



Lodz University of Technology

Dr hab. Agnieszka Ruppert, prof PŁ

Politechnika Łódzka
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź Poland
E-mail: agnieszka.ruppert@p.lodz.pl
Fax: +48426313128
Tel: +48426313106

Łódź 28-08-2018

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ MGR WOJCIECHA KASPERY

pt.:

„Kompozytowy katalizator dopalania sadzy oparty na promowanych alkaliemi tlenkach metali przejściowych”

Praca doktorska pana mgr Wojciecha Kaspery dotyczy niezwykle ważnej tematyki związanej z pogarszającym się stanem powietrza w dużych aglomeracjach miejskich. Bezpośrednią przyczyną tego stanu są duże ilości pyłu zawieszzonego występujące na skutek zbyt małej efektywności ograniczenia emisji sadzy pochodzącej z silników samochodowych. Doktorant podjął się rozwiązania tego problemu poprzez opracowanie konkurencyjnego pod względem ekonomicznym katalizatora dopalania sadzy opartego na tlenkach metali dotowanych alkaliemi. Projekt katalizatora opiera się na trzech kluczowych filarach (*co pięknie zilustrowano już na stronie tytułowej pracy*) po pierwsze efektywnym wytwarzaniu aktywnych form tlenu na powierzchni katalizatora, oddziaływaniu promotora alkalicznego katalizatora z cząstkami sadzy, oraz wykorzystaniu NO jako nośnika tlenu w celu zintensyfikowania procesu.

Dysertacja mgr Wojciecha Kaspery powstała pod kierownictwem prof. dr hab. Andrzeja Kotarby w Grupie Chemii Powierzchni i Materiałów w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Praca opiera się na siedmiu publikacjach z czego pięć jest już opublikowanych w cenionych czasopismach o znaczeniu międzynarodowym i wysokim IF. Dwie prace ukazały się w *Catalysis Communications* (IF 3.463), kolejne w *Solid State Ionics* (IF 2.751), *Catalysis Science and Technology* (IF 5.365), *Topic in Catalysis* (IF 2.439) Prace te, mimo że opublikowane w ostatnich latach były już cytowane 27 razy (wg bazy Scopus) co zasługuje na uznanie. W wybranym zestawie publikacji znajdują się też dwa przygotowane gotowe manuskrypy, które bazując na przedstawionej treści będą również zapewne opublikowane w cenionych czasopismach.

W większości przedstawionych publikacji (5 pracach) Pan Wojciech Kaspera jest pierwszym autorem. Wprawdzie prace są wieloautorskie ale do przedstawionej dysertacji dołączone są oświadczenia współautorów precyzujące ich wkład do poszczególnych publikacji. Z załączonych dokumentów wynika, że we wszystkich przedstawionych pracach udział doktoranta był dominujący. Doktorant oprócz wyżej wymienionych publikacji jest również współautorem 4 innych prac z tej samej tematyki również wysoko cytowanych (baza Scopus). Badania opisane w dysertacji były też tematem licznych wystąpień konferencyjnych.

Opis publikacji poprzedzony jest omówieniem, które pozwala na wprowadzenie w tematykę badań i skonfrontowanie jej z obecnym stanem wiedzy, zapoznanie się ze stosowanymi przez doktoranta metodami badawczymi. Na końcu znajduje się podsumowanie. Opis ten liczy 72 strony, w tym spis literatury składający się z 85 pozycji oraz streszczenie pracy w języku polskim.

W pierwszej części doktorant przedstawił w sposób syntetyczny omówienie aktualnego stanu wiedzy, omówił rodzaje sadzy, sposoby jej powstawania, jak również możliwości ograniczenia jej emisji w silnikach diesla, oraz istniejące aktywne katalizatory dopalania sadzy. Przy omówieniu tym doktorant posłużył się aktualną literaturą naukową.

Następnie określił motywacje badań, przedstawił cel badań oraz opisał wykorzystywane materiały i metody badawcze. Doktorant podczas wykonywania pracy posługiwał się szerokim wachlarzem metod analitycznych. Opis metod jest dość syntetyczny natomiast niezbędne szczegóły dotyczące wykonanych badań opisane są dokładnie w załączonych

publikacjach. Dość szczegółowo zostały jednak opisane techniki mające kluczowe znaczenie w pracy jak pomiary desorpcji potasu czy badanie aktywności katalitycznej. W następnej części doktorant opisał wyniki swoich badań, odnosząc się bezpośrednio do załączonych publikacji. Dwa pierwsze komunikaty omówione zostały w sposób dość zwięzły. Przedstawiają one bardzo ciekawą zależność wpływu metali alkalicznych dotowanych powierzchniowo i strukturalnie na aktywność katalityczną. Zilustrowane zostało to na dwóch przykładach spinelu żelazowego i tlenku wolframu (VI).

Doktorant zilustrował ciekawą zależność prawdziwą dla obydwu przykładów: obniżenie pracy wyjścia prowadziło do zwiększenia aktywności katalitycznej. Dla połączenia tych dwóch fragmentów ciekawe było by też opisanie dlaczego alkalia działają w inny sposób na te dwa typy materiałów i dlaczego mamy inny szereg aktywności zastosowanych promotorów w dwóch opisanych przypadkach ?

Kolejne prace, które stanowią trzon tej dysertacji omówione są dokładniej. Duża część pracy została poświęcona roli potasu stanowiącego mobilny promotor aktywności katalitycznej w dopalaniu sadzy. Aktywność katalityczna w badanej reakcji została powiązana z mobilnością potasu. Ponadto mechanizm jego działania został wytłumaczony dzięki optymalnemu doborowi technik analitycznych- szczególnie włączeniu technik nie stosowanych do tej pory do rozwiązania tego problemu (jak SR-TAD) co stanowi to bardzo nowatorski aspekt pracy.

Kolejne prace poświęcone były roli tlenku azotu (II) w utlenianiu sadzy na tlenkowych fazach aktywnych. Wykorzystano zależność bazującą na tym, że katalizatory efektywne w utlenianiu NO do NO₂ wykazują też często aktywność katalityczną w dopalaniu sadzy w obecności NO. Doktorant zauważył bezpośrednią zależność reakcji utlenienia NO z aktywnością w utlenianiu sadzy w obecności NO na badanych katalizatorach. Najwyższą aktywność w utlenianiu NO do NO₂ wykazywał tlenek manganu (III) dotowany kobaltem. Szkoda jednak, że doktorant nie wytłumaczył dokładnej czynników decydujących o wysokiej aktywności tego układu.

Ostatni filar pracy stanowi opracowanie kompozytowego katalizatora dopalania sadzy. Badania te ściśle związane są z wynikami doświadczeń opisanych w pierwszej części i w bardzo umiejętny i konsekwentny sposób doktorant składa wszystkie elementy układanki w jedną całość. Po zdefiniowaniu założeń koniecznych do otrzymania optymalnego układu posiadającego jednocześnie wysoką mobilność potasu i wysoką efektywność w utlenieniu NO. Doktorant wyselekcjonował dwa materiały (szkło potasowe i tlenek manganu (III) dotowany kobaltem) co pozwoliło mu na zaprojektowanie optymalnego katalizatora.

Praca doktorska Pana mgr Wojciecha Kaspery zawiera właściwie dobrany zestaw publikacji przedstawiających logiczny ciąg badań, które umożliwiają wyciągnięcie kluczowych wniosków. Praca zawiera wiele elementów nowatorskich, jest wykonana starannie, a rysunki są czytelne i estetyczne. Doktorant nie ustrzegł się jednak drobnych błędów edytorskich które z obowiązku recenzenta muszę wymienić:

- sformułowanie na stronie 37 rozdział 4.3 'wzajemne relacje morfologiczne' - nie jest najbardziej optymalne i powinno być nieco bardziej uściślane.
- Zdanie na stronie 48.'... jako referencję przetestowano także tlenek ceru (IV) , brzmiało by lepiej jako materiał odnośnikowy lub jako odnośnik przetestowano także tlenek ceru...
- strona 49 rysunek 18, strona 50 rysunek 19 brak oznaczenia jednej z krzywych (najprawdopodobniej krzywej odnośnikowej dla reakcji bez katalizatora)*
- *rysunek 22 strona 55 na osi Y powinno być j.u. zamiast a.u.*
- Szkoda, że doktorant nie przedstawił polskiej nazwy metody SR-TAD tylko opisowo wytłumaczył jej działanie.
- Brakuje mi też jednoznacznie postawionych wniosków pracy, które oprócz zamieszczonego podsumowania uwydatniłyby kluczowe rezultaty otrzymane w wyniku tej dysertacji.

Mam też uwagę o charakterze dyskusyjnym związaną z bezpośrednio z wartościowymi wynikami badań, które mają bardzo duży potencjał aplikacyjny. Doktorant do swoich badań użył modelowej sadzy typu Printex 80. Ponieważ wiele parametrów takich jak morfologia czy skład sadzy mają wpływ na temperatury spalania, ciekawe jest jak rodzaj sadzy, (np zawierającej w swym składzie heteroatomy) wpłynie na stabilność i aktywność zaproponowanego kompozytowego układu katalitycznego. Czy na podstawie badań modelowych przeprowadzonych w laboratorium uda się przewidzieć czy zaproponowany skład katalizatora kompozytowego również będzie stanowił optymalne rozwiązanie w przemyśle ?

Powyższe uwagi nie wpływają na moja zdecydowanie pozytywna ocenę pracy doktorskiej Pana mgr Wojciecha Kaspery. Uważam, że przeprowadził on szereg dobrze zaplanowanych eksperymentów i uzyskał bardzo wartościowe wyniki.

Do najważniejszych osiągnięć pracy można zaliczyć:

Zaprojektowanie bardzo aktywnego (niezależnie od warunków eksperymentu), uniwersalnego katalizatora kompozytowego dopalania sadzy.

Opracowanie jego optymalnego składu poprzez wyselekcjonowanie faz charakteryzujących się największą mobilnością promotora alkalicznego i największą aktywnością w utlenianiu NO do NO₂.

Podsumowując stwierdzam, że praca mgr. Wojciecha Kasperey spełnia wymogi formalne i merytoryczne stawiane pracom doktorskim w „*Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*” i wnioskuje o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ze względu na szeroki zakres wykonanych badań, uzyskane wartościowe wyniki a także imponujący dorobek publikacyjny doktoranta wnioskuje o wyróżnienie pracy w przypadku spełnienia przez nią innych kryteriów określonych przez Radę Wydziału Chemii UJ.

Apwiesko Olppert