

dr hab. Waław Makowski  
waław.makowski@uj.edu.pl

Kraków, 6 maja 2015



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Łukasza Walaszczyka pt.  
*Zastosowanie termoporometrii do analizy przestrzeni porowej  
gruntów spoistych***

Wydział Chemii

Materiały porowate, czyli ciała stałe, posiadające otwarte, puste przestrzenie w obrębie budujących je ziaren, mają duże znaczenie, zarówno ze względu na ich praktyczne zastosowania, jak i z powodu ich roli w rozwoju wielu dyscyplin naukowych. Szczegółowa charakterystyka porowatości nie jest łatwa, nawet dla modelowych materiałów porowatych, takich jak zeolity, uporządkowane mezoporowate krzemionki, czy sieci metalo-organiczne typu MOF, dlatego jej uzyskanie wymaga często zastosowania kilku metod badawczych. Obok standardowych metod adsorpcyjnych, do charakteryzowania porowatości coraz częściej stosowana jest termoporometria. Metoda ta wykorzystuje profile topnienia fazy stałej lub krzepnięcia cieczy wypełniającej pory, rejestrowane za pomocą skaningowego kalorymetru różnicowego (DSC), do wyznaczania rozkładu ich wielkości.

Charakterystyka porowatości jest szczególnie trudna w przypadku układów złożonych, zawierających hierarchiczny układ mikro-, mezo- i makroporów, które mogą się zmieniać pod wpływem zmian temperatury, ciśnienia czy składu fazy gazowej. Ważną grupę materiałów tego typu stanowią montmorylonity, czyli glinokrzemianowe minerały warstwowe, których struktura i tekstura w znacznej mierze zależy od stopnia ich uwodnienia. W odróżnieniu od innych technik doświadczalnych, które wymagają wysuszenia badanej próbki, termoporometria dobrze nadaje się do badania porowatości montmorylonitów w stanie uwodnionym, brakuje jednak zaawansowanych metod ilościowej interpretacji uzyskanych wyników. Badania nad rozwojem takich metod należy ocenić jako ważne i aktualne, m.in. ze względu na praktyczne znaczenie porowatości układów zawierających uwodnione montmorylonity, wykorzystywanych w budownictwie, inżynierii środowiska czy

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

przemysle wydobywczym. Praca doktorska p. mgr. inż. Łukasza Walaszczyka, wykonana pod opieką promotorską prof. Tomasza Kozłowskiego, dobrze wpisuje się w ten kierunek badań.

Głównym celem badań przeprowadzonych przez p. Walaszczyka było zastosowanie termoporometrii do scharakteryzowania porowatości dwóch wybranych modelowych bentonitów w zależności od typu kationów międzywarstwowych oraz stopnia uwodnienia. Cel ten obejmował m.in. doświadczalne badania profili zamarzania i topnienia wody wypełniającej pory badanych materiałów z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii skaningowej oraz zaawansowaną analizę uzyskanych wyników z zastosowaniem metody *termoporometrii konwolucyjnej* opracowanej przez promotora pracy. Dodatkowym celem pracy było sporządzenie wszechstronnej charakterystyki struktury i tekstury badanych materiałów, z wykorzystaniem różnorodnych metod fizykochemicznych (m.in. proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, skaningowej mikroskopii elektronowej, niskotemperaturowej adsorpcji azotu oraz porozymetrii rtęciowej)

Cel postawiony przed p. Walaszczykiem należy uznać za ambitny, gdyż jego realizacja wymagała dobrej znajomości literatury naukowej oraz metod badawczych z pogranicza różnych dyscyplin naukowych, m.in. fizykochemii ciała stałego, analizy instrumentalnej, geologii i geochemii. Dla absolwenta kierunku *budownictwo lądowe* na Politechnice Świętokrzyskiej taki cel pracy doktorskiej z pewnością stanowił duże wyzwanie.

Badania przeprowadzone przez p. Walaszczyka przyniosły interesujące i wartościowe wyniki, które stały się podstawą artykułu naukowego, opublikowanego w międzynarodowym czasopiśmie *Clay and Clay Minerals*. Doktorant wykazał znaczące zróżnicowanie przestrzeni porowej w badanych bentonitach, zależne zarówno od stopnia ich uwodnienia, jak i od typu kationów międzywarstwowych. Udowodnił, że dekonwolucja krzywych DSC, stanowiących dane doświadczalne otrzymywane w pomiarach termoporometrycznych, umożliwia wyeliminowanie poszerzenia aparaturowego i uzyskanie skorygowanych profili termicznych oraz rozkładów wielkości porów. Uważam, że wyniki uzyskane przez p. Walaszczyka stanowią ważny wkład w rozwój termoporometrii, która obecnie jest jedyną metodą nadającą się do badania przestrzeni porowej w próbkach wilgotnych.

Doceniając wyniki badań p. Walaszczyka, chciałbym zwrócić uwagę na ich dyskusyjny aspekt. W wyniku dekonwolucji i dalszej analizy profili DSC autor uzyskał różniczkowe rozkłady porów, składające się z wielu wąskich maskimów. Moim zdaniem brakuje fizykochemicznych przesłanek, by oczekiwać takiego zróżnicowania przestrzeni porowej w badanych materiałach. W związku z tym mam pytanie: co już zostało zrobione i co można zrobić w przyszłości w celu weryfikacji takich rozkładów porów, otrzymywanych metodą termoporometrii konwolucyjnej?

Rozprawa doktorska p. Walaszczyka liczy 147 stron, podzielonych na 11 rozdziałów, i odbiega nieco od układu typowego dla takich dzieł:

- Rozdział 1., to liczące 8 stron *Wprowadzenie*, w zwięzły sposób przedstawiające znaczenie materiałów porowatych, ogólną klasyfikację porów oraz charakterystykę porowatości montmorylonitów w zależności od stopnia uwodnienia. Rozdział ten zamyka szczegółowo przedstawiony cel badań oraz przyjęte hipotezy badawcze.
- W rozdziale 2. (pt. *Metody określania porowatości*), na 3 stronach w bardzo syntetyczny sposób zostały porównane najważniejsze techniki doświadczalne i metody interpretacji wyników, wykorzystywane do wyznaczania podstawowych parametrów i charakterystyk porowatości, takich jak powierzchnia właściwa, objętość mikro- i mezoporów czy rozkład wielkości porów. Poczucie niedostytu, jakie pozostaje po lekturze tego krótkiego rozdziału, może być częściowo zaspokojone dopiero w rozdziale szóstym.
- Rozdział 3., liczący 22 strony, został zatytułowany *Termoporometria konwolucyjna*. Zawiera on zarówno podstawowe informacje na temat termoporometrii jako metody charakteryzowania porowatości, jak i szczegółowy opis zastosowanego przez doktoranta formalizmu dekonwolucji wyników pomiarów DSC na funkcję aparaturową oraz rzeczywiste efekty termiczne.
- Rozdział 4., liczący 7 stron, zatytułowany *Alternatywne metody dekonwolucji piku DSC* stanowi w zasadzie kontynuację rozdziału poprzedniego, dlatego jego wyodrębnienie wydaje dosyć sztuczne.
- W rozdziale 5. (pt. *Materiał badawczy*), na 29 stronach przedstawiono szczegółowo wyjściowe materiały poddane badaniom, zastosowaną procedurę wymiany jonowej oraz wyniki badań uzupełniających uzyskane wybranymi metodami: atomowej spektroskopii absorpcyjnej, dyfrakcji laserowej, sorpcji wody, proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.
- W rozdziale 6. (pt. *Badania charakterystyk morfologicznych metodą sorpcji azotu*) omówiono wybrane typy materiałów porowatych oraz odpowiadające im izotermy adsorpcji, przedstawiono także podstawy najważniejszych metod obliczeniowych wykorzystywanych do interpretacji izoterm. W drugiej części tego rozdziału przedstawiono wyniki doświadczalne tj. izotermy adsorpcji, zarejestrowane dla badanych materiałów oraz wyznaczone na ich podstawie wartości parametrów charakterystycznych porowatości. Moim zdaniem, połączenie w tym (a także w następnym) rozdziale wiedzy literaturowej z dyskusją wyników nie służy klarowności pracy – byłoby lepiej, gdyby odpowiednio szczegółowy, spójny i kompletny przegląd literatury dotyczącej metod badania porowatości pojawił się już w rozdziale 2.
- Rozdział 7. (9 str), zatytułowany *Badania metodą porozymetrii rtęciowej*, zawiera podstawowe informacje dotyczące tej techniki badawczej, opis zastosowanej procedury doświadczalnej oraz uzyskane wyniki.

- W liczącym 8 stron rozdziale 8., (pt. *Badania metodą termoporometrii konwolucyjnej*) szczegółowo opisano aparaturę, procedurę doświadczalną oraz sposób obliczeń wykorzystywanych do interpretacji danych doświadczalnych. której wyniki przedstawiono i porównano z wcześniej otrzymanymi wynikami w rozdziale 9. (pt. *Analiza wyników*, 26 str.).
- Merytoryczną część pracy zamyka rozdział 10. (*Podsumowanie i wnioski szczegółowe*, 5 str.) oraz 11. (*Wnioski końcowe*, 1 str.)
- Praca zawiera także spis cytowanej literatury (114 pozycji) oraz spisy rysunków i tabel.

Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na słabsze strony pracy. Moje zastrzeżenia odnoszą się zarówno do prezentacji stanu wiedzy dotyczącej przeprowadzonych badań, jak i do głównego wątku pracy, czyli wyznaczania rozkładów wielkości porów na podstawie badań doświadczalnych metodami adsorpcji azotu, porozymetrii rtęciowej czy termoporometrii.

Sporządzenie adekwatnego przeglądu literatury naukowej związanej z badaniami podjętymi przez p. Walaszczyka było trudnym zadaniem, ze względu na potrzebę uwzględnienia zagadnień z zakresu różnych dziedzin nauki i praktyki. Doktorant, nie będąc jeszcze ekspertem w żadnej z nich, nie ustrzegł się pewnych nieścisłości czy nadinterpretacji. Podając podstawowe informacje o termoporometrii (str. 18) doktorant nieco przesadnie stwierdził, że *procedura opisana przez Bruna ustanowiła termoporometrię metodą absolutną*. Tymczasem procedura ta bazuje na założeniach, które często nie są spełnione przez badane materiały porowate. Przedstawiając wybrane typy izoterm adsorpcji (str. 71), autor przypisał izotermę o schodkowym przebiegu (typu VI) adsorpcji na materiałach ultramikroporowatych. Natomiast, zgodnie z rekomendacją IUPAC [83], ten typ izoterm jest przypisywany adsorpcji warstwowej, obserwowanej np. dla układu krypton/grafit.

Uważam, że dane doświadczalne uzyskane wspomnianymi wyżej metodami nie zostały właściwie przedstawione. W przypadku izoterm adsorpcji azotu (Rys. 42 i 43) należało zaznaczyć na wykresach poszczególne punkty pomiarowe. Ich liczba i wynikające z niej odległości pomiędzy sąsiednimi punktami określają rozdzielczość pomiaru, a w konsekwencji precyzję wyznaczonych wielkości porów. Punkty odpowiadające danym doświadczalnym powinny też się znaleźć na wykresach rozkładów porów. W przypadku porozymetrii rtęciowej autor nie przedstawił żadnych danych doświadczalnych, jedynie ich podsumowanie w Tab. 12 oraz rozkłady wielkości porów. Rys. 50-57, na których dane z Tab. 12 zostały zduplikowane, są moim zdaniem zbędne. W przypadku termoporometrii autor ograniczył się jedynie do dwóch wykresów zawierających po 3 profile topnienia wyjściowych bentonitów o różnym stopniu uwodnienia. Sądzę, że dane doświadczalne bezpośrednio związane z tematem pracy powinny być przedstawione w całości – jeżeli nie w tekście pracy, to w formie aneksu.

Również interpretacja izoterm adsorpcji azotu nie została właściwie przeprowadzona i przedstawiona. Autor powinien był zamieścić w pracy odpowiednie wykresy, związane z zastosowaniem metod t-plot, BET i HK do danych doświadczalnych uzyskanych dla badanych materiałów. Pomogłoby mu to np. lepiej ocenić dokładność, z jaką wyznaczone zostały parametry porowatości oraz zrozumieć sens ujemnej wartości objętości mikroporów (Rys. 46). Analizując dane liczbowe z Tab. 10 i 11 można odnieść mylące wrażenie, że wartości powierzchni właściwej, objętości i wielkości porów można wyznaczyć z dokładnością do 6 cyfr znaczących.

Autor nie wykazał dostatecznej konsekwencji w nomenklaturze porów: we *Wprowadzeniu* (str. 9) przedstawił on powszechnie przyjęty podział porów na mikro- mezo- i makropory, z wartościami 2 i 50 nm definiującymi zakres mezoporów. Jednakże, na stronie 67 autor wprowadził zupełnie inny podział na ultrapory, mikropory i mezopory. Wspomniane na str. 83 *mikropory rzędu 3 nm* nie odpowiadają żadnemu z tych podziałów. Brak właściwego rozróżnienia pomiędzy porami różniącymi się rozmiarem można też zauważyć w Tabelach 10 i 11, gdzie użyto błędnych jednostek (zamiast  $\mu\text{m}$  powinny być  $\text{nm}$ ). Odniesienie do *porów między 0,3 i 150 nm* (Tab. 10, Rys. 45) jest niejasne, gdyż nie wiadomo, czy chodzi tu o ich promień, czy o średnicę.

Poważniejsze błędy popełniono porównując całkowite rozkłady porów, otrzymane różnymi metodami lub dla różnych próbek (Rys. 58, 60, 71, 72). Zastosowana na tych wykresach normalizacja objętości porów do 100% jest niepoprawna, gdyż rozkłady porów otrzymane różnymi metodami (np. BJH i MIP) odpowiadają różnym zakresom wielkości porów, jak również dlatego, że niektóre porównywane próbki znacznie różnią się objętością porów. Wspomniane powyżej rysunki mają także błędny opis osi Y, pochodzący z rozkładów wielkości cząstek, a nie porów.

Błędnie zostały podpisane osie X wykresów ilustrujących zastosowanie metody t-plot (Rys. 41) – zamiast ciśnienia względnego powinna być grubość warstwy adsorpcyjnej (wyrażona w  $\text{\AA}$ ), a także osie Y wykresów izoterm adsorpcji azotu – zamiast *objętość adsorbentu* powinna być np. *objętość zaadsorbowana*. Na wykresach rozkładów różniczkowych (Rys. 59, 61, 73, 74, 75, 76, 77) błędnie podano jednostkę osi pionowych, albo (co gorsze) porównaniu poddawano zależności otrzymane dla poszczególnych próbek, nie odniesione do ich masy.

W pracy można znaleźć nieściśle, niejasne lub niepoprawne sformułowania, takie jak:

- *ciśnienie osmotyczne jest zjawiskiem entropijnym* (str. 11)
- *chemiczna aktywność wody lub RH* (str. 11)
- *pory wewnątrzcząsteczkowe* (str. 10), *mezopor międzycząsteczkowy* (str. 12)
- *za pomocą BET dostajemy dystrybucję objętości porów* (str. 76)
- *rozkład BET* (str. 91)

Praca doktorska p. Walaszczyka nie jest też wolna od błędów redakcyjnych oraz językowych. W szczególności należy tu zauważyć:

- błędy literowe (str. 19, 20) i gramatyczne (str. 55)
- niepoprawną odmianę nazwisk pochodzących z języków obcych (str. 15, 36, 119)
- niespójny system odnośników literaturowych – obok numerów w nawiasach kwadratowych, czasem pojawia się nazwisko pierwszego autora i rok publikacji (str. 44, 47, 49, 66).
- rysunki skopiowane z innych publikacji bez podania źródła (rys. 40, 92)

Mimo przedstawionych powyżej zastrzeżeń i uwag krytycznych uważam, że praca p. mgr inż. Łukasza Walaszczyka spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim (zgodnie z art. 13 ustawy o z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki /Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami/), gdyż stanowi ona oryginalne rozwiązanie ważnego problemu naukowego, wykazuje szeroką wiedzę ogólną kandydata oraz potwierdza jego umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Wacław Makowski