

Prof. dr hab. inż. Piotr Dydo  
Politechnika Śląska  
Wydział Chemiczny  
ul. B. Krzywoustego 6  
44-100 Gliwice  
piotr.dydo@polsl.pl

Gliwice, 13.01.2025

### Recenzja

wniosku dra inż. Sławomira Porady z dnia 19 sierpnia 2024 r. w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, dyscyplinie inżyniera chemiczna. Habilitant złożył wniosek o nadanie stopnia doktora habilitowanego w oparciu m. in. o art. 219 ust. 1 pkt 2b ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.), tzn. wskazał, że posiada w dorobku osiągnięcia naukowe, stanowiące znaczny wkład w rozwój dyscypliny naukowej inżyniera chemiczna w postaci cyklu czternastu powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych. Publikacje te dotyczą zastosowania wybranych technik separacji, pochodnych technik elektromembranowych, przy czym trzy z nich traktują o sposobach modyfikacji membran jonowymiennych, stosowanych w tych technikach, natomiast pozostałe dotyczą stosowalności metody elektrodejonizacji pojemnościowej.

Dwie ze wspomnianych wyżej publikacji, tzn: *T. M. Mubita, S. Porada, P. Aerts, A. van der Wal, Heterogeneous anion exchange membranes with nitrate selectivity and low electrical resistance, J. Mem. Sci. 607 (2020) 1118000*, oraz *T. Mubita, S. Porada, P. M. Biesheuvel, A. van der Wal, J. E. Dykstra, Strategies to increase ion selectivity in electro dialysis, Sep. Purif. Technol 292 (2022) 120944* dotyczą problematyki selektywności membran anionowymiennych ze szczególnym uwzględnieniem selektywnego transportu azotanu przez te membrany. Autorzy, dzięki zastosowaniu żywic komercyjnie stosowanych do usuwania jonów azotanowych z wód oraz komercyjnie dostępnego lepszca otrzymali membrany charakteryzujące się nieznacznie większą selektywnością względem azotanu, niż komercyjnie dostępne membrany anionowymienne. Następnie przebadali wpływ parametrów membrany: takich jak rodzaj żywicy jonowymiennej, rodzaj i udział lepszca, grubość membrany,

pojemność jonowymienna czy ładunek jonu na selektywność separacji. Na szczególne podkreślenie zasługują tutaj wnioski dotyczące wpływu pojemności jonowymiennej, rodzaju membrany, oraz grubości membrany na selektywność transportu przez membrany jonowymienne. Wnioski te mają znaczenie dla rozwoju metod elektromembranowych, gdyż wytyczają kierunki modyfikacji membran jonowymiennych w celu zwiększenia ich selektywności. Otrzymanie membran o dużej selektywności względem wybranych jonów może znacznie poszerzyć zakres stosowania metod elektromembranowych. Zgodnie z oświadczeniem habilitanta, jego udział w wykonaniu ww. badań polegał przede wszystkim na współtworzeniu hipotezy badawczej ale również na wykonaniu części prac eksperymentalnych, oraz udział w analizie wyników, przygotowaniu manuskryptu, korektach i dyskusji z recenzentami, należy więc ten udział uznać za znaczący.

Kolejna wskazana przez habilitanta publikacja, tzn. *S. Porada, W. J. van Egmond, J. W. Post, M. Saakes, H. V. M. Hamelers, Tailoring ion exchange membranes to enable low osmotic water transport and energy efficient electrodialysis, J. Mem. Sci. 522 (2018) 22-30*, dotyczy badań nad wpływem siatki wzmacniającej membrany jonowymienne na osmotyczny i elektroosmotyczny transport wody oraz na zużycie energii. Opisane wyniki mogą mieć znaczenie w aspekcie optymalizacji metody otrzymywania membran do elektrodializy zanieczyszczonych roztworów o wstępnie dużym zasoleniu, w przypadku którego transport wody przez membrany jonowymienne ogranicza stopień zanieczyszczenia soli oraz znacznie zwiększa jednostkowe zużycie energii elektrycznej. Przedstawione wyniki wskazują, że siatki wzmacniające, które w znacznym stopniu ograniczają przekrój czynny membrany, ograniczają również w znacznym stopniu transport wody, przede wszystkim na zasadzie prostej osmozy, jednakże przy znacznym zwiększeniu oporu elektrycznego membrany. Z oświadczenia Habilitanta wynika, że brał udział w tworzeniu powyższej publikacji w zasadzie na każdym etapie a jego udział można uznać za wiodący.

Pozostałe publikacje wskazane przez Habilitanta dotyczą różnych aspektów elektrodejonizacji pojemnościowej, procesu w którym w odsalaniu stosuje się znane od dawna w elektrochemii elektrody objętościowe, rozdzielone przekładkami dystansującymi lub membranami jonowymiennymi.

W publikacji *J. E. Dykstra, J. Dijkstra, A. van der Wal, H. V. M. Hamelers, S. Porada, On-line method to study dynamics of ion adsorption from mixtures of salts in capacitive deionization, Desalination 390 (216) 47 – 52*, habilitant ze współautorami przedstawił układ pomiarowy do badań zjawisk towarzyszących sorpcji i desorpcji jonów sodu i potasu na elektrodach węglowych w procesie dejonizacji pojemnościowej, z ciągłą

detekcją stężenia pierwiastków metodą spektrometrii emisyjnej ze sprzężeniem plazmowym (ICP). Autorzy zaproponowali także model teoretyczny, opisujący zjawiska sorpcji ww. jonów na elektrodach i przedstawili wyniki swoich obliczeń, co stanowi znaczący wkład w rozwój badanej metody. Należy jednakże zaznaczyć, że sposób wykonania obliczeń modelowych nie został przedstawiony przejrzysto, np. w formie algorytmu, oraz nie podano kluczowych współczynników modelu, co w znacznym stopniu może utrudnić zastosowanie opisanego modelu przez osoby postronne. Autorzy wskazali także na pewną niewielką selektywność badanego procesu względem jonów potasu, aczkolwiek efekt ten występował jedynie w okresie początkowym, natomiast nie znaleźli i nie wyjaśnili bezpośredniej przyczyny tej selektywności. Zgodnie z oświadczeniem habilitanta jego udział w przygotowaniu tej publikacji polegał na postawieniu hipotezy badawczej, zaplanowaniu i wykonaniu badań, opracowaniu ich wyników i współudziale w tworzeniu manuskryptu, można więc uznać dra Sławomira Poradę za wiodącego autora tej pracy.

W publikacji *T. M. Mubita, J. E. Dykstra, P. M. Biesheuvel, A. van der Wal, S. Porada, Selective adsorption of nitrate over chloride in microporous carbons, Water Res. 164 (2019) 114885* habilitant ze współautorami przebadał zjawiska elektrosorpcji azotanu(V) i chlorku na anodach z włókna węglowego z potencjalnym zastosowaniem w procesach dejonizacji pojemnościowej. Autorzy wykazali znaczącą selektywność mikroporowatego węgla względem azotanu w badanym procesie, co potencjalnie może znaleźć zastosowanie w procesie produkcji saletry potasowej z chlorku potasu. Podobnie jak w poprzednim artykule wyniki eksperymentalne zostały porównane z wynikami obliczonymi na podstawie dobranego przez autorów modelu, aczkolwiek wyniki modelowe słabo dopasowywały się do danych doświadczalnych, zapewne z powodu dość znacznego rozrzutu wyników eksperymentów. Uwagę recenzenta zwrócił tutaj także charakter chemiczny selektywnie usuwanego jonu – azotanu(V). Jako utleniacz potencjalnie może on ulegać redukcji w kontakcie z materiałem węglowym o właściwościach redukujących lub na powierzchni katody. Ponieważ w artykule nie przedstawiono wyników desorpcji jonów z anody oraz nie przedstawiono bilansu azotanu(V), przyczyną wysokiej selektywności może tutaj być nie tyle selektywna sorpcja azotanu(V), co jego redukcja np. do azotanu(III) lub pierwiastkowego azotu, skutkująca pozornym zaadsorbowaniem tego jonu na elektrodzie objętościowej. Zgodnie z oświadczeniem Habilitanta jego wkład w przygotowanie ww. publikacji polegał na udziale w opracowaniu hipotezy badawczej i planu badawczego, udziale w wykonaniu analizy wyników, przygotowaniu manuskryptu publikacji, korektach i odpowiedzi na recenzje. Udział ten jest więc znaczący.



W publikacjach S. Porada, A. Shrivastava, P. Bukowska, P. M. Biesheuvel, K. C. Smith, *Nickel Hexacyanoferrate Electrodes for Continuous Cation Intercalation Desalination of Brackish Water*, *Electrochim. Acta* 255 (2017) 369-378 oraz K. Singh, Z. Qian, P. M. Biesheuvel, H. Zuilhof, S. Porada, L. C. P. M. de Smet, *Nickel hexacyanoferrate electrodes for high mono/divalent ion-selectivity in capacitive deionization*, *Desalination* 481 (2020) 114346 habilitant wraz ze współautorami przedyskutował wykorzystanie heksacyjanożelzianów niklu w charakterze elektrod pojemnościowych w procesie elektrodejonizacji pojemnościowej. Autorzy wykazali, że w badanym przez nich procesie redukcja żelaza(III) do żelaza(II) kompleksowej soli niklu pozwala na elektrochemiczne związanie kationów soli zawartych w nadawie, przez tworzenie trudnorozpuszczalnych soli podwójnych, a w przypadku rozdzielania elektrod membraną anionowymieną na usunięcie soli z teje nadawy. Autorzy stwierdzili także, że proces ten jest selektywny względem jonów jednowartościowych, co może mieć duże znaczenie w procesach odsalania i zateżenia solanek, np. w procesach krystalizacji soli czy chloru przez elektrolizę nasyconego roztworu chlorku sodu, w którym jony wielowartościowe, w szczególności magnez, może nastroćzać problemów technologicznych. Zgodnie z oświadczeniem habilitanta w publikacji z roku 2017 jego wkład polegał na współudziale w postawieniu hipotezy badawczej, częściowej analizie wyników i przygotowaniu manuskryptu, zaś w przypadku publikacji z roku 2020 był już szerszy i wyraźnie wiodący.

W krótkim komunikacie z roku 2019 opublikowanym w czasopiśmie *Advanced Materials* 31 (2019), 1806937, pod tytułem *Exceptional Water Desalination Performance with Anion-Selective Electrodes*, habilitant ze współautorami przedstawił koncepcję zastosowania w dejonizacji pojemnościowej elektrod z włókna węglowego funkcjonalizowanych pierwszorzędowymi aminami alifatycznymi na drodze sililowania. Komunikat skupia się na opisie syntezy i charakteryzacji materiału elektrodowego, natomiast w niewielkim stopniu na stosowalności proponowanego rozwiązania. Nie opisano jak dokładnie zmierzono parametry takie jak szybkość adsorpcji soli czy zużycie energii, oraz jak się ma stosowalność proponowanego przez autorów rozwiązania do komercyjnie stosowanych. Nie wyjaśniono również jasno roli grup funkcyjnych elektrody. Udział habilitanta w ww. komunikacie polegał na współtworzeniu hipotezy, opracowaniu planu badawczego, wykonaniu części eksperymentów, oraz na udziale w przygotowaniu manuskryptu, należy więc go uznać za znaczący.

W publikacjach opublikowanych w czasopismach *Water Research* 152 (2019) 126-137, *Water Research* 143 (2018) 367-375, oraz *Desalination* 488 (2020) 114383

habilitant wraz ze współautorami przedyskutował techniczne i ekonomiczne aspekty elektrodejonizacji pojemnościowej. W pierwszej z ww. publikacji o charakterze przeglądowym, autorzy nastawili się na opis technicznych aspektów promowanej przez nich techniki, a co istotne, zaproponowali cały szereg parametrów, które ich zdaniem powinny znaleźć zastosowanie do opisu wydajności materiałowej i energetycznej badanego przez nich procesu w oparciu o wyniki pomiarów. Niektóre z tych parametrów istotnie odbiegają od klasycznie stosowanych w procesach separacji, w szczególności od tych stosowanych w procesach elektromembranowych. W opinii recenzenta nie ma uzasadnienia poszukiwanie alternatywnych nazw z dla wydajności prądowej, zużycia energii elektrycznej, strumienia składnika, wydajności jednostkowej, objętościowego natężenia przepływu czy stopnia odsolenia. Natomiast niektóre z proponowanych parametrów, charakterystyczne dla elektrod objętościowych, takie jak pojemność elektryczna czy jednostkowa pojemność elektryczna jak najbardziej znajdują uzasadnienie. Pomimo zastosowania niestandardowej nomenklatury publikacje te należy uznać za wnoszącą istotny wpływ na rozwój metody elektrodejonizacji pojemnościowej poprzez promocję technicznej wiedzy z jej zakresu, szczególnie dla osób które mają już jakieś doświadczenie w zakresie elektrochemii i technik elektromembranowych. Zgodnie z oświadczeniem habilitanta jego udział w przygotowaniu publikacji polegał na wykonaniu doświadczeń, analizie wyników i udziale w przygotowaniu manuskryptu. W drugiej z wymienionych powyżej publikacji *Water Research 143 (2018) 367-375* habilitant wraz ze współautorami porównał zużycie energii w dwóch trybach prowadzenia procesu odsalania metodą elektrodejonizacji pojemnościowej: w trybie stałonapięciowym i w trybie stałoprądowym. Problem ten jest ważki i typowy dla wszystkich procesów elektrodialitycznego odsalania, gdzie prowadząc np. klasyczne odsalanie elektrodialityczne w sposób stałoprądowy należy spodziewać się dużej szybkości odsalania, a więc dużej wydajności, kosztem znacznych strat energii elektrycznej, podczas gdy odsalanie w sposób stałonapięciowy charakteryzuje się mniejszym zużyciem energii elektrycznej, ale i mniejszą szybkością odsalania, a więc i mniejszą wydajnością. Autorzy w zasadzie potwierdzili istnienie analogicznych zależności w procesie elektrodejonizacji pojemnościowej, co ma istotne znaczenie w aspekcie doboru sposobu prowadzenia odsalania. Autorzy wykazali również, że odzyskanie energii, zapewne w postaci energii prądu stałego z etapu desorpcji soli powinno pozwolić na zmniejszenie zużycia energii na odsalanie. Wniosek ten z oczywistych względów ma charakter trywialny. Zgodnie z oświadczeniem habilitanta jego udział w przygotowaniu ww. publikacji obejmował wszystkie etapy od koncepcji, przez wykonanie doświadczeń i analizę wyników po przygotowanie manuskryptu i dyskusję z recenzentami, należy więc uznać jego wkład za znaczący.

W publikacji w czasopiśmie *Desalination* 488 (2020) 114383 habilitant ze współautorami porównał metodę dejonizacji pojemnościowej z klasyczną metodą odsalania – odwróconą osmozą. Autorzy wykazali, że zasadniczo elektrodejonizacja pojemnościowa charakteryzuje się kilkukrotnie większym zużyciem energii niż odwrócona osmoza w procesie odsalania wód o niewielkim zasoleniu (zasolenie około 2 g/L). Aczkolwiek przy dużym uzysku, znacznie przekraczającym 90%, czyli w warunkach nietypowych lub wręcz nieosiągalnych dla odwróconej osmozy, dejonizacja pojemnościowa charakteryzuje się mniejszym zużyciem energii. W mojej ocenie wniosek ten jest ważny w aspekcie stosowalności promowanej przez habilitanta techniki odsalania jak i innych metod elektromembranowych. Wkład habilitanta w przygotowanie tej publikacji należy uznać za znaczący - zgodnie oświadczeniem dołączonym do wniosku, jego udział obejmował wszystkie etapy tworzenia publikacji: od koncepcji, przez badania i analizę wyników po przygotowanie manuskryptu i współpracę z redakcją.

W publikacjach opublikowanych w czasopismach: *ChemSusChem* 8 (2015), 1867 – 1874, *Water Research* 92 (2016) 275-282, oraz *Environmental Science and Technology*, 55 (2021), 14165–14172 habilitant ze współautorami przedyskutował zjawiska towarzyszące i determinujące sorpcję składników rozpuszczonych w wodzie na stosowanych przez niego w elektrodejonizacji pojemnościowej elektrodach. Tematyka wydaje się szczególnie ważna w aspekcie promocji i rozwijania tej metody. W pierwszej z wymienionych powyżej publikacji habilitant przedyskutował wpływ heteroatomów oraz pojemności sorpcyjnej (powierzchni właściwej) na wydajność prądową sorpcji jonów na modyfikowanych elektrodach węglowych. Co ciekawe, elektrody te produkowano z biomasy różnego pochodzenia. Z oświadczenia habilitanta wynika, że uczestniczył w każdym z etapów przygotowania tej publikacji, a więc jego wkład można uznać za znaczący. W publikacji z roku 2016 natomiast habilitant poruszył temat wpływu ładunku powierzchniowego oraz rozkładu wielkości porów elektrod węglowych na ich pojemność sorpcyjną, a w tym aspekcie na ich stosowalność w elektrodejonizacji pojemnościowej. W tym przypadku habilitant deklaruje udział w wykonaniu eksperymentów dejonizacji pojemnościowej, analizie ich wyników i udział w przygotowaniu manuskryptu. Zaś w publikacji z roku 2021 habilitant poruszył temat zmian pH roztworów procesowych w trakcie elektrodialitycznego odsalania metodą elektrodejonizacji powierzchniowej. Obserwowane, aczkolwiek niewielkie zmiany, wytłumaczono różnicami we współczynnikach dyfuzji usuwanych jonów oraz ewentualnie wpływem hydrolizy jonu wodorowęglanowego. Z oświadczenia habilitanta wynika jego wiodący wkład w przygotowanie tej publikacji.

W opinii recenzenta, przedstawiony przez habilitanta cykl 14 artykułów naukowych spełnia wymogi artykułu art. 219 ust. 1 pkt 2 lit. b ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym jako podstawy nadania stopnia doktora habilitowanego. Wybrane przez habilitanta publikacje zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych o uznanej renomie międzynarodowej. Z załączonych oświadczeń habilitanta wyraźnie wynika jego znaczny lub wiodący udział w przygotowaniu tych publikacji. O znacznym wkładzie tych publikacji w rozwój dyscypliny naukowej inżynieria chemiczna świadczy fakt, że poruszają one zagadnienia nowatorskie i ważne dla rozwoju metod usuwania soli z roztworów wodnych. Są one też chętnie cytowane. Wszelkie nasuwające się pytania czy uwagi mają charakter dyskusji naukowej.

Według bazy Scopus na całokształt dorobku publikacyjnego dra inż. Sławomira Porady składa się 51 publikacji naukowych wydanych w latach 2011 – 2024. Publikacje te są bardzo chętnie cytowane. Liczba cytowań według bazy Scopus na dzień sporządzenia recenzji przekracza 7900 a obliczony h-index wynosi 51. Publikacje te powstały w wyniku prac badawczych habilitanta prowadzonych w krajowym ośrodku naukowym (Politechnika Wroclawska) jak i zagranicznych, w szczególności Leibnitz Institute for New Materials (Niemcy) czy University of Twente (Niderlandy). Habilitant również prowadził lub wykonywał projekty badawcze w tych instytucjach naukowych. Projekty te były finansowane ze środków europejskich jak i ze środków krajów, w których aktualnie pracował. Należy więc stwierdzić, że habilitant spełnia również przesłankę art. 219 ust. 1 pkt 3 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, tzn. wykazuje się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej.

Z rzetelności recenzenta należy zwrócić uwagę na bardzo niedbale przygotowany wniosek habilitacyjny. Zarówno autoreferat jak i pozostałe dokumenty wniosku pełne są błędów edycyjnych, wliczając błędne cytowanie własnych publikacji co do tytułów jak i danych bibliograficznych, czy błędów językowych, zwłaszcza stylistycznych. Stosowana przez habilitanta w autoreferacie polska nomenklatura znacząco odbiega od przyjętych w Polsce standardów publikacyjnych. Standardy nomenklaturowe w zakresie procesów separacji, w tym membranowych w Polsce są od lat ugruntowane, na przykład opracowaniem Polskiego Towarzystwa Membranowego. Autor powinien więc dążyć do stosowania tych standardów w swoich polskojęzycznych publikacjach. A autoreferat wniosku habilitacyjnego bez wątplenia powinien być przygotowany na poziomie publikacji naukowej. Wspomniane powyżej problemy językowe można tłumaczyć



faktem, że habilitant większość swojej kariery naukowej spędził za granicą i nie miał codziennego kontaktu z językiem polskim jak i z polskim środowiskiem naukowym. Należy również zwrócić uwagę, że pomimo wyraźnego zalecenia Rady Doskonałości Naukowej, habilitant nie przedstawił oświadczeń współautorów o ich wkładzie w przygotowanie poszczególnych publikacji. Z tego powodu recenzja niniejsza opiera się jedynie na oświadczeniach habilitanta. W ocenie recenzenta, powyższe niedociągnięcia nie stanowią jednakże przesłanki nadania lub odmowy nadania stopnia doktora habilitowanego zgodnie z obowiązującym prawem.

Zgodnie z obowiązującą ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm., art. 219 ust. 1), stopień doktora habilitowanego nadaje się osobie, która posiada stopień doktora, posiada osiągnięcia naukowe stanowiące znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny naukowej oraz wykazuje się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury. Z dołączonej do wniosku dokumentacji wynika, że dr Sławomir Porada posiada stopień doktora habilitowanego, który nadano mu w dniu 18 grudnia 2013 roku a promotorem w przewodzie doktorskim był prof. dr hab. inż. Marek Bryjak. Jak wykazano powyżej w recenzji, habilitant spełnia również pozostałe przesłanki ustawowe nadania stopnia doktora habilitacyjnego, w szczególności art. 219 ust. 1 pkt 2. Dlatego w opinii recenzenta wniosek dra inż. Sławomira Porady o nadanie mu stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna jest w pełni uzasadniony.



Prof. dr hab. inż. Piotr Dydo