



Wrocław, 6 maja 2022r.

dr hab. inż. Piotr Jamróz, prof. uczelni
Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska
Wyb. St. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: piotr.jamroz@pwr.edu.pl
tel. 071 320 38 07, fax 071 320 38 07

Recenzja rozprawy doktorskiej pana **mgr Rafała Olchowskiego**, pt.

Mezoporowate materiały węglowe jako repliki materiału SBA-15 – synteza, charakterystyka i zastosowanie w analityce wybranych pierwiastków śladowych

Zrealizowanej w **Wydziale Chemii**
Instytutu Nauk Chemicznych
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

pod kierunkiem **prof. dr hab. Ryszarda Dobrowolskiego**
i dr Joanny Dobrzyńskiej

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Rafała Olchowskiego dotyczy otrzymywania i charakterystyki nowego typu materiałów węglowych, bazujących na mezoporowatym węglu CMK-3, który z kolei był repliką materiału krzemionkowego SBA-15. Wybór tematyki badawczej przez mgr Rafała Olchowskiego jest bardzo trafny ponieważ mezoporowate materiały węglowe obecnie cieszą się bardzo dużą popularnością ze względu na ich uporządkowaną budowę. Dodatkowo, ich budowa chemiczna jak i ich struktura pozwala na ich łatwą modyfikację jak i dalszą aplikację. Obecnie modyfikowane i niemodyfikowane mezoporowate węgle mają bardzo dużo zastosowań. Można je stosować jako specjalne absorbery w inżynierii środowiska, jako nośniki heterogenicznych katalizatorów, w chemii analitycznej do separacji i



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

zatrężenia analitów, itd. Oczywiście zastosowań ich jest znacznie więcej i nie ograniczają się one tylko do wymienionych powyżej. W związku z nieustannym rozwojem nauki, w dalszym ciągu trwają prace związane z modyfikacją mezoporowatych materiałów węglowych różnymi związkami chemicznymi celem nadania im specyficznych własności.

W pracy doktorskiej, pan mgr Rafał Olchowski po raz pierwszy zmodyfikował termicznie mezoporowane węgle dicyjanoamidem, tiomocznikiem, diklofenakiem sodu oraz przeprowadził utlenienie powierzchniowe mezoporowatych węgli za pomocą ozonu (O_3). Tak uzyskane (utlenione) węgle były podstawą do dalszej ich modyfikacji, np. za pomocą L-argininy, związków Zr i Fe oraz kwasu fosforowego (V). Na uwagę zasługuje fakt, że mgr Rafał Olchowski bardzo kompleksowo scharakteryzował tak otrzymane materiały węglowe. Zastosował w pracy doświadczalnej szereg technik eksperymentalnych stosowanych w inżynierii materiałowej/powierzchni do ustalania składu chemicznego, struktury oraz do obrazowania materiału, m.in. dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD), rentgenowską spektrometrię fotoelektronów (XPS), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), spektroskopię w podczerwieni (FTIR) oraz Ramana (RS), itd.

Praca mgr Rafała Olchowskiego jest związana z zastosowaniem nowego typu materiałów węglowych opartych na mezoporowatym węglu, w inżynierii środowiska tj. do usuwania toksycznych związków, jak i w chemii analitycznej, tj. do separacji i wzbogacania analitów jako element przygotowania próbki do pomiaru. Autor rozprawy skupił się na usuwaniu arsenazo III oraz jonów Cr(VI) ze ścieków modelowych. Dodatkowo, opracował procedury czułego oznaczania jonów Pb(II) i U(VI) w modelowych wodach opadowych. Podjęta tematyka pracy doktorskiej wpisuje się w koncepcję zielonej chemii i dotyczy poszukiwania nowych, tanich i nietoksycznych materiałów węglowych, które mogą być składnikiem (wypełnieniem) np. kolumn stosowanych do oczyszczania specjalnego typu ścieków lub jako element sorbentów w technikach ekstrakcji do fazy stałej (SPE) do separacji i zatrężenia analitów.

Na uwagę zasługuje fakt, że otrzymane tutaj nowe materiały węglowe prawdopodobnie będzie można zastosować jako element katalizatorów heterogenicznych, lub adsorberów toksycznych gazów lub par, do odzysku cennych metali, itd. co zwiększa charakter użyteczny pracy doktorskiej.

Uwagi szczegółowe

Układ pracy doktorskiej mgr Rafała Olchowskiego jest typowy dla takiego rodzaju prac. Praca ma objętość 282 stron i składa się ze wstępu, części teoretycznej, celu pracy oraz części doświadczalnej. Dodatkowo rozprawa doktorska zawiera wykaz stosowanych akronimów, streszczenia w języku polski oraz angielskim, spis

cytowanej literatury oraz wnioski. Dodatkowo p. mgr Rafał Olchowski zamieścił w pracy życiorys naukowy.

Część teoretyczną, stanowiącą wstęp literaturowy (a zarazem odnośnik do prezentowanej później części doświadczalnej) oceniam bardzo dobrze. Liczy ona 97 stron i stanowi kompendium wiedzy dotyczącej materiałów węglowych, opartych na mezoporowatym węglu. W tej części, p. mgr Rafał Olchowski zaprezentował w sposób przejrzysty przegląd literatury związany z mezoporowatymi węglami. Bardzo szczegółowo omówił metody otrzymywania tego rodzaju węgla jak i metody ich modyfikacji. Następnie, zaprezentował charakterystykę fizykochemiczną mezoporowatych węgla jak i również ich potencjalne zastosowania w nauce i technice. Dalsza część tego cyklu dotyczy określenia źródeł zanieczyszczenia różnymi związkami m.in. arsenu, chromu, uranu oraz ołowiu, w środowisku naturalnym. Dodatkowo zawiera informację o ich mobilności i biodostępności, wpływie na organizmy żywe oraz metodach ich oznaczania. Pan mgr Rafał Olchowski szczegółowo opisał różne techniki oznaczania analitów, bazujących na technikach spektrometrii atomowej jak i cząsteczkowej. Według mnie najbardziej cenną częścią wstępu literaturowego są Tabele 2, 3 i 4 w których to p. mgr Rafał Olchowski zaprezentował w sposób syntetyczny własności mezoporowatych materiałów węglowych oraz ich zastosowania w inżynierii środowiska, w chemii analitycznej oraz w katalizie heterogenicznej. Ze względu na bardzo dużą liczbę cytowanych artykułów naukowych w pracy doktorskiej, analiza przedstawionych tabel pozwala na szybkie znalezienie informacji o zmodyfikowanych materiałach węglowych jak również ich parametrach fizykochemicznych.

W dalszej części rozprawy doktorskiej zaprezentowano cele pracy. Są one jak najbardziej dobrze zdefiniowane i pokrywają się z dalszą częścią pracy, tj. częścią eksperymentalną.

Następnie autor rozprawy przechodzi do rozbudowanej części eksperymentalnej (130 stron). Na początku, p. mgr Rafał Olchowski bardzo szczegółowo opisuje procedurę otrzymania węgla mezoporowatego CMK-3 metodą „twardego” odwzorowania z szablonu krzemionkowego SBA-15, który był podstawą do dalszych jego modyfikacji. Najciekawszą częścią tego rozdziału jest optymalizacja etapu odmywania szablonu krzemionkowego, w taki sposób aby materiał posiadał dużą powierzchnię właściwą i niską zawartość SiO₂.

Otrzymany mezoporowaty węgiel CMK-3 był modyfikowany tiomocznikiem, diklofenakiem sodu, dicyjanodiamidem, ozonem, ozonem a następnie L-argininą, ozonem a następnie związkami Fe i Zr, ozonem a następnie kwasem fosforowym (V). Pozwoliło to na otrzymanie 7 głównych grup materiałów węglowych z wyjściowego węgla mezoporowatego CMK-3. Tak uzyskane zmodyfikowane węgle zostały dogłębnie scharakteryzowane. Wyznaczono izotermy adsorpcji/desorpcji azotu oraz rozkład wielkości porów. Zmierzono widma proszkowej dyfrakcji promieniowania

rentgenowskiego - XRD (także niskokątowe), co pozwoliło na wyznaczenie stopnia uporządkowania porów. Dopelnienie tych badań było wykonanie mikrofotografii za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz składu pierwiastkowego za pomocą analizy elementarnej CNH, spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX) oraz rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS). Wyznaczono także potencjał zeta jak i wartość pH_{pow} . W pracy brakuje mi metodyki wyznaczenia pH_{pow} . Czy może otrzymane tutaj materiały węglowe były miareczkowane metodą Boehma? Jest to dość powszechnie stosowana metoda do charakterystyki takiego typu materiałów i oznaczania stężenia tlenowych grup funkcyjnych. Ostatecznie zarejestrowano także widma w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR), Ramana i XPS mezoporowatych węgli. Szczególnie ta ostatnia metoda charakterystyki materiałów jest cenna, ponieważ pozwala wyznaczyć otoczenie chemiczne węgla, azotu, siarki czy tlenu. Na uwagę zasługuje zastosowanie przez mgr Rafała Olchowskiego szeregu technik badawczych do wyznaczenia składu chemicznego, struktury jak i parametrów fizykochemicznych nowych materiałów. W Tabeli 45 zebrano charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów węglowych wraz z wyznaczonymi parametrami. Brakuje mi tutaj porównania tych parametrów z wartościami literaturowymi oraz dyskusji. Czy może podjęto próby zarejestrowania tutaj mikrofotografii za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM)? Pozwoliłoby to rozróżnić subtelne różnice w strukturze materiałów węglowych w skali nanometrycznej. Czy może były wykonane pomiary za pomocą techniki dynamicznego rozpraszania światła (DLS) w celu określenia średniego rozmiaru hydrodynamicznego otrzymanych materiałów węglowych?

Mezoporowate materiały węglowe były też modyfikowane termochemicznie. W jaki sposób były dobierane temperatury prażenia (lub zakresy temperatur) węgli mezoporowatych z wybranymi związkami chemicznymi. Czy te temperatury zostały zoptymalizowane? Inne pytanie dotyczy kryterium wyboru sacharozy jako prekursora węglowego do otrzymywania bazowego mezoporowatego węgla typu CMK-3. Jakimi byłyby kryteria wyboru tego związku organicznego?

Następny rozdział dotyczy badań sorpcji arsenazu (III), jonów Cr(VI), Pb(II) oraz U(VI) na wcześniej uzyskanych materiałach węglowych. Analizowano także sorpcję na tych materiałach jonów As(V) oraz Cr(III). Zoptymalizowano pH adsorpcji i wyznaczono kinetykę oraz izotermy adsorpcji dla optymalnych wartości pH. Wyznaczono także mechanizmy adsorpcji analizowanych jonów oraz związku arsenoorganicznego. Ciekawym i praktycznym wątkiem podjętym w pracy jest określenie wpływu jonów konkurencyjnych na właściwości adsorpcyjne materiałów węglowych. Analizowano także procesy desorpcji jonów: Cr(VI), Pb(II), U (VI) oraz arsenazu (III) w celu określenia charakteru oraz stężenia substancji wymywających (regenerujących) adsorbery. Czy może były podjęte próby kilkukrotnego zastosowania tych samych adsorberów? Jaki jest tzw. czas życia, tj. cykli adsorpcja/desorbcja tych materiałów węglowych?

Przeprowadzone badania sorpcji/desorpcji na materiałach węglowych pozwoliły opracować odpowiednie procedury usuwania arsenazo III z ścieków laboratoryjnych (stosowano modelowy mocz lub modelową surowicę krwi) oraz Cr(VI) ze ścieków galwanicznych. W przypadku Pb(II) i U(VI) opracowano procedurę ich czułego oznaczania (z użyciem otrzymywanych materiałów węglowych) w modelowych wodach opadowych. Do oznaczenia Pb(II) zastosowano HR-CS GF AAS a w przypadku U(VI) spektrofotometrię w zakresie widzialnym (Vis). Metoda oznaczania U(VI) bazowała na barwnym kompleksie jakie tworzy arsenazo III z jonami U (VI). Czy zostały podjęte próby oznaczenia U(VI) za pomocą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (F AAS) lub AAS z kuwetą grafitową (GF AAS)? Jaki był całkowity czas przeprowadzenia analizy (procedury), biorąc pod uwagę, że sam proces adsorpcji Pb(II) i U (VI) na materiałach węglowych wynosił 24 godziny. Czy istnieje możliwość skrócenia tego czasu?

Ostatecznie wyznaczono dla zaproponowanych procedur analitycznych: granice wykrywalności, granice oznaczalności, zakres liniowości oraz współczynniki wzbogacenia. W tym rozdziale brakuje mi porównania wyznaczonych parametrów analitycznych (np. granic wykrywalności), z powszechnie znanymi technikami pomiarowymi, np. ICP-OES/ICP-MS/F AAS/GF AAS. Dodatkowo, brakuje mi analizy certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM), itd. Natomiast bardzo cenny jest rozdział pracy doktorskiej, związany z szacowaniem niepewności pomiarowej stężenia Pb i U oraz określenia budżetu niepewności.

Inne pytania/uwagi do części teoretycznej i eksperymentalnej:

- Str. 237-238. Na jakiej podstawie wyznaczono zakres liniowości wskazań Pb i U. Czy wyznaczając zakres liniowości wskazań, analizowano także wyższe stężenia Pb i U ?
- Str. 181-187 Rys. 110,111,112,113,114. Może lepszym rodzajem zaprezentowania danych byłoby określenie % zaadsorbowanych jonów lub związków chemicznych, biorąc pod uwagę, że były stosowane różne stężenia Cr(VI), arsenazo III, itd. Pozwoliłoby to na lepsze porównanie wyników badań eksperymentalnych;
- Skąd we wzorze 12 określający stężenie U pojawił się współczynnik 0,001?

Praca kończy się rozbudowanym podsumowaniem w formie wniosków. W tej części sformułowano 20 wniosków, które trafnie określają zakres pracy oraz wyniki badań doświadczalnych. Na końcu pracy doktorskiej został zamieszczony spis cytowanej literatury. Doktorant cytuje aż 478 pozycji literaturowych. Analiza źródeł literaturowych pozwala mi stwierdzić, że zostały one dobrze dobrane i dotyczą w głównej mierze tematyki pracy doktorskiej.

Z obowiązku recenzenta muszę stwierdzić, że w pracy można znaleźć kilka błędów stylistycznych i tzw. niefortunne sformułowania. Jednak nie mają one żadnego wpływu na wysoką ocenę pracy doktorskiej. Rozprawa doktorska została napisana poprawną polszczyzną.

Należy także nadmienić, że pan mgr Rafał Olchowski jest współautorem 9 artykułów o sumarycznym współczynniku oddziaływania (IF) ~35 oraz szeregu materiałów pokonferencyjnych (referatów) i innych publikacji (15). Dodatkowo Jego prace były cytowane odpowiednio 63 i 53 razy, a wskaźnik Hirscha wynosi odpowiednio 5 i 4 (według bazy Scopus i Web of Science WoS, stan na 5.05.2022r.). Zaprezentowane powyżej współczynniki dorobku naukowego p. mgr Rafała Olchowskiego są bardzo dobre, biorąc pod uwagę, że głównie publikacje te powstały po 2018 roku. Pan mgr Rafał Olchowski brał czynny udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych. Wygłosił on aż 10 referatów oraz był współtwórcą 8 posterów.

Podsumowanie

Recenzowana rozprawa doktorska p. mgr Rafała Olchowskiego stanowi oryginalne rozwiązanie szeregu problemów naukowych, dotyczących otrzymywania nowych materiałów węglowych, ich bardzo szczegółowej charakterystyki jak również poszukiwania zastosowań tak otrzymywanych materiałów. Recenzowana rozprawa doktorska zawiera istotne elementy nowości naukowych a zawarte uwagi mają jedynie charakter polemiczny i nie umniejszają wysokiej oceny pracy doktorskiej.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej pana mgr Rafała Olchowskiego mogą zaliczyć:

- Otrzymanie nowego rodzaju mezoporowatych węgli zmodyfikowanych dicyjanoamidem, tiomocznikiem, diklofenakiem sodu;
- Utlenienie mezoporowatych węgli ozonem (O₃) oraz ich dalsza modyfikacja za pomocą L-argininy, związków Zr i Fe oraz kwasem fosforowym w celu uzyskania nowych materiałów węglowych;
- Bardzo szczegółowa charakterystyka tak uzyskanych materiałów węglowych;
- Zastosowanie techniki XPS do badań składu chemicznego (i otoczenia chemicznego C, O, N, S) otrzymanych materiałów węglowych oraz do badania mechanizmu adsorpcji związków lub jonów na ich powierzchni;
- Opracowanie nowych procedur usuwania arsenazo III oraz jonów Cr(VI) odpowiednio ze ścieków laboratoryjnych oraz ze ścieków galwanicznych;
- Opracowanie nowych procedur analitycznych oznaczania Pb i U w wodach opadowych po wzbogaceniu na mezoporowatych materiałach węglowych.

Ze względu na wysoki poziom naukowy pracy doktorskiej, którego odzwierciedleniem jest m.in. opublikowanie wyników badań doświadczalnych (będących podstawą pracy

doktorskiej) w 3 artykułach naukowych w czasopismach będących na liście MEiN (wszystkie o liczbie punktów MEiN 140) oraz w 7 innych publikacjach/referatach **wnoszę o wyróżnienie pracy**. Praca doktorska ma charakter interdyscyplinarny i wpisuje się w nowoczesny trend chemii materiałów węglowych. Dodatkowo na szczególną uwagę zasługuje fakt, że p. mgr Rafał Olchowski, nie skupił się jedynie na otrzymaniu i scharakteryzowaniu mezoporowatych węgla, ale zastosował tak uzyskane materiały w inżynierii środowiska do usuwania toksycznych związków: arsenazo III, jonów Cr(VI) jak i przygotował nowe procedury oznaczania Pb (II) i U (VI) z zastosowaniem tych materiałów węglowych do separacji i wzbogacenia analitów. Ponadto, uzyskane wyniki badań doświadczalnych zawarte w pracy, mogą być podstawą dalszych artykułów naukowych jak i przyszłej pracy naukowo-badawczej dotyczącej np. oznaczania toksycznych metali oraz ich form specyjalnych.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona przez pana mgr Rafała Olchowskiego, rozprawa doktorska pt. „Mezoporowate materiały węglowe jako repliki materiału SBA-15 – synteza, charakterystyka i zastosowanie w analityce wybranych pierwiastków śladowych” spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie pana mgr Rafała Olchowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnoszę także o wyróżnienie pracy doktorskiej.

6 maja 2022


Piotr Jamróż