

Dr hab. Leszek Stobiński, prof. NTUT, Taiwan, emeryt.

Warszawa, 25.10.2022

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej,

Politechnika Warszawska

00-645 Warszawa, ul. Waryńskiego 1

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr Damiana Kulawika

Przedmiotem niniejszej recenzji jest praca doktorska, na podstawie której Pan mgr Damian Kulawik, zgodnie z: *i)* Ustawą z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U z 2014 r. poz. 1852 z 2015 poz. 249, art. 16, 18 a i 21), *ii)* „Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego” (1.09.2011 Dz. U. Nr 196 poz. 1165), *iii)* „Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 października 2015 r. (Dz. U z 2015 r. poz. 1842), *iv)* Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 roku (Dz. U z 2018 r. poz. 261) ubiega się o stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk ścisłych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Do opracowania recenzji wykorzystałem pracę doktorską w formie elektronicznej i papierowej przesłanych przez mi przez Przewodniczącego Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie.

Według uzyskanych przeze mnie informacji Pan mgr Damian Kulawik nie ubiegał się o nadanie stopnia doktora w innej jednostce.

Praca była częściowo finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki z projektu badawczego PRELUDIUM nr. UMO 2015/19/N/ST8/03922 w latach 2016-2019.

Część badań była wykonana w trakcie odbytych przez Doktoranta czterech staży zagranicznych – Ukraina, Lwów (2017-2021).

Recenzowana praca zawiera Rozdziały:

Streszczenie

Abstract

1. Źródła energii
2. Chemiczne źródła prądu
3. Wodór jako nośnik energii
4. Część badawcza

BIBLIOGRAFIA

SPIS TABEL

SPIS RYSUNKÓW

Dorobek naukowy

W istotnym dla rozprawy Rozdziale „Dorobek Naukowy” (str. 143) są zawarte podrozdziały:

Publikacje - lista 28 pozycji, w tym 16 bezpośrednio związane z rozprawą doktorską.

Projekty naukowe, spis - Kierownik projektu PRELUDIUM „Materiały hybrydowe służące do

Wpłynęło 02.11.2022 S

magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych i nowych super lekkich stopów litu”
2015/19/N/ST8/03922 (2016 - 2019), Wykonawca w 5-ciu innych projektach, Udział w 4-ch
Projektach dydaktycznych.

Patenty, spis – 3 pozycje.

Staże i wyjazdy studyjne, spis – 4 pozycje.

Wystąpienia na konferencjach krajowych i zagranicznych, spis:

Komunikaty ustne – 13 pozycji.

Postery – 9 pozycji.

Udział w komitetach naukowych konferencji krajowych lub międzynarodowych – 7 pozycji.

Członkostwo w międzynarodowych lub krajowych organizacjach i towarzystwach
naukowych – 1 pozycja.

Członkostwo w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism – 1 pozycja.

Nagrody i wyróżnienia: 3 nagrody, 7 wyróżnień.

OCENA PRACY DOKTORSKIEJ

Tytuł rozprawy stanowiącej podstawę ubiegania się w postępowaniu o nadanie stopnia doktora brzmi
„Wybrane związki heteroorganiczne i modyfikowane nimi nanorurki węglowe oraz super lekkie stopy
litu jako materiały hybrydowe służące do magazynowania energii i wodoru”.

Praca ma format A4 i liczy 155 stron.

Rozprawa doktorska rozpoczyna się od Spisu treści, po nim następuje Streszczenie i Abstract (j. ang.),
po nich zaraz następuje Część Literaturowa.

Doktorant nie zamieścił w swojej rozprawie Spisu Stosowanych Skrótów i Symboli. Jest to zwykle bardzo
ważny fragment rozprawy, więc proszę Doktoranta o jego uzupełnienie.

Następnie Doktorant przechodzi do opisu Źródeł energii, Chemicznych źródeł prądu, Wodoru jako
nośnika energii.

Część Badawcza rozpoczyna się od przedstawienia Celu i tezy pracy. Należy podkreślić, że cel pracy jest
tutaj bardzo jasno postawiony i w dalszej części rozprawy konsekwentnie realizowany, co należy tutaj
docenić.

Dalsze główne rozdziały Części Badawczej to:

- 4.1. Układy wielościennych nanorurek węglowych zmodyfikowanych atomem halogenku i
podstawnikiem zawierającym siarkę i fosfor (str. 55).
- 4.2. Układ $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ (str. 83)
- 4.3. Układ $Li_{12}Mg_3Si_3Al$ (str. 101)
- 4.4. Układ $Li_{12+x}Mg_{3-x}Si_{4-y}Sn_y$ ($x=y=0.48$ $Li_{63}Mg_{16}Si_{16}Sn_5$) (str. 106)

4.5. Układ $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}$ (str. 114)

4.6. Podsumowanie i wnioski końcowe (str. 120)

Każdy z powyższych Rozdziałów (4.1-4.5) opisuje syntezę poszczególnych układów, wytworzonych po raz pierwszy, oraz badania fizykochemiczne tych próbek wraz z interpretacją otrzymanych wyników badań. Zbadano również możliwości nawodorowywania nowo syntetyzowanych próbek.

Właściwość ta jest bardzo istotna, gdyż określa przyszłościowy potencjał aplikacyjny nowo utworzonych związków w budowie innowacyjnych akumulatorów energii.

Praca jest dość obszerna, napisana przejrzyście, zawiera dużo cennych oryginalnych wyników badań.

Doktorant w bogatej Części Literaturowej (str. 9-52) szczegółowo opisuje konwencjonalne i niekonwencjonalne źródła energii wraz z chemicznymi źródłami prądu, jak ogniwa pierwotne, ogniwa II rodzaju i ogniwa paliwowe. Następnie Doktorant przechodzi do opisu znaczenia jaką pełni wodór będąc paliwem przyszłości oraz sposoby jego pozyskania i magazynowania.

Przechodzę teraz do szczegółowego omówienia tekstu. Moje uwagi oznaczę numerami z zaznaczeniem strony, której te uwagi dotyczą. Proszę Doktoranta o ustosunkowanie się do moich pytań i uwag.

Uwagi – komentarze

Na pozytywną uwagę zasługuje bogaty, szczegółowy wstęp dotyczący „1. Źródeł energii, 2. Chemicznych źródeł prądu oraz 3. Wodoru jako nośnika energii”.

1. Doktorant nie zamieścił w swojej dysertacji listy używanych skrótów i symboli. Nie zamieścił również listy jednostek badawczych z którymi współpracował i gdzie prowadził badania (syntezy próbek i ich analizy).
Proszę o uzupełnienie tych list, gdyż są one bardzo istotną częścią pracy.
2. Str. 5 Co Doktorant rozumie przez odporność korozyjną badanych próbek?
3. Str. 23, 24, 29 Doktorant wyraźnie nadużywa stosowanie dużych liter przy wymienianiu składników, elementów oddzielanych jedynie średnikiem.
4. Str. 40 Paliwa do ogniw paliwowych są zarówno gazowe jak i płynne, np. metanol, etanol, kwas mrówkowy. Proszę Doktoranta o komentarz.
5. Str. 47 Doktorant miał pewnie na myśli spalanie wodoru w obecności azotu, czyli w powietrzu. Wtedy to powstają również tlenki azotu, prawda? Bo w atmosferze obojętnej, np. w argonie powstaje tylko para wodna i CO₂. Proszę Doktoranta o komentarz.
6. Str. 51 Stosowanie terminu „Fizyczne wodorki metali” jest nieściśłym terminem, wodorki są związkami chemicznymi, a w przypadku adsorpcji wodoru na powierzchni metali nie powstają wodorki, a jedynie warstwa zaadsorbowanego wodoru, która względnie łatwo desorbuje z powierzchni metalu. Proszę Doktoranta o komentarz.

7. Str. 51 Stwierdzenie „W wyniku napełniania zbiorników wodorem zostaje wydzielana energia w postaci ciepła, która przeważnie jest tracona i” jest nieścisłe. Proszę Doktoranta o wyjaśnienie znaczenia tego zdania.
8. Str. 52 Urywek zdania: „.....co ma miejsce dzięki rozbiciu cząsteczki wody....” jest nieścisły. Cząsteczka wody nie ulega tu rozbiciu, a rozkładowi, proszę o komentarz.
9. Str. 52 Urywek zdania „.....na uwagę zasługuje jego adsorpcja na rurowatych strukturach węgla aktywnego.” brzmi wręcz zabawnie. W literaturze używa się wyrażenia: cylindryczne nanostruktury węgla – nanorurki węglowe. Proszę o komentarz.
10. Str. 52 Kilka cylindrycznych nanorurek węglowych tworzy wielościenne nanorurki węglowe. Średnica 1,5 nm dotyczy jednościennej nanorurki węglowej. Proszę Doktoranta o komentarz.
11. Str. 55 Zdanie: „MWCNT zbudowane są z wielu zwiniętych warstw grafitu.....” jest nieścisłe. Przede wszystkim grafenowe warstwy nie są zwinięte, lecz tworzą cylindryczne, węglowe nanostruktury „bez szwów”. Proszę komentarz.
12. Str. 55 Zdanie: „.....które czynią z nich włókna węglowe o najlepszych parametrach.....” jest nieścisłe. Przede wszystkim nie są to włókna węglowe, a nanorurki węglowe. Proszę komentarz.
13. Str. 55 Fragment zdania „.....co zwiększyło reaktywność natywnych MWCNT umożliwiając ich dalszą modyfikację....” brzmi dziwnie, gdyż w literaturze używa się określenia surowe nanorurki węglowe, lub z angielska „as prepared MWCNT” lub „as grown MWCNT”. Określenie *natywne...* jest bliższe literaturze biotechnologicznej aniżeli inżynierii materiałowej.
14. Str. 55 Doktorant twierdzi, że modyfikowanie bromowanych MWCNT solą kwasu tiofosforowego prowadzi do zwiększenia przewodnictwa elektrycznego nanorurek węglowych. Proszę Doktoranta o próbę wyjaśnienia mechanizmu zwiększenia przewodnictwa elektrycznego nanorurek węglowych dzięki tej modyfikacji.
15. Str. 55 W Podrozdziale 4.1.1. jest mowa o bromowaniu MWCNT według patentu EP3002253. Proszę Doktoranta o porównanie tego patentu z innym patentem PL 223267B1 (data zgłoszenia 03/11/2011), którego jestem współtwórcą i wskazać na różnicę w opisie tych dwóch patentów opisujących reakcję bromowania MWCNTs. Proszę też o podanie wytwórcy użytych do bromowania MWCNTs, jak też o podanie temperatury reakcji podstawiania soli L-N-metyloefedryniowej kwasu O-metylo-.....(rys. 23).
16. Str. 58 Jest tu mowa o analizie termogravimetrycznej badanych próbek w statycznych warunkach powietrza. Jak się można domyśleć, w temperaturze 900 °C mamy intensywne utlenianie nanorurek nazwane przez Doktoranta „rozkładem termicznym”. Proszę o komentarz.
17. Str. 58 Obrazy SEM pokazują, że interkalowane bromem nanorurki węglowe mają poszerzone odległości między cylindrami węglowymi. Nic dziwnego, brom może tam być po części związany

kowalencyjnie w miejscach energetycznie dla tej reakcji sprzyjającej, a w większości jest interkalowany tam jako wolny brom, nie do końca wiadomo czy w postaci cząsteczkowej Br₂ czy atomowej Br. Również węgiel amorficzny, znacząco wypełniający przestrzenie międzywarstwowe MWCNTs, jest częściowo usunięty podczas procesu bromowania MWCNTs. Proszę o komentarz.

18. Str. 60 Proszę zwrócić uwagę na to, że analiza EDS jest analizą pierwiastkową, a nie analizą pokazującą na stan chemiczny pierwiastka, tj. czy jest związany chemicznie, czy jest w stanie wolnym.
19. Str. 65 Tabela 6 pokazuje atomowe stężenia % dla bromu, tlenu i węgla. Przeliczenie tych stężeń na stężenia procentowe masowe nie jest proste. Konieczna jest znajomość liczby poszczególnych atomów w badanej próbce. Ponadto – ile razy powtórzono interkalowanie nanorurek parami bromu? Czy to był jednorazowy eksperyment? Proszę o komentarz.
20. Str. 67 Na Rys. 37 pokazany jest „ujemnie naładowany Br”. Proszę o bliższe wyjaśnienie o jaką formę bromu chodzi, czy jonową?
21. Str. 69 Jest tutaj mowa o dyfuzji orbitali molekularnych PI poszczególnych nanorurek. Proszę o komentarz.
22. Str. 70 Tabela 8 pokazuje, że im dłużej trwa oddziaływanie nanorurek z parami bromu, tym więcej bromu interkaluje do wnętrza MWCNTs, co jest zgodne z przewidywaniami.
23. Str. 71 Doktorant twierdzi, że: „Przesunięcia pasm widoczne na widmach Ramana dla MWCNT przed i po procesie bromowania (Tabela 9) pozwalają sformułować wniosek, że MWCNT utworzyły wiązania kowalencyjne z Br, co zostało również potwierdzone przez widma dyfrakcji rentgenowskiej. Powinno się powiedzieć: przez dyfraktogramy, a nie widma.... Proszę Doktoranta o komentarz w sprawie wiązania kowalencyjnego Br z MWCNT.
24. Str. 72 Jest tutaj mowa o analizie MWCNT-Br techniką DSC, TG i DTG. Badania były przeprowadzone w gazie obojętnym czy w powietrzu? Proszę o komentarz.
25. Str. 73 Przedstawione krzywe na rysunkach 43, 44 i 45 wymagają bardziej szczegółowego opisu, proszę o jego uzupełnienie.
26. Str. 76 i 77, Rys. 48 i 49 Proszę o podanie znaczenia użytych tam skrótów.
27. Str. 81 Proszę o wyjaśnienie, co znaczy temperatura pośrednia?
28. Str. 81 W jaki sposób Doktorant identyfikuje u siebie na podstawie widm Ramana metaliczne i półprzewodnikowe nanorurki węglowe?
29. Str. 84 Doktorant używa laboratoryjnego żargonu – litowanie, sodowanie próbek. Proszę podać poprawne określenia tego procesu.

30. Str. 87 Doktorant używa sformułowania: „.....wymiarów komórki elementarnej nieuporządkowanej fazy....”, proszę o wyjaśnienie, czy może istnieć komórka elementarna dla nieuporządkowanej (amorficznej?) fazy?
31. Str. 88 Rys. 52 zawiera bardzo nieczytelne opisy, proszę o ich poprawę.
32. Str. 106 Jaka jest różnica pomiędzy wodorkami kompleksów a wodorkami stopów?
33. Str. 112 Doktorant używa terminu: „Zmierzone izotermy składu ciśnienia (P-C-T)....”. Izotermy się wyznacza, a nie mierzy. Proszę o komentarz.
34. Str. 124 Doktorant pisze: „.....funkcjonalizowanych solami zawierającymi heteroatom struktur węglowych (nanorurek, fulerenów i grafenu)”, proszę o poprawne sformułowanie tego zdania.

PODSUMOWANIE

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską Pana mgr Damiana Kulawika oceniam wysoko. Można stwierdzić, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie kryteria nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązania wielu problemów naukowych. Doktorant wykazuje dobrą ogólną wiedzę teoretyczną w tej dyscyplinie, którą reprezentuje oraz posiada umiejętność prowadzenia badań naukowych i kierowania projektem badawczym.

Należy dodać, że problemy poruszane w dysertacji Pana Damiana Kulawika są istotne dla rozwoju dyscypliny Chemii, Inżynierii Materiałowej oraz Nanotechnologii. Przeprowadzono wiele nowych syntez materiałów hybrydowych służących do magazynowania wodoru. W skład tych stopów wchodzi różnego rodzaju metale, w tym lit i sód oraz funkcjonalizowane wielościenne nanorurki węglowe. Doktorant starannie wykonał ich fizykochemiczną analizę. Następnie zbadał możliwości wykorzystania nowo otrzymanych hybrydowych nanomateriałów jako potencjalnych magazynów wodoru.

Złożona rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki z 14 marca 2003 (Dz.U. z 2017 r. po. 1789 z późn. Zmianami) w związku art. 179 ust. 1 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz.1 669) i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr Damiana Kulawika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie z uwagi na znaczenie naukowe i aplikacyjne uzyskanych wyników wnoszę do Rady Naukowej Wydziału o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana Damiana Kulawika. Dorobek naukowy Doktoranta jest bardzo dobry, obejmuje 28 publikacji. Ponadto Doktorant był kierownikiem projektu NCN. Ten bogaty dorobek i sukces związany z kierowaniem projektem NCN świadczy o dużym zaangażowaniu Pana Damiana Kulawika oraz zdecydowanie wzbogaca dotychczasową wiedzę,

wyznaczając jednocześnie nowe obszary i kierunki badawczo-aplikacyjne dla nowych hybrydowych nanomateriałów ważnych w technologii magazynowania energii.

L. Stobierski

