



Ocena

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Justyny Majewskiej** p.t. „Otrzymywanie i właściwości fizykochemiczne kompozytów biomorficznych z roślin włóknistych”

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska o w/w tytule wykonana przez panią Justynę Majewską zawiera 96 stron. Zasadniczy opis pracy obejmuje 78 stron, zestaw oznaczeń używanych skrótów 1 stronę, wykaz tabel 1 stronę, opis 67 rysunków 3 strony, lista dorobku publikacyjnego autorki 3 strony i spis 128 pozycji cytowanej literatury pozostałe 3 strony. Na wstępie pragnę podkreślić, że zamieszczony na początku opis rysunków znacznie ułatwia czytanie rozprawy. Dobry wgląd w ocenę dorobku naukowego daje zamieszczona lista dorobku publikacyjnego autorki.

Praca doktorska pani Majewskiej została wykonana pod kierunkiem uznanej specjalistki w dziedzinie fizyki węgla pani doc. dr hab. Marty Krzesińskiej.

Używanie i stosowanie różnego rodzaju kompozytów w sposób przypadkowy lub też nie zupełnie świadomy wykorzystywane było od zarania prowadzenia gospodarki przez ludzkość. Oczywiście świadome w pełni i szeroko oparte o badania naukowe szukanie i badanie kompozytów przypada na dwudziesty i obecny wiek. Dotyczy to głównie kompozytów: węgiel/węgiel, włókna węglowe/włókna ceramiczne, włókna węglowe/włókna różnych metali i stopów. Szukanie nowych kompozytów opartych o nośniki uzyskiwane z roślin jest ze względu na problem ochrony środowiska bardzo aktualny i wysoce pożyteczny. Uważam więc, że wybór tematu rozprawy jest bardzo trafny.

Do realizacji pracy autorka wykorzystwała jako prekursorów dla nośników kompozytów dwie rośliny włókniste a mianowicie bambus o pełnej łodydze (SIB) i jukę ogrodową (YF).

Część pierwszą poprzedza krótka, ale jasno sformułowana przedmowa, w której uzasadniony jest wybór tematu, a następnie krótko opisane poszczególne części rozprawy.

I. Wstęp przedstawia istotę otrzymywania biomorficznych ceramiek i kompozytów. Schemat przedstawiony na rys. 1 jasno obrazuje sposoby otrzymywania biomorficznych ceramiek i kompozytów. Mamy tu też zwięzły rys historyczny otrzymywania karbonizowanych materiałów roślinnych. Autorka zwraca uwagę na istotne badania Byrne'a i Nagle'a z lat 90-tych ubiegłego wieku. Zwrócili oni uwagę na to, że podczas obróbki termicznej drewna w atmosferze gazu obojętnego następuje odwodornienie i pojawienie się rosnących płaszczyzn grafenowych w karbonizowanym materiale. Poprzez infiltrację przy obniżonym ciśnieniu żywicami uzyskiwali kompozyt węgiel/węgiel. Wspomina też o ceramice drewnianej. Wymienieni autorzy prowadzili też infiltrację drewna ciekłym krzemem otrzymując kompozyt Si/SiC. Dalej wspomina o infiltracji matrycy węglowej uzyskanej z obróbki termicznej roślin włóknistych metalami. Wspomina o dobrych właściwościach mechanicznych tych materiałów. Zwraca uwagę na wykorzystanie włókien naturalnych w wytwarzaniu biodegradowalnych, ekologicznych kompozytów. Wymienia zalety wprowadzania włókien roślinnych do kompozytów w miejsce włókien szklanych (obniżenie np. ciężaru właściwego). Zwraca uwagę na konieczność poprawienia adhezji włókien. Można to osiągnąć przez rozciąganie, kalandrowanie lub dodatkową obróbkę termiczną (obróbka fizyczna), ale też przez dodatkową obróbkę chemiczną. Na koniec wymienia pozytywne

cechy kompozytów zawierających włókna naturalne roślin wskazując na ich dużą wytrzymałość mechaniczną oraz niską gęstość i szerokie zastosowanie. W opisie prekursorów roślinnych wyżej wspomnianych- bambusa i juki przedstawione zostały opisy ich budowy biologicznej ze wskazaniem na możliwość uzyskania podczas ich obróbki termicznej odpowiedniej struktury porowatej materiału węglowego. W omawianiu budowy łądygi bambusa zwraca szczególną uwagę na obecność sklerenchymy decydującej o wysokiej wytrzymałości mechanicznej łądygi tej rośliny.

Uzasadnienie wyboru juki do otrzymywania matryc biokompozytów jest przekonywująco uzasadnione. Zwraca uwagę na wybór tych jednoliściennych roślin ze względu na ich jednorodny przekrój poprzeczny łądygi, a zatem jednorodny rozkład porów. W dalszej części następuje opis wypełniaczy użytych w pracy: alkoholu furfurylowego (FA) oraz chityny. Jasny jest opis chemicznych procesów zachodzących w tych związkach pod wpływem obróbki termicznej celem uzyskania polialkoholu furfurylowego (PFA) i chitozanu z chityny. W ostatniej części wstępu znajdujemy cel pracy i przedstawiony graficznie plan pracy konsekwentnie realizowany w dalszej części rozprawy.

II. Część doświadczalna zaczyna się od charakterystyki prekursorów roślinnych (SIB i YF) opartej o analizę elementarną (C,H,N) i określenie zawartości procentowej substancji organicznych w tych roślinach. Dalej następuje opis infiltracji i karbonizacji. Jasno przedstawiają to rys. 14 i rys. 15. Wystarczająco dokładnie w punkcie 4 opisano metody pomiarów i aparaturę stosowane w tej pracy (10). Ciekawe są uwagi dotyczące pomiaru skurczu i sztywności struktury wyznaczanej w oparciu o pomiar prędkości fal ultradźwiękowych rozchodzących się w badanych strukturach.

III. Wyniki badań i dyskusja są słusznie opisane najszerzej i zaprezentowane w trzech częściach.

Próbki bambusa i juki poddano karbonizacji. W tabeli 3 podano wyniki analizy elementarnej tych karbonizatów dla trzech różnych HTT. Ciekawe jest wyjaśnienie wzrostu ilości tlenu w biokarbonizatach uzyskanych w temperaturach powyżej 600°C. Analizę rozkładu termicznego oparto o TGA i DSC. Ubytek masy w funkcji HTT świadczy o przebiegu procesu pirolizy. Jak widać z rys. 20 największe zmiany obserwuje się w przedziale od 300 do 600°C. Zjawisku pirolizy towarzyszy skurcz inny w kierunku radialnym a inny w kierunku wzdłużnym dla obu karbonizatów. Skurcz ten wyraźniejszy jest dla karbonizatu juki. Z przebiegu wzrostu gęstości wraz ze wzrostem HTT autorka słusznie wnioskuje o wroście upakowania struktury karbonizatów. Struktura i rozkład porów uzyskano w oparciu o niskotemperaturową adsorpcję i porozymetrię rtęciową. Uzyskane wyniki przedstawiono odpowiednio na rys. 24 dla SIB i na rys. 25 dla YF. Rozkład porów został skorelowany z analizą zdjęć mikroskopowych (mikroskop świetlny i skaningowy).

Analiza prędkości ultradźwięków pokazuje anizotropowe ich rozchodzenie zarówno w SIB jak i w YF oraz ich karbonizatach. Jest ona najwyższa dla kierunku wzdłużnego surowych roślini osiąga w tym kierunku maximum dla HTT=800°C dla SIB, zaś dla YF dla HTT=750°C.

Badania przewodnictwa wskazują na wyraźny jego wzrost ze wzrostem HTT dla obu karbonizatów. Tłumaczenie tego wzrostu rozwojem warstw grafenowych i rozbudową krystalitów turbostratycznych zgodnie z Byrne i Nagle. Dobrze byłoby to jednak poprzeć własnymi badaniami XRD. Właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni karbonizatów określono metodą Boehma i zestawiono w tabeli 4. Charakter powierzchni obu karbonizatów jest kwasowy. Jednak karbonizat YF350 różni się zawartością grup zasadowych (karbonylowych).

Bardzo ciekawe i dobrze zinterpretowane są wyniki spektroskopii FT-IR. Odpowiednie piki widm pozwoliły na określenie powierzchniowych grup funkcyjnych występujących w biokarbonizatach. Ogólnie można stwierdzić, że ze wzrostem HTT maleje ilość grup powierzchniowych i to bardziej dla SIB. Znajomość grup powierzchniowych i ich ilości daje możliwość wykorzystania karbonizatów i ich biokompozytów w procesach katalizy i bardziej złożonych technologi.

W drugiej części tego rozdziału opisano sposób otrzymywania kompozytów na bazie biokarbonizatów. Pierwszym otrzymanym i opisanym jest karbonizat SIB infiltrowany PFA. Według wzoru 5 określono udział masowy polimeru PFA po jego karbonizacji w kompozycie. Badania kompozytu były podobne jak dla karbonizatów. W kompozycie zaobserwowano wyraźną zmianę rozkładu porów. Wynik potwierdzają zdjęcia mikroskopowe. Obecność karbonizowanego PFA prowadzi do niewielkiego wzrostu prędkości ultradźwięków i przewodnictwa elektrycznego. Kompozyt YF/PFA charakteryzuje się najwyższym wypełnieniem w $HTT=500^{\circ}C$, co w pracy zostało wyjaśnione. Z analizy elementarnej porównania PFA i YF/PFA widać, że zawartość azotu i tlenu maleje ze wzrostem HTT. Prawidłowo też wyjaśniono spadek gęstości rzeczywistej dla kompozytu dla $HTT=950^{\circ}C$. Istotna jest zmiana rozkładu objętości porów w kompozycie w porównaniu z biokarbonatem. Potwierdzona to obrazami mikroskopowymi. Z widm FT-IR widać wyraźny spadek ilości powierzchniowych grup funkcyjnych w kompozycie (47).

W dalszej części pracy opisano otrzymywanie kompozytów biokarbonizatów bambusa i juki infiltrowanych chitozanem. Poddano je badaniom podobnym do tych gdzie napelniaczem był PFA. W SIB/Ch tylko dla niskich HTT mamy wyraźne różnice przewodnictwa elektrycznego. Kompozyt YF/Ch dla $HTT=750^{\circ}C$ wyróżnia się największym „przyjęciem” polimeru również w porównaniu z SIB/Ch. Także i tu następuje wyraźna zmiana rozkładu objętości porów co obserwujemy też w sposób ewidentny na zdjęciach mikroskopowych (rys.60). Ciekawe jest to, że w kompozytach tych następuje przyrost grup funkcyjnych w porównaniu z samym nośnikiem YF (widmo na rys.63).

W trzeciej części przedstawiono wstępne badania wykorzystania praktycznego otrzymanych karbonizatów oraz kompozytów. Skupiono się na trzech próbach zastosowania. Chodzi o wykorzystanie ich jako potencjalnych sond tlenometrycznych. W oparciu o badania EPR stwierdzono w karbonizatach duży sygnał dla $HTT=550^{\circ}C$ (co jest związane z dużym stopniem odwodnienia w tej temperaturze) wrażliwy na obecność tlenu O_2 . I to wskazuje autorka jako sondę tlenometryczną. Dalsze wykorzystanie to zastosowanie ich jako katalizatorów w reakcji mokrego utleniania fenolu. Wreszcie trzeci sposób wykorzystania autorka widzi w zastosowaniu ich jako adsorbentów do usuwania jonów $As(III)$ z roztworów. W przypadku drugiego zastosowania użyto rozdrobnionego karbonizatu SIB jako katalizatora katalitycznej reakcji utleniania fenolu za pomocą H_2O_2 . Porównawczy wynik z zeolitem jest obiecujący. Autorka stwierdza uczciwie, że trzeba go użyć o wiele więcej w porównaniu z zeolitem, ale spełnia on w odróżnieniu od zeolitu zasady ochrony środowiska.

Wykorzystanie SIB jako adsorbenta jonów As realizuje się przez wykonanie z karbonizatu SIB węgla aktywnego. Warunki optymalne otrzymywania tego węgla aktywnego to temperatura $650-850^{\circ}C$ i aktywacja parą wodną. Optymalna HTT to $750^{\circ}C$. Węgiel aktywny uzyskiwano z SIB i z kompozytu YF/Ch. Pojemność adsorpcyjna tych węgli aktywnych jest wyższa od wielu adsorbentów np. hematytu lub czerwonego błota, a porównywalna z tą jaką posiada aktywny glin. Przykłady zastosowań nie są może bardzo imponujące, ale pokazują nową drogę wykorzystania kompozytów opartych na nośnikach roślinnych.

Cytowane pozycje literaturowe są bardzo trafne. Zatrzymam się tu szczególnie na pozycjach 82 oraz 85. Pozycja 85 to klasyk w opisie przejście $FA \rightarrow PFA$ zawsze bardzo aktualny.

Profesor Fitzer włożył duży wkład w badania procesu otrzymywania węgla szkłopodobnego. Nie znam lepszego modelu węgla szkłopodobnego jak zaproponowany przez Jenkinsa i Kawamurę (poz. 82).

Zarówno literatura opisu historycznego jak i merytorycznego w pracy jest bardzo dobrze wybrana.

Wybór tematu jest bardzo trafny ze względu na ochronę środowiska jak i rozszerzenie wiedzy o kompozytach. Układ pracy, jak już wspomniałem na wstępie, jest przejrzysty. Realizacja założeń jest prowadzona konsekwentnie. Wnioski są logiczne i prawidłowe.

Są jednak też drobne potknięcia jak na przykład stwierdzenie o „dobrych właściwościach elektrycznych”. Nie wiemy czy chodzi o obniżenie czy też o podwyższenie przewodnictwa elektrycznego. W pracy autorka stosuje nazwę *węgiel szklisty* zamiast poprawnej *węgiel szkłopodobny* (glassylike karbon). Wprawdzie logiczne jest wyciąganie wniosków o zmianie struktury zachodzącej w zwęglanym karbonizacji podczas obróbki termicznej (wzrost ilości płaszczyzn grafenowych czy wzrost krystalitów turbostratycznych) w oparciu o wzrost przewodnictwa elektrycznego, ale bardziej przekonujące byłoby tu przeprowadzenie badań XRD. Gdy mowa o badaniach EPR warto, co polecam w przyszłych badaniach karbonizacji Rozszerzyć te badania o metodę EPR in situ.

W pracy doszukałem się czternastu „literówek”, ale jest to i tak mało w tej obszernej pracy. Powyższe uwagi nie zmniejszają mego zdecydowanego przekonania o bardzo wysokiej ocenie tej rozprawy. Praca została napisana w poprawnym języku polskim i z przyjemnością się ją czyta. Podniesienie w niej ważnego problemu ekologicznego uzupełnia jej wysoki poziom merytoryczny. Z przyjemnością zauważyłem przy licznych wynikach podanie oceny błędów pomiarów.

Biorąc pod uwagę całokształt rozprawy stwierdzam, że spełnia ona bardzo dobrze wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o jej przyjęcie przez Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej do obrony. Ponadto z przekonaniem wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

Dr Rzepka

WNIOSEK o WYRÓŻNIENIE

Uzasadnienie:

- a) bardzo dobry wybór tematu związany z poszukiwaniem rozwiązań ekologicznych
- b) konsekwentna realizacja planu badań
- c) rozprawa o charakterze interdyscyplinarnym na wysokim poziomie merytorycznym
- d) bardzo dobry wybór metod badawczych
- e) właściwe wnioskowanie i ciekawe opracowanie rozprawy
- f) wysoka ocena wszechstronna całokształtu rozprawy.

Dr Rzepka