



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW
KATEDRA TECHNOLOGII PALIW

Dr hab. Monika Motak
KIEROWNIK ZESPOŁU PROCESÓW ADSORPCYJNYCH
I KATALITYCZNYCH W ENERGETYCE I OCHRONIE ŚRODOWISKA

Kraków, dn. 27.08.2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana Wojciecha Kasperry magistra chemii
pt.: Kompozytowy katalizator dopalania sadzy oparty
na promowanych alkaliami tlenkach metali
przejściowych**

Podstawą formalną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Pana Prof. dr hab. Piotra Kuśtrowskiego, Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z dn. 10 lipca 2018 r. Recenzja została opracowana zgodnie z Ustawą z dn. 13 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) oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. poz.1586).

Recenzowana rozprawa doktorska mgra Wojciecha Kasperry, której promotorem jest Pan Prof. dr hab. Andrzej Kotarba, została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, w Zespole Katalizy i Fizykochemii Ciała Stałego, w Grupie Chemii Powierzchni i Materiałów, a przewód doktorski prowadzony jest w dziedzinie: nauki chemiczne, w dyscyplinie: chemia.

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 21 23, fax +48 12 617 45 47
e-mail: Monika.Motak@agh.edu.pl

Wybór tematu

Praca doktorska poświęcona jest opracowaniu kompozytowego katalizatora dopalania sadzy na tlenkach dotowanych potasem.

Proces dopalania sadzy jest, z punktu widzenia ochrony środowiska niezwykle istotny. Problem pojawia się zwłaszcza w aglomeracjach miejskich i jest związany z występowaniem dużego natężenia ruchu samochodowego, szczególnie samochodów z silnikiem diesla. A także tam, gdzie ciepło pozyskiwane jest w indywidualnych kotłach grzewczych, ze spalania stałych paliw kopalnych, szczególnie tych gorszej jakości lub lekkich olejów opałowych. Sadza jest jednym ze składników pyłu zawieszonego w powietrzu i wpływa znacząco na jego szkodliwość dla zdrowia ludzi, głównie ze względu na zaadsorbowane na niej kancerogenne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i metale ciężkie. Cząsteczki sadzy, ze względu na małe rozmiary, są składnikiem najbardziej szkodliwych frakcji pyłów zawieszonych PM 10 i PM 2,5. Polska jest jednym z tych krajów Unii Europejskiej, w których problem zanieczyszczenia powietrza jest ciągle nierozwiązany, a ilość dni z przekroczonymi normami unijnymi jest jedna z największych. Skala tych przekroczeń w naszym kraju jest także jedna z największych w UE.

Od wielu lat, w prasie naukowej, pojawiają się doniesienia o dużym wpływie sadzy na zachodzące, niekorzystne zmiany klimatyczne. Związane jest to z topnieniem lodowców na skutek większej absorpcji promieniowania słonecznego przez zabrudzony sadzą śnieg. Z kolei sadza zawieszona w atmosferze prawdopodobnie wpływa na zmiany temperatury i opadów na obszarze Azji, co wywołuje susze lokalnie, a zmiany klimatyczne globalnie.

Od wielu lat decyzją Komisji Europejskiej zaostrzane są normy emisji zarówno ze źródeł stacjonarnych, jak i mobilnych.

W wielu ośrodkach naukowych prowadzone są badania nad rozwiązaniem problemu emisji sadzy, ciągle jednak brakuje tanich i całkowicie skutecznych rozwiązań, zwłaszcza w obszarze rozwiązań dla silników wysokoprężnych. Stosowane, katalityczne metody rozwiązania problemu wydają się najlepsze, ale wymagają jeszcze optymalizacji w szeregu aspektów. Głównym

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

problemem jest stosowanie drogich metali szlachetnych jako materiałów aktywnych. Kolejnym problemem jest zakres temperatury w jakiej te materiały wykazują maksimum aktywności.

Działanie katalizatorów jest uzależnione od wielu czynników, z których najważniejsze to aktywność materiału, temperatura procesu, czas i sposób kontaktu katalizatora z reagentami, czas dezaktywacji. Nie bez znaczenia jest koszt katalizatora, a także jego wpływ na środowisko na etapie wytwarzania, stosowania i utylizacji po zużyciu.

Wybór tematu dysertacji Wojciecha Kaspery wpisuje się w światowy trend badań i jest w pełni uzasadniony. Przedstawione prace dotyczą charakterystyki i preparatyki katalizatora z zastosowaniem stosunkowo tanich i bezpiecznych dla środowiska materiałów oraz innowacyjnego sposobu obniżenia temperatury procesu przez zagospodarowanie obecnego w gazach odlotowych utleniacza. W pracy zaprezentowano badania, które pozwoliły na znalezienie zależności między składem, strukturą i aktywnością badanych układów.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Na recenzowaną pracę składa się pięć artykułów naukowych opublikowanych w prestiżowych czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports posiadających wysoki IF w przedziale 2,365 – 5,426, dwóch gotowych manuskryptów artykułów i spójnego z nimi przewodnika.

Wysoka, łączna wartość współczynnika wpływu prac wchodzących w skład ocenianej dysertacji wynosi 17,75. Wszystkie prezentowane publikacje są wieloautorskie, a Pan W. Kaspera w trzech z nich występuje jako pierwszy autor, podobnie jak w dwóch dołączonych manuskryptach publikacji. W tych samych trzech z prezentowanych pięciu artykułów Pan mgr W. Kaspera jest także autorem korespondującym. Natomiast w pozostałych dwóch opublikowanych pracach autorem korespondującym jest promotor przewodu Prof. dr hab. Andrzej Kotarba, który (zgodnie z oświadczeniem) prowadził nadzór merytoryczny nad projektem doktorskim.

Nie ma wątpliwości, że dorobek ten, opublikowany w wiodących czasopismach z zakresu katalizy chemicznej, jest bardzo dobry ilościowo i jakościowo. Rola Doktoranta w jego powstaniu zgodnie z jego oświadczeniem jest znacząca. We wszystkich pracach Autor wykonywał eksperymenty, a w większości także współpracował przy ich planowaniu, uczestniczył w dyskusji, analizie i interpretacji uzyskanych wyników, współtworzył manuskrypty publikacji.

Przedstawiona dysertacja obok publikacji stanowiących jej podstawę, zawiera przewodnik, stanowiący integralną część recenzowanej pracy. Przewodnik liczy 72 strony i składa się z siedmiu rozdziałów. Pierwszy z nich to 11 stronicowy wstęp, w którym Autor opisuje problem powstawania, składu, szkodliwości i sposobów ograniczenia emisji sadzy, ze szczególnym uwzględnieniem problemów generowanych przez silnik diesla. W tym rozdziale opisane są także literaturowe doniesienia dotyczące materiałów aktywnych stosowanych w dopalaniu sadzy z podziałem na grupy (metale szlachetne, tlenek ceru, metale przejściowe) i typów promotorów w tym procesie. Krótko omawiano też zalety stosowania NO₂ w dopalaniu sadzy.

W kolejnym rozdziale Autor przedstawił jasno cel pracy, którym jest opracowanie uniwersalnego katalizatora dopalania sadzy opartego na dotowanych alkaliami tlenkach metali przejściowych z wyłączeniem metali szlachetnych.

Tu także przedstawiono syntetycznie zadania badawcze prowadzące do realizacji tego celu.

W trzecim rozdziale, scharakteryzowano stosowane materiały tj. modelową sadzę Printex 80, aktywne formy tlenków metali przejściowych (wanadu, manganu, żelaza, kobaltu, wolframu i jako referencyjny ceru) i promotory alkaliczne. Jasno przedstawiono powstanie, w wyniku działań preparatywnych, różnego typu nanostruktur nośników i katalizatorów w zależności od zastosowanego tlenku metalu oraz miejsca ulokowania promotora.

Rozdział czwarty dostarcza informacji na temat stosowanych w toku realizacji pracy metod badawczych wraz z uzasadnieniem ich wyboru.

W rozdziale piątym omówiono krótko uzyskane wyniki z uwzględnieniem także tych, opisanych już w publikacjach stanowiących integralną część ocenianej pracy.

Rozdział szósty to stronicowe podsumowanie pracy.

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

Spis 85 pozycji literaturowych przytaczanych w przewodniku składa się na jego ostatni, siódmy rozdział. Całość bardzo dobrze charakteryzuje profil prowadzonych badań.

Zastosowana forma rozprawy doktorskiej jest adekwatna do jakości opublikowanego dorobku Doktoranta. Wyniki i ich opis zostały już w większości zweryfikowane przez ekspertów międzynarodowych, powołanych do recenzji manuskryptów, złożonych do redakcji czasopism o wysokiej randze naukowej.

Ocena merytoryczna

Autor postawił sobie ambitny cel pracy: opracowanie kompozytowego katalizatora dopalania sadzy wykazującego aktywność porównywalną z komercyjnie stosowanymi materiałami w silnikach diesla ale konkurującego ceną zastosowanego materiału aktywnego.

W toku realizacji pracy przeanalizowano szczególnie trzy aspekty: wpływ oddziaływania katalizatora z promotorem alkalicznym z uwzględnieniem właściwości elektrodonorowych i mobilności promotora, wpływ obecności NO, traktowanego jako mobilny nośnik tlenu oraz efekt synergii działania tych czynników na aktywność syntezowanych materiałów.

Wykonano szereg materiałów, które poddano starannej charakterystyce fizykochemicznej.

Uważam, że dobór metod jest prawidłowy i pozwala na pełną analizę struktury, powierzchni i właściwości katalitycznych badanych materiałów. Użyte metody obejmują: spektroskopię fluorescencji rentgenowskiej XRF, rentgenowską spektroskopię fotoelektronów XPS, dyfrakcję promieni rentgenowskich XRD, skaningową mikroskopię elektronową SEM, transmisyjną mikroskopię elektronową TEM, pomiary przewodnictwa jonowego, pomiary pracy wyjścia metodą Kelvina, oraz specyficzną metodę pomiaru desorpcji potasu w wysokich temperaturach SR – TAD. Taki dobór metod pozwolił na wyciągnięcie szeregu interesujących wniosków dotyczących struktury, składu i właściwości powierzchniowych otrzymanych katalizatorów diskutowanych w opublikowanych pracach (publikacje I – III, V, VI).

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

Szczególnie interesujące jest powiązanie aktywności układu z pracą wyjścia i miejscem ulokowania promotora (powierzchniowo lub strukturalnie) (publikacje I i II) oraz mobilnością promotora zależną od struktury układu (publikacje III i manuskrypt (IV)). Przebadano także aktywność układów w procesie utleniania NO do NO₂ (publikacja V), oraz addytywny efekt związany z promocją alkaliami i występowaniem w układzie NO (publikacja VI).

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt opracowania metody bezkontaktowego spalania sadzy, przez zastosowanie rozdzielającej, cienkiej warstwy waty kwarcowej, co pozwoliło na uzyskanie warunków eksperymentu bliższych rzeczywistym, występującym w filtrach samochodowych.

Stabilność układów badano stosując termogravimetryczną analizę TG/DTA, a aktywność testowano metodą temperaturowoprogramowanego utleniania TPO. Przedyskutowane w prezentowanych publikacjach zależności aktywności i stabilności od składu katalizatora pozwoliły Autorowi na wytypowanie fazy o największej aktywności w utlenianiu NO do NO₂ (dotowany kobałem tlenek manganu (III)) oraz o największej mobilności potasu (szkło potasowe). W celu optymalizacji składu katalizatora wykonano kolejną serię materiałów już tylko składającą się z dwóch wyselekcjonowanych faz konfigurowanych w różnych proporcjach.

Cel pracy zrealizowano uzyskując aktywny katalizator o zdefiniowanym składzie i pożądanej aktywności, co opisano w publikacji VII – manuskrypt i rozdziale 5.4. przewodnika.

Najważniejszymi osiągnięciami opisanymi w rozprawie jest:

- uzyskanie materiałów aktywnych katalitycznie ze stosunkowo tanich komponentów,
- określenie wpływu rodzaju materiału promującego i miejsca jego ulokowania (powierzchnia, wnętrze) na aktywność badanych układów,
- wykazanie korzystnego wpływu obecności NO w układzie reakcyjnym na aktywność badanych materiałów,
- zaprojektowanie i preparatyka katalizatora o wysokiej aktywności ($T_{50} = 420^{\circ}\text{C}$), działającego na bazie badanych w toku realizacji pracy mechanizmów (niskiej pracy wyjścia, wysokiej mobilności potasu i efektywności w utlenianiu NO).

Praca doktorska Pana Wojciech Kaspery jest dobrze zaplanowana, zrealizowana i zredagowana. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że analiza tak obszernego materiału badawczego świadczy o dużej wiedzy i umiejętnościach Autora, a przede wszystkim o jego dojrzałości naukowej.

Pewien niedosyt pozostawia jednak, nieco zbyt syntetyczne podsumowanie przewodnika dysertacji. Nie ma w tym miejscu zamieszczonego porównania efektywności działania badanych katalizatorów z układami komercyjnymi ani stabilności otrzymywanych układów w testach wielogodzinnych lub wielocyklowych. Wprawdzie w publikacji VII – manuskrypt i podrozdziale 5.4.2. przewodnika pojawia się informacja, że ΔT_{50} po 6- ciu cyklach wynosi do 15%. Dla tej serii katalizatorów brak jest badań stabilności (TG/DTA). Stabilność materiału w procesach katalitycznych jest nie mniej istotna, niż jego aktywność.

Zabrakło mi także, choćby krótkiego omówienia całości dorobku publikacyjnego doktoranta (a jest duży) oraz informacji o uczestnictwie w projektach związanych z realizacją tematu (sądząc po podziękowaniach zamieszczonych w publikacjach Doktorant brał w nich udział).

Bardzo proszę, aby Pan Wojciech Kaspera odpowiedział, podczas publicznej obrony, jak ocenia możliwość komercjalizacji wyników pracy.

Konkluzja recenzji

Recenzowana rozprawa doktorska Pana Wojciecha Kaspery przedstawia oryginalne podejście do rozwiązania problemu dopalania sadzy. Uzyskane w toku realizacji pracy wyniki wykazują, niezbędne w pracach naukowych nowości, czego dowodem jest pięć artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach o łącznym wskaźniku oddziaływania Impact Factor 17,75. Uzyskane wyniki wykazują dużą wartość poznawczą i mają potencjał aplikacyjny. Mimo drobnych uwag o charakterze dyskusyjnym pracę oceniam bardzo wysoko.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra Wojciecha Kasperey pt. „Kompozytowy katalizator dopalania sadzy oparty na promowanych alkaliami tlenkach metali przejściowych” spełnia zawiązka wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich i odpowiada wymogom Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 i 1311) i stawiam wniosek o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę bardzo duży dorobek Pana mgra Wojciecha Kasperey (h - indeks 5, współautorstwo 23 prezentacji konferencyjnych, 9 -ciu publikacji z listy JCR, sumaryczny IF 5 -ciu prac składających się na recenzowaną pracę doktorską 17,75) **wnioskuję do Rady Wydziału Chemii UJ o wyróżnienie pracy.**



Dr hab. Monika Motak