



**POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY**

dr hab. inż. Wioletta Raróg-Pilecka

**ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa**
tel.: (+22) 234 5766;
fax: (+22) 629 2776;
e-mail: wiola@ch.pw.edu.pl

Warszawa, dn. 14.08.2015.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Piotra Legutko,
zatytułowanej:**

**„Materiały tlenkowe typu $K_xM_yO_z$ (M=Mn, Fe, Co)
jako katalizatory dopalania sadzy”**

Promotor: Prof. dr hab. Andrzej Kotarba

Pył, czyli cząstki stałe zawieszane w fazie gazowej np. powietrzu, stanowi istotne zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi. Szkodliwość pyłu zależy od jego składu chemicznego, mineralogicznej budowy fizycznej cząstki, a także w znacznym stopniu od wymiaru cząstki. Właśnie dlatego cząstki pochodzące z silników Diesla są szczególnie niebezpieczne. Pył pochodzący z silników Diesla jest praktycznie niewidoczny, gdyż zawiera cząstki o wymiarze mniejszym od 1 μm .

Wdychanie powietrza zawierającego sadzę może powodować różnego rodzaju schorzenia układu oddechowego, krwionośnego i powodować zmiany nowotworowe. Oprócz negatywnego oddziaływania pyłów na zdrowie ludzi i zwierząt stwierdza się również szkodliwe wpływanie pyłów na rośliny oraz na glebę i wody.

Pyły emitowane są ze źródeł naturalnych bądź antropogennych. Podstawowymi naturalnymi źródłami pyłów są materiały osadowe, aerozole morskie, roślinne i zwierzęce, wybuchy wulkanów i pożary lasów. Do źródeł antropogennych zalicza się procesy produkcyjne i procesy spalania paliw (przede wszystkim paliw stałych). Szczególnie dużo pyłów jest emitowanych z energetyki, przemysłu chemicznego, wydobywczego, metalurgicznego oraz budowlanego, zwłaszcza z produkcji cementu. Także transport jest znaczącym źródłem emisji cząstek stałych. Szczególnie jest to odczuwane w wypadku tak rozpowszechnionej działalności przewozowej jak transport samochodowy.

Do usuwania sadzy pochodzącej z silników Diesla stosuje się katalizatory utleniające (DOC) i filtry cząstek stałych (DPF). Katalizatory dopalania sadzy oparte są głównie na metalach szlachetnych, platynie i palladzie. Są to więc układy drogie i dlatego poszukuje się wciąż nowych rozwiązań katalitycznych. Tematyka rozprawy została zatem wybrana niezwykle trafnie i zgodnie ze współczesnymi trendami aplikacyjnymi. Mieści się też w głównym nurcie badań nad wykorzystaniem katalizy w szeroko rozumianej ochronie środowiska.

Przedłożona do recenzji rozprawa liczy 247 stron i składa się z trzech zasadniczych części, podzielonych na szereg mniejszych rozdziałów i podrozdziałów, bogato ilustrowanych rysunkami i tabelami. Uwagę zwraca niezwykle obszerna bibliografia, obejmująca 300 pozycji literaturowych, wśród których są zarówno prace starsze jak i najnowsze, pochodzące nawet z bieżącego roku. W Części Literaturowej (część pierwsza) Autor przedstawił kolejno:

- podstawowe wiadomości na temat sadzy: czym jest, gdzie jest stosowana, jakie są źródła emisji i jakie stanowi zagrożenia dla ludzi i środowiska;
- sposoby ograniczenia emisji sadzy z silników Diesla;
- stan wiedzy o katalizatorach dopalania sadzy - modele katalizatorów, stosowane fazy aktywne, wśród których omówił szerzej alkalina i ich znaczenie w katalizatorach.

Część Literaturowa (około 30 stron) napisana jest przejrzysto i stanowi wystarczające wprowadzenie do późniejszej dyskusji uzyskanych wyników. Kończy się ona krótkim podsumowaniem, w którym wskazano motywacje podjętych badań, a także sformułowano ostatecznie cel pracy i precyzyjnie określono zadania badawcze.

Druga i trzecia części rozprawy, znacznie obszerniejsze od pierwszej, to opis prac własnych, obejmujących działania eksperymentalne, przedstawienie wyników, dyskusję wyników, podsumowanie i wnioski. Uzupełnieniem do tej części jest Aneks, zawierający 8 rysunków obrazujących wyniki badań Technicznej Desorpcji Alkaliów (SR-TAD)

z tlenków manganu, żelaza i kobaltu promowanych strukturalnie potasem.

Odnosząc się do działań czysto eksperymentalnych, chciałabym przede wszystkim zwrócić uwagę na właściwy dobór narzędzi badawczych. W badaniach aktywności katalizatorów, które w pracach o charakterze aplikacyjnym mają znaczenie kluczowe, Doktorant zastosował dwie komplementarne metody. Pierwsza to technika temperaturowo-programowanego utleniania z detektorem QMS, drugą to analiza termogravimetryczna z różnicową analizą termiczną. Zwieńczeniem badań aktywności katalitycznych w warunkach laboratoryjnych były testy wykonane dla najaktywniejszych układów w warunkach ich rzeczywistej pracy. Pomiary te przeprowadził Doktorant podczas stażu na Uniwersytecie

w Turynie. W swojej pracy Autor wykorzystał także całą gamę technik charakteryzujących skład, strukturę i morfologię badanych materiałów, należą tu wymienić: XRF, fizysoadsorpcja azotu (BET), SEM, TEM, XRPD, IR, spektroskopia Ramana. Do charakteryzowania powierzchni katalizatorów zastosował natomiast pomiary techniką XPS, pomiary pracy wyjścia przy użyciu sondy Kelwina (KP) oraz, co jest szczególnie istotne dla materiałów zawierających alkalia, pomiary Termicznej Desorpcji Alkaliów (SR-TAD). Aparatura do badań SR-TAD jest unikalna w skali światowej i skonstruowana została przez promotora niniejszego przewodu doktorskiego profesora Andrzeja Kotarbę. W efekcie mgr Piotr Legutko uzyskał szereg wartościowych wyników ważnych dla zrozumienia mechanizmu spalania sadzy i działania różnych układów katalitycznych w tej reakcji.

Doktorant wykazał w ten sposób, że najważniejszym etapem w spalaniu sadzy jest inicjacja, za którą mogą być odpowiedzialne węglowodory łańcuchowe – frakcja obecna w sadzy. Sadza zawierająca duże ilości tych węglowodorów spala się łatwiej w stosunku do sadzy zawierającej duże ilości węgla amorficznego. Ponadto, stwierdził on, że różne frakcje sadzy wykazują różną podatność na katalityczne utlenianie. Przy czym efekt ten zależy od zastosowanego katalizatora. Jednak frakcja węglowodorów łańcuchowych spala się szybciej na wszystkich katalizatorach. Obserwacja ta ma duże znaczenie aplikacyjne. Doktorant stwierdził także, że wpływ na proces spalania sadzy ma również typ kontaktu sadza-katalizator. Uzyskane z tej części rezultaty dały podstawę do dalszych badań, które obejmowały preparatykę i charakterystykę potencjalnych katalizatorów spalania sadzy, czyli tlenków metali przejściowych (Mn, Fe, Co) promowanych potasem. Zbadano szereg układów, w których sole potasu znajdowały się na powierzchni fazy aktywnej (promocja powierzchniowa) lub tworzyły nowe fazy nanostrukturyzowanych tlenków mieszanych – promocja strukturalna. Badania na tym etapie doprowadziły do wyselekcjonowania najlepszych układów pod względem najważniejszych cech aplikacyjnych, czyli poziomu aktywności i aspektów ekonomicznych – całkowitych kosztów nowego katalizatora. W ostatnim etapie opracowano szereg układów typu $K_xM_yO_z$ (gdzie $M=Mn, Fe, Co$) i przeprowadzono szereg testów aktywności katalitycznej w warunkach laboratoryjnych. Na zakończenie przeprowadzono badania na układach monolitycznych w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Na filtr CDPF naniesiono fazę $KFeO_2$ lub KMn_4O_8 , których aktywność sprawdzono na sadzy emitowanej z silnika Diesla. Uzyskane wyniki porównano z materiałem referencyjnym, czyli standardowym katalizatorem cerowym. Nowe układy katalityczne odznaczały się podobną aktywnością co katalizator referencyjny.

Podsumowując tą część badań należy stwierdzić, że zaproponowana przez Doktoranta strategia badawcza przyniosła pozytywne rezultaty. Poznanie natury zjawisk zachodzących podczas spalania sadzy w warunkach katalitycznych i niekatalitycznych doprowadziło do wymiernego efektu aplikacyjnego. Opracowano nowy układ katalityczny przeznaczony do niskotemperaturowego dopalania sadzy. Układ ten jest konkurencyjny w stosunku do komercyjnie używanych. Ostatnią kwestią do rozstrzygnięcia jest jeszcze jego stabilność, aspekt równie ważny jak wysoka aktywność i niska cena nowego katalizatora.

Podsumowując, główne części rozprawy to szereg dobrze zaplanowanych i dobrze wykonanych doświadczeń, których rezultaty zostały wsparte wnikliwą, nie budzącą wątpliwości analizą. Uzyskane wyniki są szczególnie ważne, gdyż uzyskano katalizatory o walorach aplikacyjnych poprzez starannie zaplanowane poznanie istoty problemu spalania sadzy.

Od strony redakcyjnej rozprawa jest dobrze przygotowana, układ pracy jest przejrzysty. Na szczególne wyróżnienie zasługują liczne rekapitulacje i podsumowania, ułatwiające zrozumienie całości rozprawy. Jednak jak w każdym dużym opracowaniu, tak i tu znaleźć można drobne uchybienia, niedociągnięcia, czy niejasności. Z obowiązku wymienię tu:

1. Str. 55 – Autor podaje, że koronen ma 6 pierścieni benzenowych, zaś na str. 103 pisze o siedmiu pierścieniach aromatycznych.
2. Str. 103 – jest napisane, że w koronenie występują „tylko wiązania pomiędzy atomami węgla”, co nie jest prawdą.
3. Str. 104-107, również 113, 140, 141 i inne – Autor opisuje stosowany w badaniach „węgiel grafityczny”. Jest to dość niezręczne sformułowanie, proponowałabym zastosowanie nazwy „węgiel zgrafityzowany” lub „węgiel częściowo zgrafityzowany (uporządkowany)”. Ponadto, zamiennie do nazwy „węgiel grafityczny” Doktorant stosuje określenie grafit, choć materiał przez niego opisywany nie jest to czysty grafit – o czym świadczą przedstawione w pracy badania charakteryzujące ten materiał.
4. W tabelach 7.1, 7.3, czy 7.7 występuje „frakcja węgla grafitycznego” – co oznacza w tych przypadkach to określenie?
5. Na rys. 7.3a (str. 107) - brak oznaczeń dla płaszczyzn grafitu.
6. Tabela 7.4 (str. 109) - zapis „deklarowana powierzchnia właściwa” nie jest jasny.
7. Str. 122, ostatnie zdanie – brak wykresów Arrheniusa, o których mowa w tym zdaniu.
8. Str. 125, drugi akapit, zdanie drugie od góry – przytoczono zły nr rysunku.

9. Str. 125, drugie zdanie od dołu – zdanie niejasne - proszę wyjaśnić co Autor miał na myśli.
10. Tabele 8.2 i 8.3 (str. 127 i 128) – brak dokładnego opisu składu mieszanin gazowych stosowanych w badaniach TPO-QMS.
11. Rys. 8.18b, d i f (str. 141) – na osi odciętych (OX) pokazano temperaturę pomiaru, podczas gdy dla pozostałych analogicznych rysunków w tym rozdziale (rys. 8.19, 8.20 czy 8.21) pokazano wartości konwersji sadzy – utrudnia to porównywanie i analizę wyników.
12. Str. 167, drugi akapit, zdanie trzecie od góry – przytoczono złe numery rysunków.
13. Str. 170 – brak rys. 9.22, o którym mowa w tekście.
14. Str. 190 – W zdaniu „ W tym przypadku obecność już niewielkiej ilości potasu poprawia aktywność badanych substancji, co można tłumaczyć zwiększeniem ilości kontaktów” niejasne jest jego druga część- proszę wyjaśnić co Autor miał na myśli.
15. Str. 210 – są dwa rysunki o tych samych numerach.

Mam też kilka pytań:

1. W pracy zastosowano dwa typy kontaktów sadza-katalizator. Jaka była motywacja do zastosowania takich typów kontaktów?
2. Dlaczego w pracy nie podano informacji o powierzchni właściwej KCo_4O_8 ?
3. Dlaczego dla Fe_3O_4 i Co_3O_4 zastosowano znacznie mniejsze zawartości węglanu potasu, niż dla Mn_3O_4 ?
4. Niejasna jest dla mnie kwestia, dlaczego dla próbek Mn_3O_4 (str. 177) i Fe_3O_4 (str. 181) w kontakcie ścisłym wyniki z TGA/DTA układają się analogicznie do tych z TPO-QMS, zaś dla tych samych próbek w kontakcie luźnym, nie ma już takiej analogii. Pomiar termogravimetryczny zarówno dla jednego jak i drugiego typu kontaktu prowadzone są tak samo, tak więc w obu przypadkach gazy jedynie omywają próbki. Dlaczego więc w jednym przypadku (luźny kontakt) obserwujemy niedobór reagenta gazowego (tlenu), w drugim (ścisły kontakt) zaś nie?

Powyższe uwagi mają charakter raczej formalny i w niczym nie umniejszają wartości rozprawy, którą oceniam bardzo wysoko. Stwierdzam zatem, że praca doktorska mgra Piotra Legutko, zatytułowana „Materiały tlenkowe typu $K_xM_yO_z$ ($M=Mn, Fe, Co$) jako katalizatory dopalania sadzy” odpowiada warunkom określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595) i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy. W uzasadnieniu tego wniosku chciałabym zwrócić uwagę na dwa istotne elementy. Po pierwsze, tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna, a po drugie, Doktorant wykazała się dużą umiejętnością prowadzenia złożonych, wielokierunkowych badań, co w efekcie pozwoliło mu na uzyskanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji, a także ważnych - dla nauki o katalizie - uogólnień. Nic więc dziwnego, że w dorobku naukowym Doktoranta jest już sześć prac, opublikowanych w renomowanych czasopismach o międzynarodowej cyrkulacji. Ważnym elementem w dorobku Doktoranta jest też zgłoszenie patentowe, świadczące o istotnym znaczeniu aplikacyjnym uzyskanych wyników.

Wioletta Raróg-Pillecka