



**Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ**

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej  
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 27 sierpnia 2019 r.

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Jakubka pt.: „Nanostructuring of manganese oxides by alkali cations towards higher activity in catalytic oxidation of soot and volatile organic compounds”, promotor: prof. dr hab. Andrzej Kotarba**

Szybkiemu rozwojowi cywilizacji towarzyszy rosnące zużycie paliw kopalnych, których spalanie w dalszym ciągu stanowi podstawowe źródło energii. Przyczynia się to do znacznego wzrostu emisji zanieczyszczeń do atmosfery, wśród których należy wyróżnić sadzę oraz lotne związki organiczne. Substancje te stanowią poważne zagrożenie nie tylko dla zdrowia i życia człowieka, ale również prawidłowego funkcjonowania ekosystemów. U podstaw rozwiązania wspomnianego problemu leży opracowanie efektywnych metod eliminacji wymienionych zanieczyszczeń w taki sposób, aby ich ilość przedostająca się do środowiska była jak najmniejsza. Jedną z najbardziej obiecujących możliwości jest dopalanie wymienionych wcześniej substancji w obecności katalizatorów heterogenicznych pozwalających na zwiększenie efektywności i ograniczenie energochłonności całego procesu. Zastosowany katalizator powinien nie tylko cechować się odpowiednimi właściwościami katalitycznymi, ale również posiadać umiarkowaną cenę, która umożliwiłaby zastosowanie go na większą skalę.

Biorąc powyższe pod uwagę Pan mgr Tomasz Jakubek jako główny cel swojej pracy doktorskiej wybrał opracowanie efektywnego katalizatora niskotemperaturowego spalania sadzy oraz lotnych związków organicznych o właściwościach konkurencyjnych do stosowanych komercyjnie układów. Jako główny składnik zastosował tlenek manganu, którego parametry zoptymalizował koncentrując się głównie na właściwościach elektrodonorowych, mobilności tlenu sieciowego oraz stabilności termicznej.

W poszczególnych etapach realizacji pracy Doktorant skupił się na:

- analizie wpływu zmian strukturalnych tlenku manganu następujących po wprowadzeniu jonów potasu,
- określeniu wpływu obecności poszczególnych kationów I grupy układu okresowego pierwiastków na właściwości katalityczne birnesytu oraz kryptomelanu,
- funkcjonalizacji faz tlenków mieszanych typu K-Mn-O przy użyciu niewielkich ilości metali szlachetnych, takich jak: srebro, złoto, platyna i pallad.

Testy aktywności katalitycznej zsyntezowanych układów zostały przeprowadzone z użyciem sadzy oraz metanu i propanu wykorzystanych jako modelowe cząsteczki lotnych związków organicznych. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych katalizatorów obejmowała wykorzystanie szerokiej grupy technik, takich jak: dyfraktometria proszkowa (XRD), spektroskopia Ramana (SR), spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF), skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa (SEM, TEM), pomiar powierzchni właściwej (z wykorzystaniem metody N<sub>2</sub>-BET), metody temperaturowo programowane (TPR, TGA/DTA i TPO), pomiar pracy wyjścia metodą Kelvina oraz termicznej desorpcji potasu (SR-TAD).

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr Tomasza Jakubka składa się z wprowadzenia, w którym znajdują się zarówno informacje pozyskane ze źródeł literaturowych, opis metod badawczych jak i omówienie wyników badań własnych, wnioski i spis cytowanej literatury. W dalszej kolejności załączony jest zbiór ośmiu artykułów naukowych stanowiących podstawę do ubiegania się o przyznanie stopnia doktora oraz oświadczenia współautorów wskazujące na ich wkład w przygotowanie publikacji.

W pierwszej części pracy Doktorant przedstawił podstawowe zagadnienia związane z produkcją zanieczyszczeń powstających podczas procesów spalania paliw oraz metodami ograniczenia ich emisji. Ponadto omówił budowę i właściwości katalizatorów heterogenicznych znajdujących zastosowanie w unieszkodliwianiu sadzy oraz lotnych

związków organicznych, prezentując również motywację podjęcia prowadzonych przez niego badań.

Cykl załączonych przez Pana mgr Tomasza Jakubka publikacji składa się z 8 artykułów naukowych, z których 6 zostało opublikowanych w czasopismach z listy JCR, takich jak: *Catalysis Communications* (2) (IF=3,674), *Topics in Catalysis* (1) (IF=2,226), *Physical Chemistry Chemical Physics* (1) (IF=3,829) oraz *Catalysis Letters* (2) (IF=2,372). Według informacji zamieszczonej przez Doktoranta dwie ostatnie prace zostały przesłane do edytorów jednak ich proces ewaluacji nie został jeszcze zakończony. Wspomniane powyżej artykuły naukowe zostały wydane w latach 2014-2019. Doktorant jest pierwszym autorem w 6 przypadkach. Załączone do rozprawy doktorskiej oświadczenia współautorów jednoznacznie wskazują na to, że Pan mgr Tomasz Jakubek odgrywał istotną rolę zarówno w wykonywaniu badań jak i w przygotowywaniu wymienionych publikacji.

Pierwsze z nich (*Catalysis Communications* 43 (2014) 34-37; *Catalysis Communications* 71 (2015) 37-41 oraz *Topics in Catalysis* 59 (2016) 1083-1089) dotyczyły badań wpływu modyfikacji struktury tlenku manganu jonami potasu na jego aktywność w procesie dopalania sadzy i wykazały, że tworzenie nanostrukturyzowanych faz zwiększa efektywność zmodyfikowanych układów. Wyższa aktywność utworzonych faz birnesytu (struktura warstwowa) oraz kryptomelanu (struktura tunelowa) była związana z ukierunkowaną mobilnością potasu (desorpcja determinowana budową warstwową lub tunelową oraz możliwość desorpcji w formie atomów Rydberga), korzystną morfologią zmodyfikowanych materiałów oraz zwiększoną aktywnością manganowych centrów redoksowych (umożliwiająca wykorzystanie tlenu sieciowego). Poprawa właściwości katalitycznych analizowanych materiałów była widoczna dla układów promiowanych zarówno powierzchniowo jak i strukturalnie.

Kolejny artykuł (*Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 26289-26294) został poświęcony badaniom sposobu desorpcji potasu z powierzchni zmodyfikowanego kryptomelanu. Uzyskane wyniki wykazały, że wspomniany pierwiastek może desorbować nie tylko w formie atomowej i jonowej, ale również wysokoenergetycznych stanów Rydberga. W publikacji (*Catalysis Letters* 149 (2019) 2218-2225) Doktorant skupił się na analizie transformacji birnesytu do kryptomelanu zachodzącej pod wpływem podwyższonej temperatury, co powodowało zwiększenie aktywności katalizatora w procesie spalania sadzy.

Dalsze badania ("Influence of different intra-layer alkali cations on the catalytic activity of birnessite in soot and VOCs oxidation" oraz „Effect on soot and VOC combustion activity of noble metal addition to alkali-exchanged cryptomelane-based catalysts” – wysłane do

druku) dotyczyły wpływu rodzaju wprowadzanego kationu na strukturę i właściwości katalityczne kryptomelanu i birnesytu. W pierwszym przypadku wprowadzenie jonów I grupy układu okresowego do tunelowej struktury kryptomelanu było związane zarówno z obniżeniem pracy wyjścia jak i temperatury procesu spalania sadzy. Zjawisko to sugeruje, że inicjacja reakcji spalania następuje poprzez aktywację tlenu na drodze transferu elektronu z powierzchni katalizatora. Odwrotny trend zaobserwowano dla birnesytu, gdzie obniżenie pracy wyjścia nie wiązało się ze zwiększeniem aktywności katalitycznej, która zależała raczej od ilości tlenu sieciowego desorbującego z materiału w temperaturze prowadzonego procesu.

Ostatnia część pracy została poświęcona funkcjonalizacji faz tlenków mieszanych typu K-Mn-O przy użyciu niewielkich ilości metali szlachetnych („Effect on soot and VOC combustion activity of noble metal addition to alkali-exchanged cryptomelane-based catalysts” – wysłane do druku oraz *Catalysis Letters* 149 (2018) 100-106). Na podstawie przeprowadzonych badań Pan mgr Tomasz Jakubek stwierdził, że modyfikacja powierzchni wspomnianych materiałów przy użyciu srebra i palladu poprawia ich aktywność katalityczną w procesie dopalania sadzy, gdy dodatek platyny zwiększa efektywność reakcji dopalania modelowych cząsteczek lotnych związków organicznych.

Przechodząc do oceny rozprawy doktorskiej Pana mgr Tomasza Jakubka należy zauważyć, że przedstawiony przez niego materiał badawczy jest bardzo bogaty, a wnioski przedstawione w załączonych publikacjach są dobrze udokumentowane uzyskanymi wynikami. Na uwagę zasługuje wykonanie pomiarów pracy wyjścia oraz termicznej desorpcji potasu, które pozwoliły na uzyskanie dodatkowych informacji na temat właściwości zsyntezowanych katalizatorów i ułatwiły ustalenie mechanizmów zachodzących reakcji. Ponadto, należy podkreślić, że testy katalityczne w reakcji dopalania sadzy zostały wykonane z zastosowaniem tzw. „ciasnego” i „luźnego” upakowania katalizatora i surowca, a także w obecności tlenu azotu (II), co miało wyjaśnić zachowanie badanych układów w warunkach jak najbardziej zbliżonych do tych, które występują w układach rzeczywistych.

Jest oczywiste, że opis przeprowadzonych badań, zwłaszcza w formie krótkiego komentarza, nie wyjaśnia wszystkich problemów związanych z przedmiotem prowadzonych pomiarów dlatego proszę Pana mgr Tomasza Jakubka o odniesienie się podczas publicznej dyskusji nad jego rozprawą doktorską do następujących kwestii.

(1) Na rysunku 12 (str. 34) przedstawiono aktywność katalityczną katalizatorów (zawierających tlenki kobaltu, żelaza oraz manganu modyfikowane potasem), pozostających w bliskim kontakcie z sadzą. Zaprezentowane wyniki wykazują, że najniższą temperaturę spalania sadzy można uzyskać w obecności układu zawierającego

kobalt. W związku z tym proszę o komentarz dotyczący motywacji wyboru tlenu manganu jako głównego składnika katalizatorów przygotowanych podczas realizacji pracy doktorskiej.

(2) Proszę również o wyjaśnienie, czy mobilność potasu wprowadzanego do struktury badanych katalizatorów może w jakiś sposób wpływać na stabilność analizowanych układów w dłuższym aspekcie czasowym.

(3) Podczas realizacji pracy doktorskiej jako cząsteczki modelowe lotnych związków organicznych wybrano metan i propan. Jestem ciekawy, czy dane literaturowe lub ewentualnie badania własne (jeśli zostały przeprowadzone) potwierdzają podobne trendy w działaniu katalizatorów w procesie dopalania substancji zawierających pierścienie aromatyczne lub heteroatomy (np. tlen)?

Ponadto podczas lektury opisu zamieszczonego na początku pracy doktorskiej nasunęły mi się następujące uwagi:

- str. 34, na rys. 12 na górze przedstawione są struktury faz  $K_2Fe_{22}O_{34}$  i  $K_2Co_2O_4$ , jednak w dolnej części nie zamieszczono wyników ich aktywności katalitycznej w procesie dopalania sadzy,

- str 34-35, w tekście dotyczącym opisu rys. 13 Doktorant wspomina o możliwości przemiany birnesytu w kryptomelan w podwyższonej temperaturze, co skutkuje zmianą aktywności katalitycznej, jednakże w oznaczeniu krzywych na samym rysunku brakuje informacji o tym, w którym przypadku mamy już do czynienia z fazą kryptomelanu, podane są wyłącznie warunki obróbki analizowanych materiałów i oznaczenie fazy birnesytu,

- str. 37, omawiając wpływ zawartości modyfikatora na aktywność katalityczną Doktorant wspomina, że: "The effect of surface promotion of manganese oxides with potassium varies with the promoter's concentration, with small amounts decreasing activity while larger concentrations increase catalytic activity." – czy chodzi tu o fakt zmniejszenia aktywności katalizatora zawierającego niskie stężenie potasu w porównaniu do niemodyfikowanego materiału? Jeśli tak to z czym może być związane to zjawisko?

- str. 41, wyniki testów aktywności katalitycznej w dopalaniu metanu i propanu wykazały, że w przypadku utleniania drugiego z wymienionych związków aktywność kryptomelanu modyfikowanego różnymi metalami z I grupy układu okresowego jest podobna, gdy konwersja metanu ulegała widocznym modyfikacjom. Czy znana jest przyczyna tego zjawiska?

- str. 41, pozostając przy wspomnianym wcześniej opisie należy zauważyć błędne odniesienie w tekście do rys. 18A i 18B, gdy w rzeczywistości omawiane wyniki zostały przedstawione na rys. 19A i 19B,

- str. 50, następujący opis: „For methane, after some initial increase in activity, all activities of the noble metal promoted series dropped in activity compared to the K-birnessite parent, with Ag/K-birnessite matching the activity of the parent at 600°C (Fig. 26 A) with a conversion of 14%. The remaining Au/, Pt/ and Pd/K-birnessite achieved 2.0, 6.6 and 4.3%, respectively” jest niezgodny z danymi przedstawionymi na rys. 26A. Czy chodzi tu o opis rys. 26B? Proszę zauważyć, że w części A wykres kończy się już w temperaturze 500°C oraz zwrócić uwagę na fakt, że w legendzie rys. 26A i 26B dwukrotnie pojawia się wzór propanu,

-str. 54, przytoczony poniżej fragment wymaga modyfikacji: “On a separate account, surface promotion of both cryptomelane and birnessite with 1 wt.% of palladium. The promotional effect was beneficial in all contact modes and for both phases, but is most evident in *loose contact* conditions (Fig. 30). In *loose contact*, the 1% Pd promotion lowered the T50% by 5°C (cryptomelane) and 10°C (birnessite) compared to the unpromoted nanostructured manganese oxides, while in loose contact the shift reaches 60 and 65°C, respectively.” – dwukrotnie użyto wyrażenia “loose contact” podając różne zakresy zmian temperatury.

Oceniając pracę doktorską Pana Tomasza Jakubka należy podkreślić, że potrafi On zaplanować eksperymenty i w rzeczowy sposób omówić uzyskane wyniki, czego przykładem są załączone publikacje. Praca doktorska dotyczy aktualnej tematyki badawczej i w istotny sposób wzbogaca wiedzę w zakresie opracowania nowych katalizatorów procesu dopalania sadzy oraz lotnych związków organicznych w procesie spalania paliw kopalnych. Przeprowadzone badania wykazały, że najbardziej obiecującym jest katalizator zawierający kryptomelan modyfikowany potasem z wprowadzonymi na powierzchnię nanocząstkami srebra i platyny, co stanowi dobry punkt wyjściowy do prowadzenia dalszych prac.

Podczas studiów doktoranckich Pan mgr Tomasz Jakubek wykazywał bardzo wysoką aktywność naukową, czego efektem jest m.in. jego współautorstwo w 16 publikacjach naukowych (z czego 14 już opublikowanych oraz 8 bezpośrednio dotyczących tematu pracy doktorskiej). Łączny IF publikacji dotyczących pracy doktorskiej wynosi ponad 18 (pomimo tego, że jeszcze 2 artykuły są poddawane procesowi ewaluacji), natomiast sumaryczny IF wszystkich publikacji, których współautorem jest Pan mgr Tomasz Jakubek przekracza 50. Prace te były do tej pory cytowane 76 razy (bez autocytowań, według bazy Scopus). Wyniki zamieszczone w pracy doktorskiej były również prezentowane na 18 konferencjach

naukowych. Dorobek Doktoranta na tym etapie kariery naukowej należy uznać za wyróżniający.

Podsumowując chciałbym zauważyć, że zawarte w recenzji uwagi nie wpływają na końcową wysoką ocenę pracy. Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Tomasza Jakubka spełnia całkowicie wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z tym, zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgr Tomasza Jakubka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych badań, a przede wszystkim wspomnianą wcześniej bardzo wysoką aktywność naukową Doktoranta potwierdzoną publikacją licznych prac w międzynarodowych czasopismach naukowych wnoszę o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej w przypadku spełnienia przez Pana mgr Tomasza Jakubka innych kryteriów określonych przez Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Grenis Jecel