

Szczecin, 4 marca, 2016 r.

dr hab. inż. Rafał J. Wróbel  
Instytut Technologii Chemicznej  
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Justyny Majewskiej

pt. „*Otrzymywanie nanostruktur węglowych przy zastosowaniu katalizatora typu metal/ZSM-5*”,

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Beaty Michalkiewicz, prof. ZUT

Instytut Technologii Chemicznej  
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

Recenzja została wykonana na podstawie Uchwały Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia **2.11.2015**.

Rozprawa ma tradycyjny układ. Jest stosunkowo zwięzła. Liczy sobie bowiem 128 stron, wraz z wykazem literatury, dodatkiem oraz zestawieniem dorobku publikacyjnego Doktorantki. Praca jest bogato ilustrowana 102 rysunkami. Literatura przedmiotu obejmuje 121 odnośników w większości do nowych prac z ostatniej dekady. Część literaturowa stanowi około 20% pracy. Zawiera ona informacje o rodzajach nanostruktur węglowych, sposobach ich otrzymywania oraz charakterystyki. Omówione są także właściwości nanorurek węglowych będące podstawą ich potencjału aplikacyjnego. Doktorantka w oparciu o doniesienia literaturowe zauważyła, że zeolity typu ZSM-5 mają właściwość polaryzacji zaadsorbowanej cząsteczki metanu. Stwierdziła, że mogą one być dobrymi kandydatami na nośniki katalizatorów reakcji rozkładu metanu. Zauważyła także, że istnieje niewiele prac na

temat takich katalizatorów. Dlatego za cel pracy postawiła sobie zbadanie katalizatorów, których fazę aktywną stanowi nikiel, kobalt, żelazo, miedź, oraz wanad. Natomiast nośnikiem są zeolity ZSM-5 o różnym stosunku krzemu do glinu w szkielecie tetraedrycznym. W szczególności miał zostać wyznaczony wpływ składu katalizatora oraz temperatury procesu na ilość oraz morfologię otrzymywanego depozytu węglowego.

Część doświadczalna zaczyna się od omówienia stosowanych technik badawczych. Na pochwałę zasługuje bogaty warsztat badawczy Doktorantki obejmujący proszkową dyfrakcję promieni rentgenowskich (XRD); wyznaczanie powierzchni właściwej oraz rozkładu wielkości por metodą sorpcji azotu w temperaturze wrzenia; skaningową oraz transmisyjną mikroskopię elektronową (SEM) (TEM); fluorescencję rentgenowską (XRF); spektroskopię Ramana; analizę zawartości ogólnego węgla organicznego (TOC) oraz chromatografię gazową (GC). Jestem pracownikiem Instytutu, w którym wykonywane były badania i mogę zaświadczyć, że większość badań z użyciem wymienionych technik Doktorantka potrafi wykonać osobiście, a nie jak to powszechnie bywa poprzez zlecenie osobom trzecim.

Po omówieniu technik badawczych następuje sposób preparatyki katalizatorów, ich charakterystyka oraz opis badań reakcji rozkładu metanu z utworzeniem depozytu węglowego. Szczegółowo zbadany jest wpływ składu katalizatorów oraz warunków termodynamicznych procesu na morfologię i wydajność tworzenia nanostruktur węglowych. Przypomnę, że był to cel pracy postawiony przez Doktorantkę i uważam, że został on w pełni osiągnięty.

Część doświadczalną kończą wnioski w postaci dziesięciu punktów. W moim odczuciu przy tak bogatym materiale doświadczalnym wyniki powinny być szerzej omówione. Brakuje mi np. ustosunkowania się do celu postawionego w pracy i możliwych perspektyw dalszych badań. Moim zdaniem niewielka liczba prac dotyczących zeolitu ZSM-5 jako nośnika katalizatorów reakcji rozkładu metanu wynika z szybkiej dezaktywacji tych katalizatorów poprzez tzw. zakoksowanie a tym samym stosunkowo niską wydajność produkcji nanostruktur węglowych. Co ciekawe Doktorantka zaobserwowała przy pomocy mikroskopii elektronowej, że dla pewnych próbek miejscami tworzone są skupiska nanorurek węglowych. Zatem lokalnie wydajność tworzenia nanorurek może być wysoka, co wskazuje na możliwość globalnego zwiększenia wydajności katalizatorów opartych o nośnik ZSM-5.

Praca pod względem edytorskim została zredagowana poprawnie, aczkolwiek uważam, że Doktorantka w przyszłości powinna postarać się o większą dbałość i poprawność językową. Doszukałem się sporej ilości błędów literowych oraz kilku błędów

ortograficznych. Rażą mnie też niektóre niefortunne sformułowania np. str. 20 "*W wyniku pirolizy metanu powstaje bardzo mało węgla amorficznego lub wcale.*" lub str. 40 "*Szybkie podniesienie podciśnienia może oprócz szybkiego zagotowania zawiesziny katalizatora także spowodować zassanie jej do kolby na skropliny*". Innymi błędami wartymi wymienienia są:

str. 16 *emiter elektronów* zamiast *emitor elektronów*,

str. 17 *wyższa prężność par węgla* zamiast *wyższa gęstość par węgla*,

str. 26 *właściwości elektryczne* zamiast *elektronowe* czy *elektroniczne*,

str. 26 wiązania węgiel-węgiel powstają w wyniku hybrydyzacji sp<sup>2</sup> a nie sp<sup>3</sup>,

str. 26 i str. 36 *zimna emisja polowa* zamiast *zimna emisja pola*,

str. 27 *practical black body* powinno być przetłumaczone raczej jako *użyteczne ciało doskonale czarne* zamiast *użyteczne ciało czarne*,

str. 34. *lampa z anodą kobaltowa* albo *promieniowanie K<sub>a</sub> lampy kobaltowej* zamiast *lampa CoK<sub>a</sub>*,

str. 34 poprawnym rozwinięciem akronimu JCPDS jest *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* zamiast *Journal of Chemistry Powder Diffraction Standard*

str. 23, 24, 40, 72. wg. Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) poprawnym zapisem jest *ditlenek tytanu(IV)* zamiast *ditlenek tytanu (IV)* oraz *azotanu(V) niklu(II)* zamiast *azotan niklu*.

Uważam także, że porównanie zdjęć mikroskopowych różnych próbek ma sens tylko wtedy gdy są one wykonywane przy takich samych powiększeniach (np. Rys 21 str. 48). Inaczej dwa zdjęcia tej samej próbki mogą być zupełnie różne ze względu na różnicę w powiększeniu.

Uważam, że byłoby korzystne dla pracy zestawienie używanych oznaczeń, akronimów i skrótów na początku pracy. Doktorant co prawda wyjaśnia pojęcia w tekście, ale zebranie ich w alfabetyczny spis podniosłoby komfort czytania pracy.

Chciałbym prosić Doktorantkę, żeby wyjaśniła co rozumie pod pojęciem wydajność reakcji. Nie doszukałem się również informacji o szczegółowym sposobie pomiaru stężenia wodoru. Proszę o szersze omówienie procedury badawczej.

Uważam, że pracę wzbogaciłyby badania termogravimetryczne wsparte spektrometrią mas. Proszę Doktorantkę o omówienie możliwych sposobów wykorzystanie tych technik w jej badaniach.

Moim zdaniem Doktorantka myli intensywność refleksu dyfrakcyjnego z jego wysokością i proszę o wyjaśnienie kiedy te dwie wielkości są tożsame, a kiedy nie.

Czy zdaniem Doktorantki całka ze stężenia wodoru w funkcji czasu jest proporcjonalna do ilości depozytu węglowego?

Na stronie 126 zamieszczono dorobek naukowy mgr. inż. Justyny Majewskiej. Obejmuje on jeden patent, jedno zgłoszenie patentowe oraz 8 publikacji w tym 6 z tzw. listy filadelfijskiej o sumarycznym współczynniku  $IF = 12,93$ . Dodatkowo wyniki Doktorantki były prezentowane 14 razy na konferencjach krajowych oraz międzynarodowych. Moim zdaniem jest to wysoki dorobek w stosunku do typowych wymagań stawianym pracom doktorskim.

Uważam, że praca doktorska mgr. inż. Justyny Majewskiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza jej ogólną wiedzę teoretyczną i praktyczną oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Stanowi to podstawę do stwierdzenia, że powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z przepisami ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm.) Dlatego wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr. inż. Justyny Majewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Szczecin dn. 4 marca 2016 r.

Rafał J. Wróbel