

Szczecin 28.08.2018

prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

OCENA

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”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Kotarby

Recenzję wykonano dla Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

(pismo z dn. 22.07/2019)

Wybór tematyki pracy

Efektywne spalanie sadzy oraz lotnych związków organicznych to zagadnienie niezwykle ważne ze względów środowiskowych, głównie z powodu ich kancerogennego i mutagennego oddziaływania na organizmy żywe. Do usuwania tych ubocznych produktów spalania stosuje się metody utleniania termicznego lub katalitycznego z wykorzystaniem katalizatorów opartych na metalach szlachetnych (bardziej skutecznych) bądź na tlenkach metali przejściowych (mniej skutecznych, ale tańszych i łatwiej dostępnych). Przedmiotem licznych badań jest poszukiwanie bardziej aktywnych układów katalitycznych opartych na tlenkach metali przejściowych. Praca Pana mgr Tomasza Jakubka dotycząca modyfikacji katalizatorów manganowych stosowanych do utleniania VOCs oraz sadzy doskonale wpisuje się w ten trend badawczy. Praca została zrealizowana w Grupie Chemii Powierzchni i Materiałów Wydziału Chemii UJ kierowanej przez znakomitego specjalistę w zakresie katalizy i chemii powierzchni, prof. Andrzeja Kotarbę.

Cel i zakres rozprawy

Autor postawił tezę, że stosując modyfikacje tlenków manganu: strukturalne (za pomocą alkaliów) oraz powierzchniowe (poprzez dekorowanie nanocząstkami metali szlachetnych) można otrzymać aktywny, uniwersalny katalizator do utleniania zarówno sadzy, jak i lotnych związków organicznych. W tym celu Doktorant przeprowadził badania nad wpływem promotowania tlenków manganu alkaliom, otrzymując aktywne nanostrukturalne fazy birnesytu i kryptomelanu. Te warstwowe i tunelowe fazy bardzo dobrze nadają się do interkalacji, co wykorzystano interkalując je kationami grupy I, po czym badano ich aktywność

katalityczną w reakcji utleniania sadzy i VOCs (wybrano tu metan i propan jako związki modelowe). Modyfikacja powierzchniowa mająca na celu wzrost aktywności katalitycznej polegała na dekorowaniu katalizatora nanocząstkami metali szlachetnych (Ag, Au, Pt, Pd).

Dorobek naukowy Autora i strona merytoryczna rozprawy

Recenzowana rozprawa Pana mgr Tomasza Jakubka składa się z ośmiu artykułów (w tym sześć jest opublikowanych, a dwa złożone do druku), do których Autor napisał 67-stronicowy przewodnik. Przewodnik jest napisany w języku angielskim i składa się z 7 rozdziałów, począwszy od wstępu po podsumowanie i liczącą 108 pozycji bibliografię. We wstępie Autor porusza kwestie spalania paliw, towarzyszących temu zanieczyszczeń oraz metodom ich eliminowania. Druga część wstępu dotyczy katalizatorów służących do spalania sadzy i lotnych zanieczyszczeń organicznych.

W rozdziale 1.3 dotyczącym sadzy wkraść się błąd - szkodzące nam cząstki pyłów określane jako PM_{2,5} są wielkości 2,5 mikrometra (lub mniej), a nie, jak pisze Autor – wielkości 2,5 nm.

W drugim rozdziale przewodnika zatytułowanym „Motivation” Autor wyjaśnia, dlaczego tlenki manganu mogą być stosowane jako tani, skuteczny i bezpieczny dla środowiska katalizator do spalania zanieczyszczeń. W kolejnym rozdziale pt. „Strategy of investigation” wyjaśniono motywację wyboru do badań określonego rodzaju sadzy oraz wyboru metanu i propanu jako przedstawicieli VOCs. W tym samym rozdziale Doktorant uzasadnił wybór faz birnesytu i kryptomelanu jako bazy do otrzymywania modyfikowanych katalizatorów manganowych. Podsumowanie tego rozdziału stanowi sformułowanie celów pracy i przyjętej strategii badań.

Rozdział nr 4 obejmuje opis metod eksperymentalnych stosowanych w rozprawie. W prowadzonych badaniach Doktorant stosował adekwatne do realizacji postawionych celów zaawansowane techniki badawcze – XRF, XPS, XRD, RS, SEM, TEM, N₂-BET, TPR, TGA/DSC, WF, SR-TAD i TPO. Zamieszczona w przewodniku Tabela 1 daje możliwość szybkiego zorientowania się, jakie metody badawcze były stosowane w poszczególnych artykułach składających się na rozprawę.

Rozdział 5 poświęcony jest omówieniu uzyskanych wyników oraz ich dyskusji. O ile schemat ilustrujący przyjętą w pracy strategię badań ułatwia czytelnikowi orientację, to zbędny wydaje się krótki (4 zdania) podrozdział 5.1 zatytułowany „Initial state-of-the-art”, ponieważ już wcześniej, w rozdziale 1.5 pt. „Components of soot and VOC combustion catalysts” poświęcono już wystarczająco dużo uwagi tlenkom metali przejściowych.

W charakterze porządkującym zamieszczono tabelę 2, w której figurują wszystkie fazy katalityczne (jest ich 12) będące przedmiotem badań w trakcie rozprawy wraz z opisem i odniesieniem do artykułu, w którym badania przedstawiono. Oprócz tlenków manganu badano

też tlenki żelaza i kobaltu. W przypadku wszystkich tych tlenków metali nanostrukturyzacja alkaliami przyniosła poprawę aktywności katalitycznej. W kolejnym etapie badano wpływ interkalacji kryptomelanu i birnesytu kationami grupy I na ich aktywność katalityczną. Interkalacja birnesytu spowodowała zmniejszenie powierzchni właściwej oraz pracy wyjścia wraz ze wzrostem liczby atomowej kationu, czemu towarzyszył wzrost temperatury utleniania sadzy oraz zmniejszenie konwersji metanu i propanu. Birnesyt interkalowany wodorem umożliwiał utlenianie sadzy już w 300°C i prawie całkowitą konwersję propanu w 500°C. W przypadku kryptomelanu największą powierzchnię właściwą wykazywał katalizator interkalowany wodorem, następnie dla litu powierzchnia była dziesięciokrotnie mniejsza, i dalej wzrastała od litu do rubidu. Podobnie, jak w przypadku birnesytu, im większy był rozmiar kationu, tym mniejsza była praca wyjścia, natomiast temperatura spalania sadzy była niższa. Kryptomelan interkalowany potasem umożliwiał spalanie sadzy w 300°C i całkowitą konwersję propanu w 400°C. Stwierdzono, że w przypadku katalizatorów na bazie birnesytu utlenianie zanieczyszczeń przebiega zgodnie z mechanizmem Marsa-van-Krevelena, podczas gdy w przypadku kryptomelanu dominuje mechanizm aktywacji tlenu poprzez transfer elektronów.

Powierzchnię katalizatorów promotowanych potasem (K-birnesyt i K-kryptomelan) dekorowano ponadto metalami szlachetnymi (2 wt.%): złotem, srebrem, platyną i palladem. We wszystkich przypadkach stwierdzono istotny wzrost pracy wyjścia oraz wpływ dekorowania metalami szlachetnymi na aktywność katalityczną. Szczególnie korzystne w przypadku utleniania sadzy okazało się dekorowanie srebrem i palladem (zwłaszcza w obecności NO). Z kolei dekorowanie K-kryptomelanu platyną umożliwiło osiągnięcie całkowitej konwersji metanu w 450°C (dwukrotny wzrost w porównaniu do katalizatora bez platyny) oraz propanu w 350°C (dla katalizatora bez platyny taki wynik osiągnięto w temperaturze 400°C). Podwójne dekorowanie birnesytu zarówno nanocząstkami srebra, jak i platyny, może prowadzić do otrzymania katalizatora aktywnego zarówno w utlenianiu sadzy, jak i VOCs.

Podsumowanie przewodnika stanowią zwięzłe i rzeczowo sformułowane wnioski (rozdział 7) wyciągnięte z badań prowadzonych na poszczególnych etapach historii preparatyki katalizatorów.

W rozprawie zamieszczono też jako załączniki kopie ośmiu artykułów, będących jej przedmiotem. Wspólną cechą artykułów składających się na rozprawę jest bardzo staranne scharakteryzowanie badanych katalizatorów oraz wysoki poziom czasopism, w których zostały opublikowane wyniki badań.

Współczynnik wpływu artykułów składających się na rozprawę wynosi od 2,23 do 4,63, sumaryczny IF wynosi około 26. Pan Jakubek jest pierwszym autorem w 6 artykułach, a jego udział we wszystkich 8 pracach polegał na wykonaniu całości (lub większości) prac eksperymentalnych oraz przygotowaniu manuskryptów. Udział Doktoranta w artykułach

składających się na rozprawę potwierdzili współautorzy, a ich oświadczenia stanowią załącznik do rozprawy.

Oprócz artykułów składających się na rozprawę Pan Tomasz Jakubek jest również współautorem 8 innych artykułów, cytowanych dotychczas 75 razy (z wyłączeniem autocytowań). Indeks Hirscha Doktoranta wynosi 6.

Ocena końcowa

Pan mgr Tomasz Jakubek w pełni zrealizował zamierzony cel badawczy, opracowując technologię otrzymywania tanich i skutecznych katalizatorów na bazie tlenków manganu służących do spalania sadzy oraz lotnych zanieczyszczeń organicznych.

W artykułach składających się na rozprawę doktorską Autor w spójny i logiczny sposób opisał zaplanowane i zrealizowane eksperymenty, wyciągając z nich prawidłowe wnioski.

Za największe osiągnięcie rozprawy uważam jej nowatorski charakter oraz wysoki potencjał tak naukowy, jak i aplikacyjny.

Podsumowując, ponieważ przedłożona do recenzji praca doktorska w przewodzie doktorskim Pana mgr Tomasza Jakubka w dziedzinie nauki chemiczne, dyscyplinie chemia, spełnia w mojej opinii wymogi określone w art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz.882 i 1311), wnioskuję zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, zważywszy na wysoką jakość samej rozprawy oraz znaczną liczbę publikacji, w których Pan Tomasz Jakubek jest współautorem (16 artykułów z IF, w tym 8 bezpośrednio związanych z pracą doktorską, 18 wystąpień konferencyjnych), chciałabym wystąpić do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o wyróżnienie tej pracy.



Urszula Narkiewicz