



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 wydzielenia CO₂ z mieszanin, usuwania lotnych związków organicznych z wody oraz separację mieszanin azeotropowych lub bliskowrzących. Stosowane metody badawcze obejmują wyznaczanie współczynników permeacji i dyfuzji oraz badanie kinetyki sorpcji par i cieczy a także pełną charakterystykę struktury i właściwości fizycznych materiałów. W przypadku membran porowatych mechanizm rozdziału opisuje dyfuzja Knudsen. 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 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 otrzymanie 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 read 'UBC' or similar, written in a cursive style.