzenie w problematykę separacji gazów w warunkach przemysłowych, omawia także materiały porowate i membrany heterogeniczne. Rozdział 2 zawiera literaturowy przegląd zagadnień związanych z transportem gazów w materiałach membranowych. W rozdziale 3 Autor przedstawia istniejące w literaturze fachowej informacje dotyczące membran heterogenicznych, badanych następnie w ramach pracy doktorskiej.

W rozdziale 5 "Część eksperymentalna" Autor opisał wykorzystywane materiały (rozdział 5.1), zastosowane metody wytwarzania membran homo- i heterogenicznych (rozdział 5.2) oraz scharakteryzował metody pomiaru właściwości transportowych membran w kontakcie z badanymi gazami (rozdział 5.3). Natomiast w rozdziale 5.4 Autor, w sposób bardzo powściągliwy (rozdział liczy 3 strony), opisał metody charakterystyki struktury oraz właściwości fizykochemicznych badanych materiałów. Tak pobieżny opis może być uzasadniony w odniesieniu do analizy TGA, kalorymetrii różnicowej, dyfrakcji, adsorpcji, gęstości czy

mikroskopii elektronowej, jednakże spektroskopia anihilacji pozytonów (PALS) jest techniką relatywnie nową i bardziej szczegółowy opis zarówno podstaw metody jak i sposobu interpretacji wyników z pewnością przyczyniłby się do pełniejszego odbioru rozprawy.

Proszę doktoranta o rozszerzenie informacji dotyczących spektroskopii PALS w ramach odpowiedzi na niniejszą recenzję.

W rozdziale 6 (Wyniki i dyskusja) Autor, w 5 podrozdziałach, opisuje i analizuje uzyskane wyniki. Rozdział 7 to podsumowanie i wnioski, zebrane odrębnie w odniesieniu do polimerowej matrycy szklistej i elastycznej.

Praca napisana jest starannie, bardzo dobrze pod względem językowym i stylistycznym. W pracy znaleźć można jedynie pojedyncze błędy rzeczowe, typograficzne czy stylistyczne (np. dwutlenek węgla zamiast ditlenek węgla; rozłączna pisownia "nie" – strona 46 oraz 63; błędny podpis pod rysunkiem 6.36; błędny sposób zapisu wielkości R^2 na rys. 6.44A; ujemna wartość R^2 dla CO_2 na rysunku 6.11). Zarzut, jaki ewentualnie można postawić Autorowi w kwestii edycji, to fakt, iż rysunki lub tablice pojawiają się czasami po ich omówieniu w tekście, nawet dwie strony dalej, co utrudnia czytanie pracy (np. strony 91-93).

Ocena merytoryczna rozprawy

W rozdziale 1 Autor wspomina o "linii Robesona" (strona 4), czyli zestawieniu selektywności w funkcji współczynnika przepuszczalności, jednak w podsumowaniu pracy (rozdział 7) zabrakło porównania osiągniętych w pracy wyników, z tymi dostępnymi w najnowszej literaturze. Ważnym zagadnieniem, związanym z membranami heterogenicznymi, jest możliwość powstania trzeciej fazy (na styku polimeru i wypełnienia) o właściwościach różniących się od właściwości polimeru i wypełnienia. Autor wspomina o tym fakcie, jednak w dalszej części pracy to zagadnienie zostało potraktowane dość marginalnie. Pytanie do doktoranta – czy ta trzecia faza pojawiała się w badanych układach i na ile istotna była jej obecność w badanych w pracy membranach (właściwości transportowe i selektywne)?

Rozdział 2 to podstawy transportu gazów w materiałach membranowych, nieporowatych oraz porowatych. W przypadku transportu w materiałach nieporowatych, zdefiniowane zostały najważniejsze charakterystyczne wielkości, jak współczynnik permeacji, selektywność wynikająca z różnic w rozpuszczalności i dyfuzji. Autor wspominał także o transporcie w materiałach porowatych oraz omówił transport w materiałach heterogenicznych.

Najważniejszą część rozprawy, związaną z efektami pracy eksperymentalnej, Autor przedstawił w rozdziale 6 zatytułowanym "Wyniki i dyskusja", podzielonych na 5 podrozdziałów. W rozdziale 6.1 Autor przedstawia wyniki związane z charakterystyką materiałów polimerowych, stosowanych jako matryce badanych membran heterogenicznych, natomiast rozdziały 6.2 – 6.5 omawiają uzyskane wyniki dla membran heterogenicznych, zawierających zeolit 13X i MFI oraz tereftalan miedzi (CuTPA) i benzimidazolan cynku (ZIF-7). Zgromadzona w tej części rozprawy ilość danych, wyników, badań wpływu szeregu parametrów na

wypadkowe morfologie membran heterogenicznych oraz proces separacji gazów jest imponująca i zasługuje na szczególne uznanie. Liczne rysunki i tabele (rozdział 6 zawiera 55 rysunków oraz 22 tabele) pomagają w śledzeniu toku rozumowania i analizie tych wyników.

Uwagi i kwestie do dyskusji:

- proszę o rozszerzenie zagadnienia związanego z pojęciem energii aktywacji przejścia szklistego (równanie 5.5 oraz np. str. 52). Jaki jest sens fizykochemiczny tej wielkości i w jaki sposób E może zależeć od szybkości grzania β ?
- strona 54 – czym można wytłumaczyć różną przepuszczalność cząstek zeolitu w membranach z HNBR, PSF i EVA?
- strona 93 – proszę o szerszy komentarz do wyników zamieszczonych na rysunku 6.40, szczególnie w odniesieniu do zależności względnego współczynnika permeacji azotu i ditlenku węgla od ułamka objętościowego CuTPA. Jakie zjawiska mogą odpowiadać za spadek wartości P_{MM}/P_P przy zwiększeniu zawartości cząstek MOF z 10 do 17%?
- strona 112 – Autor podaje informacje o przejściu fazowym ZIF-7. Potrzebne są bardziej szczegółowe informacje, dotyczące tego zjawiska, jakiego rodzaju jest to przejście fazowe i które funkcje termodynamiczne wykazują podczas tego przejścia charakter nieciągły (przykładowo – w przypadku przejścia fazowego I rodzaju ciało stałe – ciecz, w sposób nieciągły zmienia się pojemność cieplna substancji lub związku $/C_p/$).
- strona 114 jak wytłumaczyć wpływ rozpuszczalników stosowanych do przygotowania roztworów polimerów na właściwości transportowe i selektywne membran heterogenicznych?

Rozprawa kończy się rozdziałem podsumowującym, w którym Doktorant streścił najważniejsze osiągnięcia naukowe swojej rozprawy. Najważniejszym wnioskiem podsumowującym jest stwierdzenie, iż jednoczesny wzrost przepuszczalności i selektywności można uzyskać, stosując jako matrycę polimery szkliste i wprowadzając do niej wypełniacz, który charakteryzuje się jednocześnie dużą porowatością oraz odpowiednio małą graniczną średnicą porów.

Dorobek naukowy Doktoranta jest bardzo dobry, wyniki prac zostały opublikowane w 4 pracach w czasopismach naukowych z IF, dwie następne były w recenzji w momencie ukończenia prac edycyjnych nad rozprawą. Doktorant uczestniczył także aktywnie w konferencjach naukowych, wygłaszając referaty i prezentując postery (8 doniesień konferencyjnych w latach 2012-2016). Ponadto, mgr inż. Piotr Kubica był stypendystą projektu DoktoRIS (w programie stypendialnym na rzecz innowacyjnego Śląska).

Podsumowanie

Podsumowując, recenzowana rozprawa stanowi przykład bardzo dobrze i szeroko zaplanowanych badań, obejmujących poprawne przygotowanie i przeprowadzenie eksperymentów, jak również wieloaspektową interpretację wyników.

Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr. inż. Piotra Kubicy "Badanie wpływu cząstek materiałów porowatych na transport gazów w membranach heterogenicznych", spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w artykule 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595, z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie mgr. inż. Piotra Kubicy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wyniki uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej zasługują na wyróżnienie, m.in. z uwagi na zakres zaplanowanych badań, jakość uzyskanych wyników oraz ich szerokie rozpowszechnienie w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku oddziaływania. Z przykrością wywnioskowałem jednak z treści Uchwały nr 185/2015 Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej z dnia 21.10.2015, iż Doktorant nie spełnia jednego z warunków formalnych wymagań ogólnych dotyczących wyróżnienia pracy doktorskiej.

Wojciech
Kujawski

Digitally signed by Wojciech Kujawski
DN: cn=Wojciech Kujawski,
givenName=Wojciech, sn=Kujawski,
serialNumber=PESEL55022705875, c=PL
Date: 2016.11.16 12:11:16 +0100

dr hab. Wojciech Kujawski, prof. UMK