

OCENA OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO, ORAZ WNIOSKU O NADANIE STOPNIA DOKTORA HABILITOWANEGO PANI DR JOANNIE SREŃSCEK-NAZZAL W DZIEDZINIE NAUK TECHNICZNYCH, W DYSCYPLINIE TECHNOLOGIA CHEMICZNA

Pani dr Joanna Sreńscek-Nazzal tytuł doktora nauk technicznych uzyskała w roku 2004 (dyscyplina: technologia chemiczna, specjalność: technologia nieorganiczna). Rozprawa dotyczyła katalizatorów stosowanych do utleniania wodoru wykorzystywanego do celów energetycznych. Od kwietnia 2004 habilitantka zatrudniona jest na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie (obecnie na stanowisku adiunkta). W latach 2008-2009 i 2012-2014 miała miejsce przerwa w jej działalności naukowej. Pracę doktorską realizowała w ramach Studium Doktoranckiego, podczas którego odbyła półroczny staż naukowy w Niemczech. W tym czasie zainteresowania naukowe habilitantki skierowane były w stronę katalizatorów stosowanych, między innymi, do celów selektywnego utleniania metanu. Tematyka „katalityczna” została zarzucona, a habilitantka postanowiła swoją uwagę skierować ku materiałom węglowym i ich zastosowaniu głównie w procesie adsorpcji metanu. Wyniki badań autorskich nad otrzymywaniem węgla aktywnych z melasy stały się przedmiotem zgłoszenia patentowego oraz dwóch publikacji.

W roku 2014 nastąpił zwrot w kierunku adsorpcji ditlenku węgla. Habilitantka brała udział w realizacji polsko-norweskiego projektu dotyczącego tematyki adsorpcji i magazynowania tego gazu (wyniki otrzymane przez Panią dr Nazzal zostały opublikowane w czasopiśmie *Microp. Mesop. Mater.*). Poza wiodącą tematyką badawczą habilitantka jest współautorką kilku prac z tematyki pigmentów antykorozyjnych, kompozytów, czy nanorurek węglowych. Kierowała jednym projektem badawczym obejmującym tematykę doktoratu. Wyniki badań prezentowała na 35 konferencjach, w tym 15 międzynarodowych. Recenzowała artykuł (może artykuły, co trudno ustalić z danych zawartych we wniosku) w jednym czasopiśmie zagranicznym *Results in Physics* (wydawnictwo *Elsevier*) oraz w jednym czasopiśmie krajowym. Jest promotorem pomocniczym trzech prac doktorskich, które są w trakcie realizacji. Dydaktycznie Pani dr Nazzal zaangażowana jest w prowadzenie przedmiotów: Technologia Chemiczna, Ochrona Środowiska oraz Nanotechnologia. Prowadziła także zajęcia z 9 innych przedmiotów, w tym w języku angielskim i organizowała zajęcia dla studentów w zakładach przemysłowych. Opiekowała się również pracami

dyplomowymi i była ich recenzentką. Jest także współautorką skryptu. Habilitantka angażuje się również w działalność organizacyjną, między innymi współorganizowanie konferencji naukowej, organizowanie pokazów zajęć dodatkowych dla uczniów szkół i inne. **W związku z powyższym, pragnę podkreślić, że aspekt działalności dydaktycznej i organizacyjnej habilitantki oceniam jak najbardziej pozytywnie.**

Dorobek naukowy Pani dr Nazzal to 19 prac z bazy JCR i 5 spoza niej (2 prace opublikowane przed uzyskaniem tytułu doktora). Łączny IF prac to 20,2. Dodatkowo habilitantka opublikowała 5 rozdziałów w monografiach z czego 1 w języku angielskim oraz posiada w dorobku 35 doniesień konferencyjnych, jeden patent i jedno zgłoszenie patentowe. Liczba cytacji prac niestety nie jest imponująca, wynosi ona bowiem (bez autocytacji) 100, a indeks h tych prac to zaledwie 6. Warto nadmienić, że publikacji w typowo technologicznych czasopismach (włączając czasopisma z pogranicza, jak np. *Adsorpt. Sci. Technol.*) jest 12, czyli prace „technologiczne” znajdują się w mniejszości. Najlepsze prace autorki opublikowane zostały w *Ind. Crops and Prod.* (IF=3,6) - praca ta dotyczy węgla z melasy, oraz w *J. Ind. Engn. Chem.* (IF=3.95) - praca dotycząca fosforanów amonowo glinowych - tematyki realizowanej w ramach dodatkowych zainteresowań.

Przedstawionym do oceny osiągnięciem naukowym jest monografia „*Modyfikacja handlowych węgli aktywnych a ich zdolności sorpcyjne w stosunku do CO₂ oraz CH₄*”. Zagadnienie adsorpcji obu gazów jak i ich separacji z mieszaniny ma duże znaczenie praktyczne, choćby z powodu zastosowania biogazu, jego wzbogacaniu w metan i zastosowaniu metanu jako paliwa przyszłości. Pozwolę sobie uniknąć streszczenia monografii i od razu przejdę do uwag. Na początku jednak nadmienię, że poniższe uwagi są jedynie najważniejszymi, bowiem w pracy można dopatrzeć się również wielu błędów pomniejszych, których omówienie pozwoliłem sobie pominąć.

Część wstępna opracowania napisana jest w sposób poprawny, choć od początku daje się odczuć pewne mankamenty. Jednym z nich jest dość duża liczba zapożyczeń z książki H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Węgiel aktywny*, WNT, Warszawa 1985. Na przykład w rozdziale 1.3. autorka pisze: „*Krystaliny, które tworzą szkielet węgli aktywnych, przypominają pod względem budowy kryształy grafitu. Jednak struktura materiałów węglowych wykazuje znaczne odstępstwa od budowy kryształów grafitu. Dotyczą one m.in. odległości międzywarstwowych, które w kryształach węgli aktywnych nie są jednakowe i*

wahają się w granicach 0,34–0,35 nm. Tego rodzaju odstępstwo od uporządkowania charakterystycznego dla grafitu nazywane jest strukturą turbostratyczną [1].” co w oryginale brzmi: „Budowa ich (krystalitów, przypis mój) mimo znacznego podobieństwa do budowy kryształów grafitu, wykazuje pewne odstępstwa. Dotyczy to m.in. odległości międzywarstwowych, które w krystalitach węgla aktywnych nie są jednakowe i wahają się w granicach 0,34-0,35 nm. [...] Tego rodzaju odstępstwa od uporządkowania charakterystycznego dla grafitu nazywane strukturą turbostratyczną są zilustrowane na rys. 3.2”. Podobnie w rozdziale 2.2.2. autorka stwierdza: „Jednym z najważniejszych etapów procesu otrzymywania węgla aktywnych jest karbonizacja. Podczas procesu karbonizacji powstaje tzw. pierwotna struktura porowata węgla”, co w oryginale brzmi: „Jednym z najważniejszych etapów procesu otrzymywania węgla aktywnych jest karbonizacja, gdyż od parametrów tego procesu zależy powstawanie pierwotnej struktury porowatej”. Takich zapożyczeń jest w części wstępnej więcej. Oczywiście nie można wymagać od autorki aby nie posiłkowała się dobrze sprawdzonymi źródłami wiedzy, jednak rodzi się pytanie o sens mnożenia bytów i to w dość ograniczonej formie. Byłoby znacznie lepiej dla opracowania, gdyby autorka w tym miejscu pokusiła się o dogłębną analizę literatury dotyczącej relacji: struktura-budowa-reaktywność węgla, a jego zachowanie wobec aktywatorów stosowanych w pracy. Niestety mimo obszernej literatury w tym temacie, w pracy autorka poświęciła temu zagadnieniu jeden podrozdział 4.3. (str.33) który ma niecałą stronę, a cytowanych i omawianych jest w nim zaledwie pięć prac.... Niestety w podrozdziale tym nie ma ani jednego zdania na temat mechanizmów procesów aktywacyjnych, rodzaju powstających w trakcie tych procesów ugrupowań funkcyjnych na powierzchni węgla i co najważniejsze, mechanizmów zwiększenia adsorpcji ditlenku węgla po modyfikacji.

Na stronie 20 podczas omawiania metody aktywacji $ZnCl_2$ warto było wspomnieć o minusie tej metody, jakim jest wbudowywanie się Zn w strukturę węgla. Strona 24 - pełne nazwisko autora pracy [80] brzmi C.A. Leon y Leon. W celu większej przejrzystości, jak i porównania danych, rozdział dotyczący modyfikacji aminami i poświęcony ich wpływowi na zdolności adsorpcyjne warto było zilustrować wykresem słupkowym lub tabelą.

Początek strony 31 rodzi wątpliwość jak należy rozumieć zdanie: "W przypadku węgla impregnowanych polietylenoiminą, zgodnie z oczekiwaniami, adsorpcja CO_2 wzrastała wraz ze wzrostem temperatury adsorpcji." Autorka pozostawia to bez komentarza, choć wiadomo, że poza przypadkami chemisorpcji czy adsorpcji dysocjatywnej (np. woda na monokryształach krzemu) oraz niektórymi etapami procesu adsorpcji z roztworów, proces adsorpcji fizycznej jest egzotermiczny (zmniejszanie energii swobodnej w powiązaniu ze zmniejszeniem entropii

fazy zaadsorbowanej w stosunku do gazowej może być realizowane jedynie poprzez proces egzoenergetyczny). Na tej samej stronie znajdują się zdania: "*Proces impregnacji aminami spowodował zablokowanie i zmniejszenie powierzchni właściwej węgla aktywnego, ale zwiększyła się zdolność węgla aktywnego do adsorbowania CO₂. Zdaniem ww. autorów związane to było z tym, iż podczas impregnacji udało się wprowadzić reaktywne grupy azotu na powierzchnię i wewnątrz porów węgla aktywnego*", które są niefortunne.

Na stronie 36 autorka dokonuje analizy wyników adsorpcji na sadzy, węglu aktywnym i grafenie (wyniki zaczerpnięte z pracy Zhen i wsp.). Pada tam stwierdzenie, że: „*Adsorbent mający większą powierzchnię właściwą odznaczał się także większą adsorpcją metanu.*” Problem w tym, że analiza wielkości adsorpcji przeliczonej na wielkości pola powierzchni badanych materiałów prowadzi do zgoła odwrotnego wniosku niż ten przedstawiony przez autorkę. Bowiem w takim ujęciu najlepiej adsorbuje sadza mimo najmniejszego pola powierzchni. Ogólnie w całej pracy odczuwalny jest brak refleksji wynikającej z faktu zróżnicowanej budowy „szkieletu” węgla aktywnych. O ile bowiem dla węgla „miękkich” (grafityzowalnych) można zgadzać się z istnieniem mikrokryształitów o strukturze turbostratycznej, o tyle w przypadku węgla „twardych” (niegrafityzowalnych) postuluje się zgoła inne modele. Zarówno metody spektroskopowe jak i nowoczesne metody stosujące symulacje komputerowe (odtworzenie struktury węgla za pomocą np. HRMC) prowadzą do wniosku o obecności struktur głównie jednowarstwowych z zakrzywionymi powierzchniami. W związku z tym, jeśli liczba zaadsorbowanych cząsteczek dla różnych materiałów węglowych będzie taka sama, a materiały te posiadają w strukturze elementy budulcowe zawierające różne liczby warstw węglowych (jak choćby grafit i grafen), wielkość adsorpcji na jednostkę masy będzie różna (mimo tej samej liczby adsorbowanych cząsteczek!). W tych przypadkach wielkość adsorpcji przeliczona na pole powierzchni jest bardziej wiarygodna i na pewno bezpieczniejsza do użycia w celach porównawczych. Podobny wniosek dotyczy analizy wyników omawianych na stronie 37 (Balathanigaimani i in.), gdzie po przeliczeniu na wielkość pola powierzchni uzyskuje się zbliżone wyniki adsorpcji metanu dla omawianych materiałów. Zatem wyniki rozdziału 5.3. powinny być poddane przez autorkę głębszej analizie, a kończący ten rozdział wniosek powinien być bardziej przemyślany. Ogólnie, podsumowując część wstępną monografii, moim zdaniem brakuje w niej artykułowania przez autorkę zdania własnego, krytycznej analizy wyników innych autorów, jak i przeglądu współczesnych koncepcji modeli budowy węgla aktywnych, a w szczególności pogłębionej analizy mechanizmów aktywacji związkami badanymi w pracy.

Na stronach 40 i 33 występuje powtórzenie opisu prac [128] i [129]. Choć powtórzenie zapewne jest przypadkowe, to podczas czytania monografii odniosłem wrażenie, że habilitantka przypisuje zastosowanie KOH do aktywacji węgla autorowi prac 128 i 129, które to prace stanowią, jak sama przyznaje inspirację jej działań (str. 40). Niestety jest to postępowanie błędne, bowiem pierwsze zastosowanie KOH do aktywacji węgla przypisuje się Marshowi i współpracownikom, co miało miejsce w roku 1984 (H. Marsh, D. S. Yan, T.M. O'Grady, A. Wennerberg, Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide, *Carbon* 22, 1984, 603-611). Od tamtego czasu, w literaturze naukowej pojawiły się niezliczone ilości opracowań poświęconych tej metodzie, która nie tylko służy procesom aktywacji węgla, ale może być z powodzeniem stosowana np. do otwierania nanorurek węglowych. Istnieją także obszerne opracowania również w języku polskim, gdzie dokonano dogłębnego przeglądu literatury, podano mechanizmy procesów zachodzących podczas aktywacji, analizowano powstające ugrupowania powierzchniowe, jak i badano eksperymentalnie wpływ stosunku węgiel/aktywator (co również było przedmiotem badań habilitantki). Jednym z najciekawszych opracowań na ten temat jest rozprawa doktorska wykonana w 2006 roku na Politechnice Wrocławskiej pod kierunkiem prof. Jacka Machnikowskiego, znanego w kraju eksperta w dziedzinie węgla aktywnych (K. Kierzek, *Materiały węglowe aktywowane wodorotlenkiem potasu*, Politechnika Wroclawska, 2006). Wspomniany autor publikuje do dziś wyniki badań nad węglami aktywowanymi KOH - pierwsza praca w bazie *Web of Science* pochodzi z roku 2003 a ostatnia z 2017. Niestety habilitantka nie pokusiła się o dogłębną analizę literatury przedmiotu, a wniosek ten dotyczy nie tylko samej metodyki podjętych badań, ale ogólnie węgla aktywnych i badanych z ich udziałem zjawisk. Nie od dzisiaj bowiem wiadomo, że nie tylko porowatość ale i chemiczna natura powierzchni węgla determinuje własności adsorpcyjne, zwłaszcza wobec cząsteczki kwadрупolowej jaką jest cząsteczka CO₂ (słowa „kwadрупol” czy „moment kwadрупolowy” w monografii niestety nie padają). Mimo tego, że autorka zdaje się dostrzegać fakt wpływu chemicznej natury powierzchni na adsorpcję (o czym wspomina w podrozdziałach 5.4 czy 6) to niestety aspekt ten jest zupełnie pomijany w części eksperymentalnej pracy. W związku z tym autorka np. nie stosuje standardowych metod określania pK, punktu zerowego ładunku, potencjału zeta, czy innych metod identyfikacji powierzchni i obecnej na nich grup funkcyjnych (np. standardu jakim jest metoda Boehma). Szkoda, bo w tym obszarze autorka miała okazję wnieść do monografii elementy nowości naukowej, gdyż prac opisujących naturę grup funkcyjnych po modyfikacji przeprowadzonej wodorotlenkiem czy węglanem potasu jest mało. Niestety analizując część eksperymentalną i opis uzyskanych wyników (jak i

wnioski) czytelnik dojdzie do wniosku, że to jedynie porowatość wpływa na adsorpcję, co było poglądem pokutującym w literaturze w latach 60-tych ubiegłego wieku, a dziś jest poglądem nieaktualnym.

W niektórych miejscach opracowania odnosi się wrażenie, że autorka nie do końca zapoznała się z istotą stosowanych metod. Tak też np. na stronie 45 - zamiast: "z *teorii funkcjonatu gęstości*" powinno być "*teorii funkcjonatu gęstości*". Na tej samej stronie skrót NLDFT jest nieprawidłowo rozwinięty. Nie chodzi bowiem o, jak to nazywa autorka, "*niezlokalizowaną teorię funkcjonatu gęstości*" tylko o "*teorię nielokalnego funkcjonatu gęstości*" opisującą zachowanie płynu w polu potencjału lepiej niż klasyczne (lokalne) DFT (C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, Pore Size Distribution Analysis of Microporous Carbons: A Density Functional Theory Approach, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 4786).

Na tej samej stronie autorka stwierdza: "*Izoterma adsorpcji N₂ w -196°C dostarcza informacji o strukturze mikroporów o średnicach powyżej 1,5 nm oraz o mezoporach, a także częściowo o makroporach. Do pomiaru porów o mniejszych średnicach (0,3–1,47 nm) użyto CO₂.*" Nie bardzo rozumiem skąd autorka zaczerpnęła powyższy wniosek o średnicach porów? IUPAC (M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 2015, 1-19) rekomenduje ostrożne stosowanie azotu, zwracając uwagę na obecność momentu kwadrupolowego i poleca bezpieczniejszy pod tym względem niepolarny Ar. Wspomina również o CO₂ jako dopuszczalnym, jednak zdecydowanie nie poleca jego stosowania do analizy porowatości adsorbentów zawierających powierzchniowe grupy polarne z powodu wyższego, niż w przypadku azotu, momentu kwadrupolowego. Jego obecność powoduje, że cyt. „*korelacja ciśnienia zapelniania porów CO₂ z ich rozmiarem jest trudna*”. Wyniki symulacji komputerowych jednoznacznie udowadniają, że CO₂ jest nie do zaakceptowania nawet do charakteryzacji porowatości materiałów węglowych nie zawierających polarnych ugrupowań powierzchniowych. Jest tak dlatego, że oddziaływanie boczne między kwadrupolami CO₂, zwiększające adsorpcję prowadzi do pojawiania się pików na krzywej dystrybucji porów w miejscach gdzie porów wcale nie ma... (S. Furmaniak, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk, P.J.F. Harris, Can Carbon Surface Oxidation Shift the Pore Size Distribution Curve Calculated from Ar, N₂ and CO₂ Adsorption Isotherms? Simulation Results for Realistic Carbon Model, *J. Phys.: Cond. Matt.*, 21, 2009, 315005). Dodatkowo, w rekomendacjach IUPAC nie pada żadne stwierdzenie o tym, że zastosowanie

azotu jako adsorbentu pozwala na charakteryzację porów, jak twierdzi autorka, o średnicach powyżej 1,5 nm.

Od strony 49 habilitantka dokonuje przeglądu równań izoterm adsorpcji. Poprzedzone to jest wstępem w którym pada stwierdzenie:” *Modele z dwoma parametrami zwykle miały ograniczone zastosowanie. Modele z więcej niż dwoma parametrami zostały opracowane w celu złagodzenia niedoborów modeli z dwoma parametrami*”, które jest wyjątkowo nieudolne. Autorka zdaje się nie dostrzegać istoty rozwoju koncepcji opisu fazy zaadsorbowanej. Poza przypadkami równań empirycznych, standardowa metoda polega na tworzeniu dwu lub jednowymiarowych analogów równań 3-D (opisujących gaz trójwymiarowy). Następnie po przejściu przez formalizm Gibbsa otrzymuje się równanie izoterm adsorpcji. Istnieje również podejście termodynamiki statystycznej poprzez formułowanie wyrażenia na kanoniczną sumę stanów i wykorzystanie jego związku z potencjałem chemicznym fazy zaadsorbowanej, który następnie porównuje się z potencjałem chemicznym gazu (zwykle jednoatomowego). Niemniej w obu przypadkach (klasycznym jak i statystycznym) uwzględnienie coraz bardziej skomplikowanych oddziaływań w warstwie 1 lub 2-D prowadzi do pojawienia się kolejnych parametrów w odpowiednim równaniu izoterm... Myślę, choć być może mylnie, że takie przedstawienie stanu rzeczy robiłoby większe wrażenie na czytelnikach monografii niż użyte w pracy „*łagodzenie niedoborów*”....

Autorka opisuje kilka (często empirycznych) równań, które w dalszej części pracy stosuje do opisu danych eksperymentalnych. Kryteria doboru równań pozbawione są często relacji z mechanizmem opisywanego zjawiska, a analiza przydatności związana jest jedynie ze statystyczną obróbką wyników (równania 23-27). W tym miejscu pojawia się wątpliwość dotycząca prawidłowości podejścia związanego ze „ślepy” zastosowaniem kryterium statystycznego. Jak bowiem wiadomo, izoterma adsorpcji jest wynikiem zmiany energii swobodnej, ta natomiast jest efektem kombinacji członu energetycznego i entropowego. W związku z tym kilka (opartych często na sprzecznych założeniach) modeli izoterm może opisywać te same dane adsorpcji z bardzo wysokimi współczynnikami dopasowania. Czy zatem statystyczna miara odchylenia teoretycznej izoterm adsorpcji od danych eksperymentalnych może skłaniać do wniosków, który model jest lepszy bądź gorszy? Odpowiedź brzmi: nie. Jest tak dlatego, że bardzo często model nieco gorzej dopasowany do izoterm lepiej dopasowuje się do danych ciepła adsorpcji! Miarą zgodności modelu z eksperymentem powinien być zatem średni współczynnik opisujący jednoczesne dopasowanie izoterm i ciepła. Oczywiście należy dysponować pomiarami ciepła i tutaj rodzi się pytanie, czy autorka mogła taką analizę wykonać? Odpowiedź brzmi: tak, bowiem

dysponowała wielkościami izosterycznej entalpii adsorpcji wyznaczonej z pomiarów temperaturowych. Nie wspominając o literaturze światowej istnieje bardzo obszerna literatura na ten temat pochodząca z tzw. „lubelskiej”, ale i „toruńskiej” szkoły adsorpcji. Niestety prawdopodobna jej nieznamość zaowocowała jedynie „rutynowym” podejściem habilitantki do analizy danych (pewne załączki analizy ciepła poczyniono jedynie w stosunku do modelu Sipsa, choć jedynie dla ciepła przy „zerowym” wypełnieniu) bez głębszego wglądu w mechanizmy zachodzących zjawisk (swoją drogą, czy opis danych eksperymentalnych za pomocą znanych równań można, jak to czyni autorka, nazwać „modelowaniem”?).

Wracając natomiast do samych równań, rodzą się następujące uwagi w związku z brakiem jakiegokolwiek uzasadnienia ich wyboru. Jaki jest cel stosowania np. równania Langmuira, skoro uzyskane przez autorkę ciepła izosteryczne nie są stałe, a wyraźnie maleją ze wzrostem stopnia wypełnienia powierzchni. Po drugie, powierzchnia ta na pewno nie jest homogeniczna energetycznie (*vide* krzywe dystrybucji porów)? W związku z tym model Langmuira dyskredytowany jest już na etapie rozpatrywania jego zastosowania.

W pracy autorka stwierdza, że model Freundlicha ma charakter empiryczny, co nie jest prawdą. Równanie to bowiem zostało wyprowadzone metodą termodynamiki statystycznej przez Appela (J. Appel, Freundlich's adsorption isotherm, *Surf. Sci.* 1973, 39, 237). Mimo tego wielu autorów w tym autorka monografii, do dziś powiela przekonanie, że równanie to ma charakter empiryczny, choć w jednym z pierwszych i najważniejszych polskich opracowań poświęconych adsorpcji, książce J. Ościka (*Adsorpcja*, Warszawa, PWN, 1979) fakt wyprowadzenia tego równania przez Appela jest wyraźnie wyartykułowany.

Co do zastosowania modeli UNILAN (a nie jak błędnie pisze autorka: „Unilana” - skrót bowiem wywodzi się od słów: UNIFORM i LANgmuir) i Temkina pojawia się kolejna refleksja. Analiza danych dopasowania modeli do eksperymentu (strony 88-89 i 98-99) prowadzi do wniosku, że model Temkina daje zawsze gorsze dopasowanie niż UNILAN. Nie jest to dziwne, a wniosek taki można wysnuć bez przeprowadzania obliczeń, bowiem model Temkina jest uproszczoną (i zawierającą mniej parametrów) wersją modelu UNILAN... (D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, 1998).

W pracy pada również sformułowanie, że „*model Dubinina-Radushkevicha opiera się na energii adsorpcji*”, które jest co najmniej niefortunne (swoją drogą dziwi mnie forma zastosowanego równania, bowiem oryginalny model zawiera ciśnienie pary nasyconej, a w literaturze problem wyznaczania tej wielkości dla adsorpcji gazów nadkrytycznych jest dawno rozwiązany). Podsumowując ten fragment, w monografii nie znalazłem uzasadnienia

dlaczego wybrano takie a nie inne modele oraz nie przedstawiono ich dogłębnej analizy, nie mówiąc o dokonaniu głębszej analizy mechanizmów zjawisk przez te modele opisywanych.

Rozdział 8.4. rozpoczynają zdania: „*Izosteryczne ciepło adsorpcji jest istotnym parametrem w procesach adsorpcyjnych. Jest ono miarą oddziaływania pomiędzy cząsteczkami adsorbentu a atomami adsorbentu.*” Nie jest to zdanie prawdziwe, bowiem wypadkowa entalpia adsorpcji jest superpozycją energii oddziaływania adsorbat-powierzchnia (zwykle malejącej ze stopniem pokrycia czy zapełnienia) i adsorbat-adsorbat (zwykle rosnącej z pokryciem czy zapełnieniem). W tym samym rozdziale pojawia się zdanie: „*W celu wyznaczenia izosterycznego ciepła adsorpcji badanych materiałów...*”, które jest niezręczne, bowiem wyznacza się ciepło adsorpcji cząsteczek, a nie materiałów.

Analiza całości opracowania prowadzi do wniosku o skromnym udziale badań własnych, które zaczynają się na stronie 57 a kończą na 102. Strona 58 - metodyka opisana przez autorkę, nie zawiera elementów nowości naukowej. Ta sama strona - zaniepokojenie wzbudza badanie węgla bez ich odpopielenia. Oczywiście pozostałości po HCl odmywano (czy na gorąco? jakie przyjęto kryterium braku jonów chlorkowych?), niemniej nie stosowano drugiej części metody Korvera, czyli odmywania HF, zatem nie dziwi mnie obecność Si w próbkach.

Podczas analizy danych przedstawionych na rys. 6 autorka pisze: „*Stwierdzono, że modyfikacja węgla aktywnych WG-12, FPV oraz CWZ-22 za pomocą wodorotlenku oraz węglanu potasu w małym stopniu wpłynęła na zmianę gęstości nasypowej, bez względu na temperaturę modyfikacji oraz stosunek masowy modyfikatora do węgla.*” Czy jest to wniosek słuszny, zwłaszcza dla węgla WG-12 gdzie zmiany gęstości wynoszą aż 20,6 %?

Ogólnie w pracy podczas analizy wyników, autorka nie podejmuje próby odpowiedzi na pytanie: dlaczego? Taki brak wyjaśnienia obserwacji eksperymentalnych, któremu to wyjaśnieniu towarzyszyłyby propozycje mechanizmów odpowiednich zjawisk, jest ogromnym mankamentem opracowania i sprowadza je do pozycji czegoś w stylu „raportu technicznego” a nie dojrzałego opracowania naukowego.

Strona 73 - opis osi rzędnych na rysunkach 44 i kolejnych jest niepełny. Jeśli przedstawia się krzywą różniczkowej dystrybucji średnicy (promienia, szerokości połówkowej) porów to różniczkowanie musi być przeprowadzone względem jakiejś wielkości (promienia, średnicy itd.). Trudno też zrozumieć co kryje się pod pojęciem „rozmiar porów” (średnica? średnica połówkowa? promień?).

Strona 82 i następne - autorka nie sięga do wyników bardzo bogatej literatury dotyczącej badań metodami symulacji komputerowych procesów adsorpcji metanu i ditlenku

węgla na materiałach węglowych. A tutaj istnieje źródło ogromnej wiedzy, bowiem w USA realizowano wiele projektów dotyczących optymalizacji właściwości materiałów celem kumulacji metanu (najważniejszą pracą jest moim zdaniem: R.F. Cracknell, P. Gordon, K.E. Gubbins, Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 494).

Na str.83 jest sformułowanie: „wąskich objętości mikroporów”, które jest niezręczne.

Str.91 - autorka stwierdza: „Izosteryczne ciepło adsorpcji dostarcza ważnych informacji na temat charakteru powierzchni adsorbentu oraz wzajemnych oddziaływań zaadsorbowanych cząsteczek. Jest ono miarą oddziaływania między cząsteczkami adsorbentu i adsorbentu” co pozostaje w sprzeczności z przytoczonym stwierdzeniem ze strony 53 (otwierającym rozdział 8.4).

Analiza kształtu izoster adsorpcji (rys. 91 i kolejne) rodzi pytanie, czy izostery zawsze wykazywały przebieg liniowy? W literaturze naukowej donosi się o nieliniowości izoster, co może mieć duży wpływ na uzyskiwane wielkości ciepła izosterycznego, w pracy jednak brak refleksji na ten temat, a można dopatrywać się nieliniowości niektórych izoster (np. na rys.91).

Na stronie 91 autorka pisze: „Wartości izosterycznego ciepła adsorpcji w przedstawionych badaniach zostały oszacowane z wykorzystaniem wielotemperaturowych równań Sipsa (17), (28)–(30) w połączeniu z równaniem Clausiusa-Clapeyrona (22)” jest to stwierdzenie niefortunne. W tym miejscu rodzi się pytanie zadane wcześniej - dlaczego autorka nie dokonała pełnej weryfikacji modeli, sprawdzając nie tylko przebiegi izoterm ale i generowanego przez modele ciepła w pełnym zakresie zapelnienia? Pracę również znacznie wzbogaciłaby analiza korelacyjna parametrów stosowanych równań, o ile takowa nie istnieje w literaturze (w co wątpię).


Str.97 - wniosek o mniejszej adsorpcji metanu niż ditlenku węgla jest oczywisty, biorąc pod uwagę temperatury zredukowane i własności obu gazów. Ta sama strona i zdanie: „Ponieważ pod ciśnieniem 35 bar stosunek objętości gazu w zbiorniku z dobrymi adsorbentami do objętości pustego zbiornika jest najkorzystniejszy, celowe było przeanalizowanie wyników adsorpcji pod ciśnieniem 35 bar” jest niejasne.

Wnioski podsumowujące pracę są bardzo lakoniczne, a część z nich jest oczywista.

Podsumowanie: Niekwestionowanym jest to, że autorka wykonała badania eksperymentalne oraz pewne obliczenia teoretyczne. Jednakże moim zdaniem praca posiada tak znaczące mankamenty, że trudno uznać ją za dojrzałe i staranne opracowanie naukowe.

Jest to raczej „raport techniczny”. Głównymi bolączkami monografii są: brak wnikliwych studiów literaturowych, nieartykułowanie własnego zdania autorki oraz brak pogłębionej analizy uzyskanych rezultatów. Jednak to wszystko byłoby być może do wybaczenia, gdyby nie fakt, że recenzowana monografia nie posiada elementów nowości naukowej a jest jedynie zastosowaniem znanych powszechnie metod i procedur dla kilku komercyjnych węgli aktywnych.

W związku z powyższym, mimo ocenianego przeze mnie pozytywnie aspektu działalności dydaktycznej i organizacyjnej habilitantki, z przykrością stwierdzam, że przedstawiona rozprawa habilitacyjna nie spełnia warunków ustawowych dla prac habilitacyjnych wynikających z Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytułach w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 roku. W paragrafie 16.1 znowelizowanej wersji tej ustawy pada stwierdzenie, że *„do postępowania habilitacyjnego może zostać dopuszczona osoba, która posiada stopień doktora oraz osiągnięcia naukowe lub artystyczne, uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiące znaczny wkład autora w rozwój określonej dyscypliny naukowej lub artystycznej oraz wykazuje się istotną aktywnością naukową lub artystyczną.”* Ze smutkiem stwierdzam, że moim zdaniem osiągnięcia autorki recenzowanego wniosku nie spełniają tego podstawowego warunku.



Artur P. Terzyk, Toruń 10.11.2017.