



Białystok, 21.08.2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Wojtalika pt.: „Synthesis of Molybdenum Disulphide Nanoparticles with Controlled Properties in Impinging Jet Reactors”, przedstawionej języku angielskim w formie cyklu publikacji wraz z opisem.

Praca doktorska Pana **mgr. inż. Michała Wojtalika** wykonana została na Politechnice Warszawskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Łukasza Makowskiego oraz promotora pomocniczego dr. inż. Wojciecha Orciucha.

Dorobek badawczy Pana **mgr. inż. Michała Wojtalika** w przedstawionej rozprawie stanowi siedem artykułów naukowych opublikowanych w latach (2017-2022). Trzy prace pojawiły się w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i dobrym współczynniku oddziaływania (IF) od 2,746 do 4,412, trzy w polskich wydawnictwach i jeden rozdział. W sześciu z nich jest Pan **mgr inż. Michał Wojtalik** jest pierwszym współautorem, co świadczy o Jego dominującej roli w powstawaniu prac. Potwierdzają to również oświadczenia współautorów. Jak wynika z treści pracy rezultaty swoich badań Doktorant prezentował siedmiokrotnie na konferencjach naukowych.

Dostarczona do recenzji praca obejmuje 82 stron przewodnika do publikacji zawierającego: spis publikacji i konferencji, cel pracy i wprowadzenie do tematu, następnie opis części eksperymentalnej wraz z wynikami, a także założenia teoretyczne z wynikami symulacji. Praca kończy się wnioskami (3 strony), spisem skrótów (2 strony), rysunków (3 strony), tabel (1 strona) i literatury (6 stron – 66 pozycji). Do pracy załączono publikacje naukowe wchodzące w cykl oraz oświadcza współautorów. W skład rozprawy wchodzi również streszczenia w języku polskim i angielskim.

Przedmiotem przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej jest otrzymywanie, w kontrolowany sposób, disiarczku molibdenu w reaktorach zderzeniowych o różnej konstrukcji wraz z określeniem wpływu warunków przebiegu procesu na właściwości uzyskiwanego produktu. Szczegółowy cel pracy to opisanie kinetyki reakcji za pomocą modeli teoretycznych wraz z przeprowadzeniem symulacji numerycznych, co umożliwi przewidywanie końcowych rozmiarów

syntezowanych cząstek. Część teoretyczna pracy została porównana z wynikami eksperymentalnymi i odwrotnie.

Disiarczek molibdenu jest związkiem wykazującym wiele interesujących właściwości, które są atrakcyjne ze względu na zastosowania praktyczne w takich dziedzinach jak: chemia, metalurgia, petrochemia, elektronika, medycyna i inne. Głównymi źródłami tego związku są złoża naturalne, ale nie nadają się one do zastosowań wymagających wysokiej czystości produktu. W związku z tym, opracowanie efektywnego i przyjaznego środowisku procesu otrzymywania MoS_2 jest istotne, nie tylko ze względów poznawczych, ale i aplikacyjnych. Bardzo ważna, w procesach przemysłowych, jest kontrola przebiegu syntezy i jej efektywności. Odpowiednio opracowane i zdefiniowane modele matematyczne pozwalają na symulacje numeryczne zachodzącej reakcji, a także na przewidywanie końcowych efektów procesu. Z tego też powodu kluczowe jest ustalenie wejściowych (początkowych) parametrów reakcji, które determinują wynik. Ze względu na zastosowania MoS_2 w elektronice i medycynie czystość związku (krystaliczność), odpowiednie rozdrobnienie (wielkość cząstek) oraz tendencja do aglomeracji są niezmiernie ważne. Parametry te determinowane są właściwie dobranymi: stosunkiem reagentów, temperaturą procesu, czasem reakcji, pH, geometrią układu reakcyjnego, itp.

Na początku swojej rozprawy Doktorant definiuje problemy badawcze i wskazuje w jakich pracach znajdziemy na nie odpowiedzi. Jak zauważyłam do wszystkich podrozdziałów odnosi się więcej niż jedna pozycja, co świadczy o właściwym doborze podziału treści.

Wstęp zawiera informacje na temat występowania i zastosowania MoS_2 , a także charakterystykę budowy znanych form krystalicznych. Na stronie 16 zabrakło mi informacji za pomocą jakiego mikroskopu uzyskano zdjęcie 4.1. Nie pojawił się ten opis ani w tekście, ani w podpisie rysunku. Na następnej stronie Autor pisze, że strukturę 2H można otrzymać po obróbce produktu otrzymanego za pomocą mokrej syntezy. Nie wiadomo o jakiej obróbce Autor myślał (temperatura, ciśnienie, ...?). W dalszej części opisano rolę reaktorów zderzeniowych w określeniu procesu zarodkowania i wzrostu kryształów. Doktorant omawia tu również modele, na podstawie których możliwe jest najlepsze opisanie stałych niezbędnych do poprawnego wysymulowania procesu.

Następny rozdział opisuje krótko odczynniki chemiczne i metody eksperymentalne używane podczas powstawania pracy. Pan **mgr inż. Michał Wojtalik** dyskutuje tu wady i zalety stosowanych związków, a także wybór sposobów postępowania (np. kolejność dodawania reagentów). Na stronie 25 Autor odnosi się do „tych procesów”, ale nie bardzo wiadomo o jakie chodzi. Podobną wątpliwość miałam czytając „tej zmiany koloru”... nie do końca wiadomo jakiej tej. Czytelnik już dawno zapomniał o niej, więc prościej byłoby po prostu napisać, że „... zmiana koloru roztworu jest pokazana na rysunku...”.

W rozdziale dotyczącym opisu warunków przebiegu reakcji Doktorant pisze, że zoptymalizowano warunki przebiegu reakcji i ustalono najlepszy stosunek prekursora MoS_2 do innych reagentów i pH, przy którym otrzymano zamierzony związek. Chciałabym dowiedzieć się, czy identyfikacja stopnia krystalizacji i struktury krystalicznej (XRD) były zarejestrowane również dla innych wartości pH, czy tylko dla tego „najlepszego” przypadku? Czy zauważono jakąś zależność pomiędzy wielkością krystalitów a pH? Czy wiadomo w jakich warunkach otrzymuje się tylko amorficzne cząstki? Jaki był zamiar zamieszczenia informacji na temat wpływu na środowisko reakcji opisanej w odnośniku 19. Nie znalazłam takich rozważań w dalszej części pracy. Czy na podstawie wyników z dyfrakcji rentgenowskiej podjęto próby analizy wielkości krystalitów? Dlaczego do oceny wielkości i morfologii otrzymanych cząstek nie zastosowano transmisyjnej mikroskopii elektronowej? Nawet jeżeli obrazowanie odnosi się do niewielkiej liczby cząstek, to daje bardzo istotną informację na temat ich kształtu. Można też, w tym przypadku, przeprowadzić dyfrakcję elektronów podczas badań mikroskopowych i potwierdzić krystaliczność cząstek. Inne nasuwające się tu pytanie, to: ponieważ zauważono zależność pomiędzy ilością użytego kwasu cytrynowego, a wielkością cząstek i agregatów/aglomeratów, to czy nie należałoby rozważyć możliwości modyfikacji powierzchni cząstek? Jak stabilizatory/surfaktanty mogłyby wpłynąć na wielkość cząstek, ich krystaliczność i tendencję do aglomeracji? Podczas badania składu otrzymanych cząstek, czy nie byłoby warto porównać otrzymanych wyników np. z analizą pierwiastkową EDX – spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii (przed i po wygrzewaniu). Myślę, że taki eksperyment potwierdziłby lub obalił hipotezę obecności czystej siarki.

Opis układu eksperymentalnego Pan **mgr inż. Michał Wojtalik** zamieścił w oddzielnym rozdziale. Przedstawił tu podobieństwa i różnice pomiędzy reaktorami zderzeniowymi typu T i V. Znalazły się też w tym rozdziale szczegóły przebiegu eksperymentu. Wykazano również zależność liczby Reynolds’a od stężenia substratów, a w szczególności kwasu cytrynowego, jak również szybkości przepływów na wejściu i wyjściu reaktora, co z kolei wpływa na przebieg reakcji. W dyskusji wyników widzę ponownie możliwość wykorzystania mikroskopii TEM do wyznaczenia wielkości cząstek. Byłoby interesujące potwierdzenie uzyskiwanych wyników (wielkości cząstek) przynajmniej dwoma metodami eksperymentalnymi. Szczególnie w przypadku, gdy te informacje wykorzystuje się do potwierdzenia poprawności proponowanego modelu matematycznego.

W rozdziale 6 - wyniki eksperymentalne - zaprezentowano wybrane dane doświadczalne. Pokazano np. rezultaty analiz PIDS, ale tylko dla jednego rodzaju reakcji, warto byłoby takie wyniki porównać dla kilku „układów”, co pozwoliłoby potwierdzić proponowane modele. Nie rozumiem dlaczego Autor wybrał tak nieoczywisty wymiar osi Y w m. Co oznaczają skróty L_{10} , L_{32} , itp. – nie zostało to wyjaśnione, a nie dla każdego czytelnika są one oczywiste. Zgadzam się z argumentacją, że

SEM nie pokazuje oczywistych różnic pomiędzy aglomeratami i pojedynczymi cząstkami, ale TEM byłby bardzo dobry w tym względzie. Podobnie mam wątpliwości, co do stwierdzenia, że SEM potwierdza kształt cząstek uzyskany za pomocą analizy PSD (str. 41). Porównanie morfologii cząstek i aglomeratów powinno wykonywać się przy tych samych powiększeniach, wtedy nie ma wątpliwości, co do obserwowanych różnic lub podobieństw. Nie zostało to spełnione w przypadku Rys. 6.8.

Następnie Autor wprowadza modele matematyczne stosowane w symulacjach. Brakuje mi tu systematycznych opisów stosowanych symboli (C_A , C_B , F_A , F_B ,...). Znacznie ułatwiłoby to śledzenie toku myślenia. Niektóre symbole mają różniące się określenia w tekście (R_N – *nucleation rate or total nucleation rate*).

Kolejne rozdziały dotyczą sposobu wyznaczenia stałych kinetycznych oraz idealnych warunków mieszania substratów, a także testowania modeli reaktorów. Niestety, pojawia się tutaj bardzo szybki przeskok myślowy i nie wiadomo o jaki wzór dokładnie chodzi, do którego Autor się odnosi (ostatni akapit str. 50 i pierwszy str. 51). Pan **mgr inż. Michał Wojtalik** pisze również, że ustalono liczbę powstających cząstek na podstawie masy i ich wielkości. Podkreślam jednak, że wyznaczone wielkości są oszacowane w sposób pośredni, ponieważ nie zostało to potwierdzone inną metodą. Co byłoby, gdyby okazało się na podstawie obrazowania TEM, że powstające cząstki mają inny rozmiar? Jak wrażliwy model jest na takie rozbieżności? Czego należałoby się spodziewać, gdyby cząstki nie były okrągłe, ale posiadały inny kształt? Nie rozumiem dlaczego wzory 7.25-7.32 (str.51) są powtórzone na str. 55.

Na koniec badań własnych zastosowano wyznaczone modele matematyczne do symulacji rezultatów syntez uzyskanych w dwóch typach reaktorów (T i V). Uzyskane Wyniki porównano z danymi eksperymentalnymi.

Autor nie zapominał też o krótkim podsumowaniu uzyskanych wyników, w którym przedstawia najważniejsze osiągnięcia pracy. Stwierdza też, że zaproponowany przez Niego model może służyć do kontrolowania przebiegu syntezy i przewidywania produktów reakcji.

Część syntetyczna oraz wyniki badań przedstawionych w pracy nie budzą zastrzeżeń. Na podkreślenie zasługuje staranne opracowanie modelu matematycznego i sprawdzenie jego zgodności z otrzymanymi wynikami eksperymentalnymi. Charakterystyka i metodyka badań zostały przedstawione w sposób odpowiedni.

Do tekstu rozprawy zakradła się pewna, niewielka (co warto podkreślić), liczba literówek, nieścisłości i przeoczeń, z których wymieniam tylko pierwszą. W streszczeniu pracy (wersja językowa polska) „...określenie wpływu warunków powadzenia...”.

Rozprawa zawiera liczną ilość ilustracji w postaci rysunków, wykresów oraz zdjęć, których spis zajmuje trzy strony. Lista tabel, jest trochę krótsza. Cytowana literatura to przede wszystkim zagraniczne publikacje naukowe lub pozycje monograficzne.

Doktorant prawidłowo ustalił plan i metodykę prowadzonych badań. Przedmiot rozprawy dotyczy zagadnień aktualnych i posiadających wysoki potencjał aplikacyjny. Wartość merytoryczną rozprawy oceniam wysoko. Wyniki uzyskane przez Pana **mgr. inż. Michała Wojtalika** są oryginalne i mają istotne znaczenie poznawcze. Doktorant wykazał się istotnymi umiejętnościami modelowania numerycznego prócz badań eksperymentalnych. Autor wykazał się znajomością literatury przedmiotu, a zdobytą wiedzę wykorzystał we właściwy sposób do interpretacji i syntezy wyników badań. Godny uznania jest fakt, że rozprawa została napisana w języku angielskim.

Sposób zredagowania rozprawy. Doktorant popełnił bardzo niewiele błędów literowych, co świadczy o bardzo starannym sposobie przygotowania pracy. Odnośniki literaturowe są odpowiednio podane w tekście. Niestety część stosowanych skrótów jest niewyjaśniona, co nie obniża istotnie walorów pracy.

Do mocnych stron przedstawionej do recenzji rozprawy zaliczam:

Poszukiwanie efektywnych, a jednocześnie bardziej przyjaznych dla środowiska, sposobów otrzymywania MoS_2 na skalę przemysłową. Porównanie wyników eksperymentalnych z modelami matematycznymi, co pozwala na przemyślane planowanie produktów reakcji.

Do słabych stron rozprawy należy zaliczyć:

Brak porównania wielkości cząstek z wynikami otrzymanymi innymi metodami eksperymentalnymi. Nie obniża to jednak wartości pracy, a wskazuje, że tematyka może być kontynuowana i rozszerzana.

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska Pana **mgr. Michała Wojtalika** ma charakter oryginalnej pracy naukowej i zawiera wymagane w rozprawach doktorskich elementy nowości naukowej. Zostało to udokumentowane artykułami naukowymi opublikowanymi w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym znajdującymi się na liście filadelfijskiej. Pojawiające się pytania i komentarze wynikają z niedoprecyzowania Autora pewnych elementów pracy, co wynika ze sposobu przygotowania pracy, jako cyklu publikacji naukowych a nie klasycznej monografii. Zamieszczone w recenzji uwagi mają charakter formalny i nie mają wpływu na bardzo dobrą ocenę merytoryczną badań przedstawionych w ramach rozprawy.

Biorąc pod uwagę wszystkie walory merytoryczne pracy, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana **mgr. inż. Michała Wojtalika** zasługuje na wyróżnienie i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej wniosek o wyróżnienie.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca Pana mgr. inż. Michała Wojtalika pt.: „Synthesis of Molybdenum Disulphide Nanoparticles with Controlled Properties in Impinging Jet Reactors”, spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy określone w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 i zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr. Inż. Michała Wojtalika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Beata Kalska-Szostko