

Dr hab. Wojciech Fabianowski

Warszawa, 5 XII 2018

Wydział Chemiczny

Politechnika Warszawska

Noakowskiego 3; 00 664 Warszawa

Tel. (022) 234 7670; kom. 0603980373

e-mail [wofab@ch.pw.edu.pl](mailto:wofab@ch.pw.edu.pl)

**Opinia o rozprawie doktorskiej mgr Macieja Stanisława Fronczaka  
pt. "Adsorpcja związków organicznych i jonów metali na grafitopodobnym azotku  
węgla i materiałach węglowych"**

Praca pt. "Adsorpcja związków organicznych i jonów metali na grafitopodobnym azotku węgla i materiałach węglowych" została przedłożona przez mgr Macieja Stanisława Fronczaka Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego jako rozprawa doktorska. Praca zawiera 270 stron, 311 wykresów i rysunków, 44 tabele, 403 odnośniki literaturowe. Praca podzielona jest w logiczny sposób na 8 rozdziałów, w tym pierwsze 4 rozdziały stanowią przegląd części literaturowej dotyczącej ogólnie mówiąc podstaw fizykochemicznych procesu adsorpcji oraz metod syntezy i charakteryzowania adsorbentów na bazie azotku węgla i innych materiałach węglowych. W następnych czterech rozdziałach 5 - 8 przedstawiono w sposób szczegółowy wyniki prac doświadczalnych syntezy grafitopodobnego azotku węgla, badanie właściwości fizykochemicznych oraz adsorpcyjnych, w kolejnym rozdziale opisano syntezę i właściwości fizykochemiczne i adsorpcyjne odpowiednio utlenionego powierzchniowo węgla aktywnego, utlenionych włókien węglowych oraz materiałów grafenopodobnych otrzymywanych w ciekawej metodzie utleniania w plazmie tlenowej serii alifatycznych alkoholi. W kolejnym punkcie przedstawiono podsumowanie i wnioski oraz cytowaną literaturę. Jest to poprawny sposób przedstawiania prac tego rodzaju, pozwala na szybkie zorientowanie się w zawartości merytorycznej pracy, jest zwarty i logiczny. Stanowi dokumentację przeprowadzonych doświadczeń i w ten sposób ta kilkuletnia, intensywna praca głównie chemika-syntetyka, chemika-analityka i przede wszystkim samodzielnego chemika-badacza zostaje zachowana i może być wykorzystana w dalszych pracach naukowych. Promotorem pracy jest dr hab. Michał Bystrzejewski, profesor Uniwersytetu Warszawskiego zatrudniony w Pracowni

Fizykochemii Nanomateriałów, Zakład Dydaktyczny Chemii Fizycznej i Radiochemii, Wydział Chemii UW.

Rozprawa doktorska mgr Macieja Fronczaka dotyczy ważnego współczesnego zagadnienia technologicznego jakim są procesy rozdzielania, zateżania, wydzielania. Zwykle w technologii chemicznej stosujemy do tego celu procesy destylacji, destylacji próżniowej, rafinacji – procesy wykorzystujące wysoką temperaturę i zmniejszone ciśnienie. A przecież w Naturze biegają bardzo wyrafinowane i selektywne procesy rozdziału i wszystkie w temperaturze około 37<sup>0</sup>C, w środowisku wodnym i przy normalnym ciśnieniu. A zatem stanowiące ich podstawę procesy membranowe a bardziej szczegółowo procesy adsorpcji i dyfuzji, desorpcji są podstawą rozdziału, wyodrębniania i zateżania. Poszukiwanie nowych rozwiązań technologicznych wymaga pójscia właśnie w tym kierunku. I takie procesy obserwujemy w współczesnych badaniach naukowych. Szkoda, że PT Autor nie wspomniał o technologicznie stosowanych procesach adsorpcji/desorpcji (na przykład proces *PSA Pressure Swing Adsorption* stosowany w przemyśle rafineryjnym). Procesy tego rodzaju będą w przyszłości podstawowymi procesami nie tylko rozdziału ale też wyodrębniania, gromadzenia, zateżania w poszukiwaniu różnych metali (litu, uranu, lantanowców, metali ciężkich), zanieczyszczeń organicznych występujących w wodzie (środki powierzchniowo-czynne, zwłaszcza detergenty niejonowe; pochodne aminowe; rozpuszczalniki i inne związki organiczne) lub anality występujące w płynach fizjologicznych. Praca badawcza mgr Macieja Fronczaka dobrze wpisuje się w ten właśnie kierunek poszukiwań nowych materiałów charakteryzujących się wysokimi zdolnościami adsorpcyjnymi. Mam nadzieję, że ten kierunek badań będzie kontynuowany w pracach badawczych PT Autora i szerzej w grupie badawczej prof. Michała Bystrzejewskiego.

Drugą dla mnie zaletą rozprawy mgr Macieja Fronczaka jest oparcie jej na starych, sprawdzonych podstawach chemii fizycznej, jakimi są izotermy adsorpcji Freundlicha, Langmuira, BET. Często w mojej praktyce dydaktycznej spotykam się z tym, że młodzi ludzie przedstawiają błyskotliwe prace zwłaszcza w dziedzinie nanotechnologii, nowych materiałów jak na przykład MOF, operują wymiarami powierzchni właściwej np. oznaczonej metodą BET i spytani co to oznacza – nie wiedzą, nie znają podstawowych pojęć. Mgr Maciej Fronczak nie popełnił tego błędu, w sposób zwarty i skondensowany opisał podstawowe równania izoterm, metody ich linearyzacji i podkreślił występujące między nimi różnice. Widać, że PT Autor dobrze zna i rozumie podstawy swoich badań i w ogóle dobrze czuje się w przełomowym dla rozwoju nauki początku XX wieku, co zawarł też cytując słowa Marii

Skłodowskiej – Curie „*Jestem z tych, którzy wierzą, że Nauka jest czymś bardzo pięknym*” jako motto swojego opracowania.

I od razu w tym momencie, podkreślając dorobek mgr Macieja Fronczaka w otrzymywaniu i charakteryzowaniu nowych materiałów mam zastrzeżenie do przyjętej metodyki badawczej. A dokładniej do sposobu dokumentowania przeprowadzonych badań. Jeżeli wyniki prac doświadczalnych nie są od razu we właściwy sposób dokumentowane to takie wyniki w praktyce stają się bezwartościowe. Po kilku latach, ktoś nie znający osobiście PT Autora nie potrafi odtworzyć prowadzonych doświadczeń ani powtórzyć otrzymanych wyników. Przykładowo – na str 96 – jaki aparat FTIR stosowano ? Jaki był detektor, jakie warunki pomiaru ? Wykonując dyfraktogramy proszkowe PXRD nie podano jaki dyfraktometr stosowano (str 97). I podobnie na str 160 – w Rozdziale 6.1.1 opisując utlenianie węgla aktywnego – jaki węgiel aktywny utleniano ? Stwierdzenie, że pochodzący z Mercka węgiel aktywny o uziarnieniu 0.3 do 0.5 mm to zdecydowanie za mało do jednoznacznego zdefiniowania materiału wyjściowego. Ten problem został już w sposób zapisywania wyników badań w postaci ELN (*Electronic Lab Notebook*) albo jeszcze lepiej w postaci LIMS (*Laboratory Information Management System*). Więcej informacji na ten temat można znaleźć pod adresem Sapio Sciences [https://www.sapiosciences.com/?gclid=Cj0KCQiA2o\\_fBRC8ARIsAIOyQ-IKsqRiOYb\\_4yYvLiC9NV8nuJFVGHe61qm3-](https://www.sapiosciences.com/?gclid=Cj0KCQiA2o_fBRC8ARIsAIOyQ-IKsqRiOYb_4yYvLiC9NV8nuJFVGHe61qm3-KmLZbg0f9OQEt_KWdwaAikMEALw_wcB)

[KmLZbg0f9OQEt\\_KWdwaAikMEALw\\_wcB](https://www.sapiosciences.com/?gclid=Cj0KCQiA2o_fBRC8ARIsAIOyQ-IKsqRiOYb_4yYvLiC9NV8nuJFVGHe61qm3-KmLZbg0f9OQEt_KWdwaAikMEALw_wcB). W ten sposób unikalne badania nad syntezą nowych materiałów zostaną zachowane i będą mogły być wykorzystane dalej w przyszłości. Bo na pewno ten kierunek badań będzie dalej kontynuowany przez PT Autora i w jego grupie badawczej. Szkoda, że nie nawiązał też do innych współczesnych sposobów kształtowania powierzchni materiałów takich jak warstwy imprintowane (prace badawcze profesora Piotra Lulińskiego z WUM), multiwarstwy polielektrolitowe z wbudowanymi receptorami otrzymywane metodą Dechera – Schmitta (grupa badawcza profesor Renaty Bilewicz z UW).

Ciekawym materiałem jest otrzymywany przez mgr Macieja Fronczaka grafitopodobny azotek węgla. Otrzymywany w niezbyt skomplikowany sposób, przez wygrzewanie w wysokich temperaturach prekursorów węglowych zawierających azot, jak cyjanoamid, melamina, guanidyna, domieszkowanych różnymi solami pierwiastków z bloku s prowadzi do otrzymania grafitopodobnych substancji (str 36) o odległościach międzywęzłowych rzędu 3.8 – 4.0 Å, nieco większych niż ma to miejsce w graficie (3.4 Å). Szkoda, że omawiając właściwości tego związku nie podano jaka jest jego adsorpcja wodoru.

Czy mógłby być stosowany jako tak poszukiwany materiał do gromadzenia wodoru lub też po nitrowaniu znalazłby zastosowanie jako materiał wysokoenergetyczny.

Tak jak to się zdarza w długich opracowaniach, a rozprawa doktorska mgr Macieja Fronczaka liczy ponad 260 stron, nie można ustrzec się drobnych pomyłek, które jednak powinna wychwycić autokorekta. Na str 25 w Rys. 13 zbyt skrótowo opisano osie wykresu. I tak na str 51 w opisie heterozłączy półprzewodnikowych zamieniono pasma walencyjne (winno być VB) z pasmami przewodnictwa (winno być CB). Na str 52 w opisie 3.3 Aplikacje grafitopodobnego azotku węgla w fotolizie i katalizie w podpunkcie (v) winna być z małej litery redukcja. Omawiane na str 82 materiały uwalniają parę wodną (a nie ewoluują). Cytowana baza literaturowa (403 pozycje) jest imponująca i w ogóle warto podkreślić, że mgr Maciej Fronczak potraktował tę sprawę poważnie. Podawał dane bibliograficzne aż do chwili bieżącej (*up to date*). I tak podając liczbę cytowań na temat *carbon nitride* (str 33) podaje stan na 3 IX 2018. Dodam, że wydrukowaną pracę otrzymałem 8 X 2018, czyli można by powiedzieć, że „jeszcze pachnącą farbą drukarską”. To dobrze świadczy o rzetelności PT Autora i dobrym jego przygotowaniu do realizacji samodzielnych prac badawczych. Co prawda w spisie literatury PT Autor nie ustrzegł się pewnego niedopatrzenia jakim jest pozycja [290]. Powinna być podana podobnie jak to zrobiono w przypadku pozycji [229] gdzie tekst napisany cyrylicą uzupełniono transkrypcją angielską. W przypadku pozycji [290] tekst po japońsku winien być uzupełniony Tatsuhiko Ihara Ito Tadashishino – Toshikide Kuwahara Quito Mitsuo, *Oxidation treatment of carbon black by low temperature plasma*, według *Journal of Chemical Society of Japan*, 1984, 10, 1575 – 1581. Trzeba jednak podkreślić, że jak na tak poważną i objętościowo imponującą pracę liczba literówek i podobnych niedopatrzeń jest niewielka.

Poważnym mankamentem przedstawionej pracy jest jej forma edytorska. Praca doktorska jest pewnym ukoronowaniem dorobku naukowego pracownika badawczego, jest jego przepustką do prowadzenia samodzielnych badań. Przedstawiony opis posiada niestety dużą liczbę prostych ale sprawiających pewną przykrość błędów. Dlatego przykrych, bo są łatwe do usunięcia i w ogólnie nie powinny się znaleźć w takim opracowaniu. I tak już na str 10 PT Autor pisze ...Starożytna Grecja... , str 58 ...znane już w Starożytności..., powinno być ...starożytna Grecja..., znane już w starożytności. Poważniejszym mankamentem jest stosowanie w dość dowolny sposób spacji w oznaczeniach miar. Mgr Michał Fronczak z reguły stosuje spację (przykładowo str 45 ... 700 °C; 1000 °C; 2 h; 1 Pa...; ale też na tej samej stronie ...260°C). Podobnie jest na licznych kolejnych stronach 46; 47; 63; 64;65; 66; 67; 68; 70 (tutaj jest „elastycznie ...170eV.. oraz....143 eV...); 72; 73; 75 i tak przez całą

pracę aż do Rozdziału 7 Podsumowanie i wnioski (str 231 – 235) gdzie zwykle jest spacja (przykładowo ...300 cm<sup>3</sup>; 87 %; 8,5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ale też jest ...10M). Widoczna jest pewna dowolność w stosowaniu zapisu jednostek do miar liczbowych. A jest to wyjaśnione jednoznacznie. Można znaleźć wpisując hasło „spacje w oznaczeniach miar”, że Rada Języka Polskiego szczegółowo wyjaśnia, że ...*między wartością liczbową a literowym oznaczeniem miary, czyli skrótem lub skrótowcem, stawiamy spację, natomiast między wartością liczbową a oznaczeniem miary za pomocą symbolu albo połączenia skrótu/skrótowca i symbolu spacji nie stawiamy. Poprawny zapis to zatem: np. 5 proc., 5 m, 5 s, 20 V, 13 Ω, 7,5 rd, 10,5 rad, 98 Hz oraz 5% (nie: 5 %, choć: 5 proc.), 3‰ (nie: 3 ‰), 10°C (nie: 10 °C ani 10 ° C), 212°F (nie: 212 °F ani 212 ° F), 3' (nie: 3 '), 35" (nie: 35 ")*, 25<sup>g</sup> (nie: 25 <sup>g</sup>) itd.. Drugim mankamentem jest zapis stopnia utlenienia pierwiastków, gdzie nie stosujemy spacji. Niby drobna sprawa, każdy wie, że Cu(II) to jest Cu (II) ale nie w pracy doktorskiej, która jest pewnego rodzaju wzorcem dla podobnych opracowań powstających na terenie Uczelni. Zwłaszcza, że poprawienie zapisu (czyli usunięcie spacji patrz str 5; 6; 9; 56; 58; 60; 64; 65; 66; 68; 75; 143; 144 i dalsze) nie jest skomplikowane, to jest przeoczenie PT Autora, dokładniej pewna niedokładność, bo czasem a dokładniej w kluczowym rozdziale 7 „Podsumowanie i wnioski „ (na przykład str 233) stosowany jest poprawny zapis ... miedzi(II) (w obu przypadkach) oraz kobaltu(II)...

Pewnym mankamentem jest brak wykazu stosowanych skrótów. Mimo, że objętościowy byłby to kilkustronicowy fragment, tak dzieje się zawsze gdy cytowane są opisy funkcji termodynamicznych, ale jednak warto zadać sobie trud zawarcia takiego materiału, to jest nie tylko dobry zwyczaj ale i pomocne narzędzie w ponownym korzystaniu z niniejszego opracowania. Nawet gdy znaczenia niektórych skrótów łatwo się domyśleć (na przykład THF; DMF ze str 37) to już inne jak na przykład VPC str 32 (mimo, że jest to wyjaśnione jako *Virtual Porous Carbon* na tej samej stronie 32) nie jest to już takie oczywiste.

Warto podkreślić, że są to prace doświadczalne wykonane z dużym nakładem pracy, przykładowo wszystkie syntezy grafitopodobnego azotku węgla (str 78) wykonywano zawsze minimum z 3 a czasem z 10 powtórzeniami reakcji, co pozwoliło na wiarygodne przedstawienie uśrednionych wyników, na przykład średniego stopnia konwersji wraz z odchyleniem standardowym (Tabela 5 str 79). Łącznie dla otrzymanych 33 materiałów (str 83) wykonano 109 syntez. Otrzymane materiały grafitopodobne azotku węgla zostały poddane charakteryzowaniu z wykorzystaniem szeregu technik instrumentalnych. Wykonano zdjęcia OM; SEM; analizę BET. Oznaczono właściwości kwasowo-zasadowe i ilościowo oznaczono liczbę grup kwasowych i zasadowych (str 94), wykonano widma FTIR. Warto

zwrócić uwagę, że omawiając widma FTIR mgr Maciej Fronczak analizuje własne otrzymane wyniki (str 96, odnośniki literaturowe 76 i 77) a jednocześnie odnosi się do danych literaturowych dokonując czasem ich krytycznej oceny (na przykład błędne przypisanie absorpcji  $2179\text{ cm}^{-1}$  w pracy 119 podanej na str 97). Jest to żmudne zajęcie, niezbyt porywające ale w pracy naukowo-badawczej konieczne do zrealizowania. Grupa badawcza zwłaszcza w uczelni, gdzie takie prace mogą być przedmiotem wykonywanych prac licencjackich i magisterskich jest szczególnie właściwym miejscem do wykonywania prac właśnie tego rodzaju. Pozwala młodym absolwentom przyswoić sobie i techniki badawcze i ujednolicony sposób opracowywania wyników, w ten sposób uczelnia dobrze wypełnia swoje podstawowe zadanie w zakresie kształcenia. Podczas analizy dyfraktogramów pochodnych azotku węgla z dodatkiem chlorków berylowców (str 99) zauważono duże bogactwo refleksów (Rys. 81 str 100) co w dyfraktogramach przypisano obecności „uwięzionych” kryształków wodorotlenków/węglanów berylowców, pozostałych nawet po kilkukrotnym płukaniu rozcieńczonym kwasem solnym (str 99). Ciekawe, czy obecność tych metali została potwierdzona w wykonanych badaniach XPS ? Wykonano je dla kilku reprezentatywnych materiałów (str 100) otrzymanych z berylowców i cyjanoamidu (str 100) a wyniki przedstawiono w Tabeli 14 (str 101). Potwierdziło to obecność metali. Szkoda, że nie podano z jakiego obszaru zbierano widmo XPS – czy było to mapowanie powierzchni czy wybranych obszarów czy wręcz wybrane punkty. Nie podano również (Tabela 14 str 101) dokładności oznaczania pierwiastków, co pozwoliłoby na stwierdzenie, czy na przykład podana zawartość Ba 0.71% (wagowego ? atomowego ?) jest rzeczywista czy jest artefaktem. Obecność Ba została potwierdzona w widmach EDS (Tabela 15 str 110) ale odnoszą się do tego te same zastrzeżenia. Wykonano również analizy CHNS (str 110). Ale głównym celem badań było oznaczenie właściwości adsorpcyjnych i wybrano do badań modelowych dwie substancje - błękit metylowy oraz jony miedzi(II). Szkoda, że nie wykonano do porównania z innymi badaniami adsorpcyjnymi podobnych materiałów węglowych, wyznaczając wartości dwóch standardowych parametrów – liczbę jodową (LJ) określoną według normy PN-83/C-97555.03 (ilość mg jodu zaadsorbowanego przez 1 g badanego węgla z roztworu wyjściowego jodu o stężeniu  $0,2\text{ mol/dm}^3$ ), natomiast liczbę metylenową (LM) wyznaczoną zgodnie z normą PN-82/C-97555.03 (ilość  $\text{cm}^3$  zaadsorbowanego roztworu błękitu metylenowego, o wyjściowym stężeniu  $0,12\%$  wag., przez  $0,2\text{ g}$  badanego węgla). Ponadto można określić wartość pH wyciągu wodnego według normy PN-85/C-97555.10. Badania adsorpcji, stosunkowo nieskomplikowane, przeprowadzono w warunkach pokojowych i z roztworami wodnymi, przypomina to trochę badania wykonywane już wiele lat temu ale zawsze towarzyszy im to

samo – pracowitość, dokładność, porządek w wykonywanej pracy laboratoryjnej. W omawianej rozprawie prezentując wykresy na stronach 115 – 142 dla błękitu metylowego i na stronach 145 – 149 dla jonów Cu(II) mgr Maciej Fronczak wykazał się dojrzałością eksperymentatora, dobrze predestynowanego do prowadzenia odpowiedzialnych prac naukowo – badawczych. Osiągnięte wyniki są czasem zaskakująco wysokie, podana na str 118 wartość adsorpcji błękitu metylowego dla grafitopodobnego azotku węgla z dodatkiem MgCl<sub>2</sub> rzędu 7500 mgg<sup>-1</sup> są co najmniej zadziwiające. Podane na str 120 dane literaturowe (Tabela 17) to trochę za mało do wyjaśnienia tych zaskakujących właściwości. W znalezionej przeze mnie literaturze (M. Czubaszek, J. Choma, *Ochrona Środowiska* 39, 3, (2017); Y. Zhang, W. Wang, J. Zhang, P. Liu, A. Wang, *Chemical Eng. Jour.* 262, 390 (2015); M. Auta, B.Hemeed, *ibid* 237, 352 (2014)) podają wartości adsorpcji oscylujące wokół wartości 100 mgg<sup>-1</sup> a zatem znacznie niższej niż podane przez mgr Macieja Fronczaka. Zaskoczyły one również PT Autora, gdyż dyskutując z nimi wyjaśnia ich przyczynę oddziaływaniami elektrostatycznymi typu kwas – zasada (str 120). Szkoda, że nie sprawdził, czy podobnie wysokie wartości adsorpcji są w przypadku prowadzenia adsorpcji przy wyższej wartości pH, gdzie tego typu oddziaływania byłyby w istotny sposób zmniejszone. Zresztą sam PT Autor wykonał same taką analizę wyznaczając położenie punktu PZC, omawiając oddziaływania typu II-II (str 120; 121) i zostało to potwierdzone eksperymentalnie (str 124 rysunek 102 wpływem pH na wielkości adsorpcji błękitu metylowego). Mgr Maciej Fronczak kontynuując rozważania o zaskakująco wysokiej wartości adsorpcji próbował powiązać wielkość powierzchni okupowanej przez adsorbat wyznaczoną z modelu CPK a powierzchnią właściwą wyznaczoną metodą BET (Tabela 18 str 123) co sugeruje model wielowarstwowej adsorpcji cząsteczek błękitu metylowego. Ciekawych wskazówek o naturze tego zjawiska daje rysunek 105 (str 126) wiążący pojemność adsorpcyjną z siłą jonową roztworu. Ważne, że obok procesu adsorpcji badano proces desorpcji. W coraz szerzej rozpatrywanym modelu gospodarki cyrkularnej (a nie liniowej) waga tego procesu cały czas rośnie. Sprawdzając zdolności regeneracyjne badanych materiałów mgr M. Fronczak testował kilka sposobów regeneracji grafitopodobnego azotku węgla – poprzez ekstrakcję w aparacie Soxhleta wodą, DMSO, wygrzewanie z następczą ekstrakcją. W tym ostatnim przypadku po I regeneracji odzyskano 100% pojemności a po II, III odpowiednio 73% i 43% (str 141). To dobrze, że nawet do rozpraw doktorskich o charakterze prac podstawowych wchodzi tak obecnie cieszące się dużym zainteresowaniem zasady gospodarki cyrkularnej . Podjęto również udaną próbę wyjaśnienia spadku pojemności adsorpcyjnej po kolejnych regeneracjach – na widmach FTIR wykazano pojawienie się absorpcji pochodzącej od związków z powierzchnią i

blokującą dostęp grup sulfonowych pochodzących z stosowanego DMSO (str 143). W przypadku adsorpcji jonów Cu(II) obserwowano zarówno podobne pojemności adsorpcyjne jak i czasy ustalania się równowagi (rzędu 240 – 300 minut str 146) podobne jak to ma miejsce dla takich materiałów jak kationowymienna żywica Amberlite IR 120 Na lub magnetyczne kserożele organiczne (str 146). Wykonano również badania z zakresu regeneracji adsorbentu. Wykazały one ważną cechę doktoranta, który potrafi wyciągać wnioski z eksperymentów udanych ale też z doświadczeń nieudanych – str 149, gdzie wyjaśnia niskie wartości regeneracji grafitopodobnego azotku węgla roztworem amoniaku, że za słabo konkuruje z odpowiedzialnymi za adsorpcję grupami aminowymi (str 149). Korzystniejsza okazała się desorpcja z wykorzystaniem HCl, zaproponowano też wykorzystanie cyjanków. W ogóle trzeba stwierdzić, że mgr Maciej Fronczak wykazuje się nie tylko domyślnością i dociekliwością w wyjaśnianiu obserwowanych zjawisk ale też takim „sprytem eksperymentatora” na przykład konstruując z łatwo dostępnych elementów (na przykład pompka akwaryjna str 154) zestaw do badań nad fotodegradacją oranżu metylowego. Podobnie ciekawe były obserwacje wpływu mieszała magnetycznego na wydajność procesu fotodegradacji przy różnych stężeniach grafitopodobnego azotku węgla. Ogólnie można stwierdzić, że syntetyzowane materiały są perspektywiczne do sprawdzenia w różnych innych zastosowaniach, zwłaszcza takich „gorących punktach” współczesnych technologii, jak powłoki w membranach do rozdziału tlenu i azotu lub azotu i metanu, warstwy do gromadzenia wodoru oraz do niektórych innych potencjalnych zastosowań (sensory), o których wspomina sam Autor (str 145).

Szkoda, że tak bogate w wyniki prac doświadczalnych rozdziały nie kończą się krótkim podsumowaniem podkreślającym najważniejsze otrzymane wyniki i przypominające zaobserwowane zależności.

W analizie pochodnych węglowych zbadano produkty utleniania HNO<sub>3</sub> węgla aktywnego, włókna węglowego, materiały grafenowe. O ile produkty utleniania pierwszych dwóch materiałów są znane i stosowane od lat, to zostały w niniejszej pracy wykonane jak sądzę dla porównania i lepszego poznania produktów utleniania pochodnych grafenowych. Podobnie jak to już było opisane i omówione w przypadku grafitopodobnych azotków węgla, wykonano zdjęcia SEM, analizę BET, widma FTIR, Ramana, oznaczono PZC, krzywe DTA, zawartość grup kwasowych i otrzymano wyniki jak i zależności zgodne z danymi literaturowymi zgodnie z oczekiwaniami. Dobrze to świadczy o warsztacie badawczym mgr Macieja Fronczaka. Zbadano proces adsorpcji jonów Cu(II) i porównano z wynikami uzyskanymi dla grafitopodobnego azotku węgla. Uzyskano wartości w zakresie 95 – 150 gdm<sup>-3</sup> i porównano z



wartościami dla utlenionych nanorurek węglowych (14 – 77  $\text{mgg}^{-1}$  str 173), bez żadnego dyskusowania, jakie przyjęto gęstości. Chyba, że miano  $\text{mgdm}^{-3}$  (str 173) jest błędne bo na wykresach 201 – 210 (str 175) jest przyjęta jednostka  $\text{mgg}^{-1}$  i podane wartości są właśnie w zakresie 95 – 150  $\text{mgg}^{-1}$ . Podobnie jak to było w przypadku grafitopodobnych azotków węgla sprawdzono proces desorpcji za pomocą 3 M HCl uzyskując bardzo dobre wyniki (po II; III cyklu otrzymano odpowiednio 83% i 71% pierwotnej pojemności adsorpcyjnej). Opisane na str 183 jako materiał wyjściowy do badania procesu utleniania pakuły lniiane jako materiał wyjściowy posiadają już na starcie swoją własną ciekawą teksturę i kształt dzięki czemu uzyskano szczególnie efektowne zdjęcia SEM. Dodatkowo wykonano analizę EDS i stwierdzono, że zawartość N nie przekracza 3% i jest niezależna od stężenia stosowanego  $\text{HNO}_3$ . Wykonano badania desorpcji jonów Cu(II) oraz Co(II). Uzyskano podobne wielkości adsorpcji, odniesione do zastosowanej jako *benchmark* żywicy Amberlite IR 120 Na.

Jako trzeci materiał węglowy wybrano grafenopodobne produkty otrzymane w interesującym układzie plazmowym z alkoholi od etanolu do dekanolu. Scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne otrzymanych czarnych, pylistych substancji z alkoholi C3 do C10 (str 205). Co z produktami z etanolu (str 202) wyjaśniono na stronie 209, podkreślając, że były to najbardziej interesujące produkty, zawierające wyłącznie nanopłatki węglowe o grubości 3 – 10 nm i rozmiarze 50 – 200 nm (co odpowiada 10 – 30 warstwom grafenowym). Wykonano podobne oznaczenia jak to było w przypadku poprzednich produktów utlenienia grafitu czy włókien węglowych ale też bardziej szczegółowych, wzbogaconych o teoretyczne rozważania doboru alkoholu (program FactSage 6.2 str 211) do dostępności węgla tworzącego sadzę lub struktury PAH (*polycyclic aromatic hydrocarbons* str 210) i zarówno zdjęcia SEM, HRTEM i obliczenia (wykres 267 str 211) oraz prace innych badaczy potwierdziły, że najbardziej interesujący materiał otrzymano z etanolu. Na podstawie widm FTIR, XPS określono strukturę produktu jako grafan/grafen z grupami głównie karboksylowymi. Interesujące jest, że gdy stosunek O/C w prekursorze tlenowym maleje (czyli liczba atomów C rośnie) to otrzymujemy struktury mniej zgrafityzowane (o mniejszej zawartości C  $\text{sp}^2$  w stosunku do C  $\text{sp}^3$ ) i o wyższej zawartości tlenu. Zaskakujące minimum zawartości struktur tlenowych zaobserwowano dla n-pentanolu (rysunek 284 str 219) co jest trudne do wyjaśnienia. Do badań adsorpcyjnych wybrano 4-chlorofenol. Szkoda, że nie był to standardowo stosowany do podobnych badań 4-nitrofenol. Otrzymano niezbyt duże wartości pojemności adsorpcyjnej kilka razy niższe niż dla węgla aktywnego (str 228, odpowiednio 10  $\text{mgg}^{-1}$  i 80  $\text{mgg}^{-1}$ ).

W rozprawie doktorskiej mgr Macieja Fronczaka zebrano wyniki doświadczeń w większości opisanych w 4 artykułach opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej w latach 2017 – 2018 o łącznej wartości IF = 16.513 oraz w jednym zgłoszeniu patentowym z V 2016 roku. Warto dodać, że w wszystkich tych artykułach pierwszym autorem jest mgr Maciej Fronczak. Nie są to jedyne prace współautorstwa mgr Macieja Fronczaka, dochodzi do tego jeszcze 6 publikacji z listy filadelfijskiej oraz 6 publikacji w czasopismach spoza listy filadelfijskiej.

W przedstawionej pracy mgr Maciej Fronczak wykazał się pracowitością, dużymi zdolnościami eksperymentatorskimi, a zwłaszcza dużą sprawnością i przenikliwością w interpretacji wyników. Wykazał się dobrym przygotowaniem teoretycznym pozwalającym i na analizowanie otrzymanych izoterm adsorpcji, korzystanie z równań Tauc'a w reakcjach fotochemicznych, z programów komputerowych do przewidywania przebiegu reakcji chemicznych, można powiedzieć, że jest dobrze przygotowany do samodzielnego rozwiązywania złożonych problemów poznawczych. Ważną zaletą PT Autora jest zdolność do porządkowania wyników i przedstawiania ich w logicznym łańcuchu zdarzeń, szukanie uogólnień i próby głębokiego zrozumienia opisywanego zagadnienia. Mgr Maciej Fronczak jest dobrze przygotowany do prowadzenia samodzielnego badania i rozwiązywania ambitnych zadań. Dlatego jestem przekonany, że rozprawa ta spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane pracom tego rodzaju i wnoszę o dopuszczenie mgr Macieja Fronczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

