



Dr hab. inż. Piotr Rutkowski
Politechnika Wroclawska
Wydział Chemiczny
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Wrocław, 8 kwietnia 2019 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

*mgr. Michała Marciniaka zatytułowanej: „Wpływ utleniania na właściwości fizykochemiczne oraz sorpcyjne uporządkowanych węgla mezoporowatych”
wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Roberta Pietrzaka
na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu*

Podstawy formalne wydania recenzji

Recenzję pracy doktorskiej mgr. Michała Marciniaka opracowano na podstawie decyzji Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 22 marca 2019 roku, jak również pisma Prodziekana ds. naukowych prof. dr. hab. Marcina Hoffmanna z dnia 27 marca 2019 roku.

Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Oceniana rozprawa doktorska została wykonana pod opieką naukową promotora: prof. dr. hab. Roberta Pietrzaka i promotora pomocniczego: dr Joanny Gościańskiej. Rozprawa ma formę spójnego tematycznie cyklu 4 artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowych o łącznym współczynniku wpływu wynoszącym 9,734, z których 3 prace są w języku angielskim, a 1 w języku polskim. Przewodnikiem po cyklu publikacji jest opracowanie w języku polskim liczące 56 stron, a składające się z: życiorysu naukowego doktoranta, wstępu, dorobku naukowego, części literaturowej, omówienia prac stanowiących cykl i jednej pracy wysłanej do recenzji, podsumowania, literatury, streszczeń pracy doktorskiej w języku polskim i angielskim, a także oświadczeń współautorów.

Dorobek naukowy doktoranta

Jak wynika z oświadczenia doktoranta, jest On współautorem 8 prac znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports*. Prace Pana mgr. Michała Marciniaka były cytowane ponad 120 razy (bez autocytowań), a Indeks Hirscha wynosi 5, co na tym etapie kariery naukowej stanowi bardzo dobry dorobek i wskazuje na dużą aktywność, a także dobry odbiór publikowanych prac.

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej oznaczone jako D1-D4 są, jak wynika z jednoznacznych oświadczeń współautorów, w głównej mierze opracowane przez doktoranta. W trzech z tych prac, mgr Michał Marciniak jest pierwszym autorem, co jedynie potwierdza istotny wkład doktoranta w ich przygotowanie. Artykuły zostały opatrzone komentarzem-przewodnikiem, który przedstawia krytyczne omówienie najważniejszych osiągnięć prezentowanej dysertacji.

Celowość podjęcia tematu badawczego

Otrzymywanie porowatych materiałów węglowych o określonej teksturze i chemicznej naturze powierzchni od wielu lat stanowi przedmiot badań prowadzonych w wielu uznanych

krajowych i zagranicznych ośrodkach naukowych. Nie tylko cele poznawcze, ale przede wszystkim użyteczne stanowią podstawę podejmowanych prac zmierzających do wytwarzania porowatych materiałów węglowych, modyfikacji ich powierzchni, zwiększenia zdolności sorpcyjnych a także poszerzenia możliwości aplikacyjnych otrzymywanych materiałów. Do ciągle nowych materiałów węglowych zalicza się uporządkowane mezoporowate węgle syntetyzowane metodami odwzorowania twardego i miękkiego. Tym bardziej tematykę badań podjętą przez doktoranta i postawione przez Niego cele naukowe należy uznać za aktualne i ważne.

Doktorant postawił sobie za cel badawczy optymalizację procesu utleniania uporządkowanych mezoporowatych węgli w kierunku otrzymywania skutecznych adsorbentów wykorzystywanych do usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych z roztworów wodnych. Utlenianie kwasem azotowym(V) lub nadsiarczanem amonu jest stosunkowo prostą i tanią, a przy tym skuteczną metodą funkcjonalizacji chemicznej natury powierzchni mezoporowatych węgli, co można uznać za kolejne argumenty przemawiające za podjęciem takiej tematyki badawczej.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Część literaturowa.

Doktorant w części literaturowej pracy przybliżył trzy główne obszary badawcze, którymi zajął się w swojej pracy naukowej. Pierwsza grupa cytowanych prac służy przybliżeniu sposobów syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgli, zarówno metodą twardego, jak i miękkiego odwzorowania. Choć ta część ma charakter opisu historii/rozwoju badań nad syntezą mezoporowatych węgli, to dobór prac nie budzi zastrzeżeń, a samo omówienie zagadnienia jest wyczerpujące i dobrze przedstawia postęp jaki dokonał się na przestrzeni ostatnich 10-15 lat. Kolejną część przeglądu literatury stanowi opis metod funkcjonalizacji powierzchni mezoporowatych węgli ze szczególnym uwzględnieniem utleniania w celu poprawy ich właściwości sorpcyjnych. Wreszcie ostatnią część przeglądu literatury stanowi omówienie możliwości zastosowania mezoporowatych węgli w procesach adsorpcyjnych, w tym do usuwania barwników i jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Dobór cytowanej literatury wskazuje na to, że Autor dobrze zna opisywane zagadnienie i potrafi krytycznie dokonać jego analizy.

Teza i cel pracy.

Autor pracy doktorskiej nie stawia wyraźnej tezy naukowej, a raczej systematycznie poszukuje optymalnego rozwiązania problemu badawczego. Biorąc pod uwagę charakter prac nie budzi to zastrzeżeń. Cel pracy doktorskiej jest dość ogólny, bardzo zwięźle sformułowany. Jest poprawny, chociaż moim zdaniem brakuje uzupełnienia o cele szczegółowe, które pojawiają się w niektórych kolejnych rozdziałach opracowania. Dobrze byłoby, gdyby były one zebrane i wyraźnie wskazane na początku przewodnika albo po przeglądzie literatury, który niejako zachęca do zajęcia się tematyką.

Omówienie cyklu prac.

Najważniejszą merytorycznie częścią rozprawy doktorskiej jest, obok dołączonych kopii publikacji, komentarz do cyklu prac D1-D4. Ta część rozprawy obejmuje omówienie (1) syntezy mezoporowatych węgli CKIT-6 i CST odpowiednio metodą twardego i miękkiego odwzorowania, (2) wpływu utleniania na wartość powierzchni właściwej zsyntetyzowanych

przez doktoranta mezoporowatych węgli, (3) opis wpływu warunków utleniania na ilość wygenerowanych tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgli, (4) możliwości zastosowania wytworzonych mezoporowatych węgli w procesach adsorpcji zanieczyszczeń (jonów metali ciężkich i auraminy-O) z fazy ciekłej. Ponadto, w dalszej części doktorant omówił wyniki badań zawartych w manuskrypcie wysłanym do recenzji.

Prace D1-D4 pokazują konsekwentne, systematyczne poszukiwanie przez doktoranta optymalnych warunków utleniania mezoporowatych węgli w celu otrzymania skutecznych węgli do procesu usuwania jonów metali ciężkich i zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych. Doktorant w opublikowanych pracach opisał wpływ czasu, temperatury, rodzaju i stężenia utleniacza (kwasu azotowego(V) i nadsiarczanu amonu) na strukturę porowatą, chemiczną naturę powierzchni i zdolności adsorpcyjne węgla C_{KIT-6} otrzymanego metodą twardego odwzorowania i węgla C_{ST} otrzymanego metodą miękkiego odwzorowania.

Prace D1-D4, stanowiące podstawę ubiegania się o stopień doktora, opisują nie tylko syntezę i modyfikację otrzymanych węgli, ale są też mocno wzbogacone dogłębną charakterystyką materiałów węglowych za pomocą zaawansowanych technik instrumentalnych takich jak transmisyjna mikroskopia elektronowa, dyfrakcja promieni rentgenowskich, spektroskopia w podczerwieni, termogravimetria. Istotną część prac stanowią szczegółowe badania zdolności sorpcyjnych otrzymanych materiałów, w tym dobór najlepiej dopasowanego modelu adsorpcji dla danego węgla i adsorbentu.

W końcowej części omówienia wyników doktorant przedstawił podsumowanie z wnioskami. We wnioskach mgr Michał Marciniak podkreślił skuteczność generowania tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym na powierzchni mezoporowatych węgli, co skutkuje zdecydowanym wzrostem zdolności sorpcyjnych otrzymywanych materiałów węglowych.

Całość pracy należy uznać za spójny ciąg przyczynowo skutkowy, z dobrze opracowanym i zrealizowanym planem badań.

Uwagi/wątpliwości do merytorycznej strony rozprawy doktorskiej

Pamiętając o tym, że wszystkie publikacje stanowiące integralne części rozprawy doktorskiej przygotowanej przez mgr. inż. Michała Marciniaka były już poddane wnikliwym recenzjom merytorycznym, pozwalam sobie na kilka pytań odnośnie merytorycznej strony badań, które pojawiły się podczas czytania przeze mnie rozprawy.

- Moją pewną wątpliwość budzi przypuszczenie doktoranta, że podczas utleniania węgla 5M kwasem azotowym(V) w 100°C (węgle C_{ST-5-100} i C_{KIT-6-5-100}) następuje blokowanie porów tlenowymi grupami funkcyjnymi i stąd obserwuje się drastyczny spadek powierzchni i objętości porów. Badania XRD i TEM węgli przed i po utlenianiu w łagodniejszych warunkach wskazują na ich uporządkowaną strukturę, która jest raczej degradowana w czasie utleniania w najbardziej drastycznych warunkach (z zastosowanych w pracach D1 i D3). Czy doktorant badał dystrybucję wielkości ziaren węgla przed i po utlenianiu, całkowitą zawartość tlenu, ewentualnie ubytek masy w czasie utleniania?
- Jaka jest powtarzalność wyników? Z czego wynika różnica np. w zawartości kwasowych grup w otrzymanym utlenionym mezoporowatym węglu C_{KIT-6-5-100} w pracach D3 (8,13 mmol/g) i D4 (10,62 mmol/g)? Czy to są dwie serie syntez/modyfikacji uzyskanego węgla?

- Czy doktorant podejmował próby regeneracji uzyskiwanych węgli i ich ponownego zastosowania? Jeśli tak to z jakim skutkiem? Jeśli nie, to jakie są zdaniem doktoranta szanse/możliwości w tym obszarze?
- W opracowaniu na str. 23 doktorant do „nowo pojawiających się metod oczyszczania wody” zalicza procesy adsorpcyjne na materiałach porowatych. Proszę doktoranta o komentarz w jakim ujęciu są to nowe metody?
- W cytowanej pracy [57] do adsorpcji dużej cząsteczki barwnika zastosowano komercyjne mikroporowate węgle. Proszę doktoranta o komentarz w trakcie dyskusji nad rozprawą doktorską jaki sens poznawczy i/lub praktyczny ma taki test?

Uwagi redakcyjne

Z obowiązku recenzenta, obok pozytywnych stron recenzowanej rozprawy, muszę zwrócić też uwagę na jej pewne niedostatki redakcyjne. W recenzowanej rozprawie doktorskiej, a właściwie w komentarzu do cyklu prac, znajdują się uchybienia edytorskie, redakcyjne i drobne błędy językowe, np.:

- na str. 18, akapit drugi, praca [20] pojawia się 4 razy jako jedyna cytowana, a praca [23] na str. 19 jest cytowana dwukrotnie w jednym zdaniu, podobnie praca [31] na str. 20,
- w opracowaniu wyników na str. 39 w tabeli 5. zastosowano kropkę jako separator dziesiętny (zapewne jako kopia z manuskryptu angielskiego),
- na str. 23 jest „... przewaga mikroporów (>2nm) ...”, a zapewne miało być <2nm.

Podsumowanie pracy

Recenzowana rozprawa doktorska przedstawia oryginalne, wartościowe elementy naukowe, zawiera wiele wyników, które zostały już opublikowane w dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Oceniana praca mimo kilku pytań i drobnych krytycznych uwag wnosi wiele ciekawych elementów zarówno poznawczych, jak i praktycznych. Uważam, że cel naukowy został w pełni osiągnięty, a wyniki badań i ich interpretacja poszerzają dotychczasową wiedzę w zakresie metod funkcjonalizacji mezoporowatych węgli i ich wykorzystania w procesach adsorpcji zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych roztworów wodnych. Przeprowadzenie prac badawczych wymagało od Doktoranta przygotowania teoretycznego i dobrego opanowania warsztatu laboratoryjnego, szczególnie potrzebnych do szczegółowej analizy mezoporowatych węgli otrzymywanych na etapie syntezy, jak i po procesach ich utleniania. Szereg zastosowanych metod analitycznych klasycznych i instrumentalnych, omówienie i interpretacja wyników, a także wyciągnięte wnioski świadczą o dobrym przygotowaniu mgr. Michała Marciniaka do pracy badawczej.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że oceniana praca wnosi nowe elementy poznawcze oraz spełnia warunki stawiane pracom doktorskim, określone w Ustawie z dnia 14. marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 z 2003 r. z późn. zm.) i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o jej dopuszczenie do publicznej obrony.