



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni  
im. Jerzego Habera  
Polskiej Akademii Nauk



Krajowy Naukowy  
Ośrodek Wiodący

Kraków, 14.08.2015

Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. Piotra Legutki  
pt. „Materiały tlenkowe typu  $K_xM_yO_z$  (M = Mn, Fe, Co)  
jako katalizatory dopalania sadzy”

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Grupie Chemii Powierzchni i Materiałów pod kierunkiem panów prof. dr. hab. Andrzeja Kotarby jako promotora i dr. Pawła Stelmachowskiego jako promotora pomocniczego.

Głównym celem pracy było opracowanie fazy aktywnej typu  $K_xM_yO_z$  (M = Mn, Fe, Co) katalizatora dopalania cząstek sadzy w zakresie niskotemperaturowym (250 – 400°C). Pożądana faza aktywna powinna charakteryzować się wysoką stabilnością termiczną (co najmniej 600°C), być prosta do syntezy z tanich i powszechnie dostępnych substratów, oraz ulegać łatwej dyspersji na powierzchni filtra cząstek stałych (*Diesel Particulate Filter*, DPF).

Podjęty temat rozprawy jest niezwykle aktualny, gdyż sadze różnego pochodzenia stanowią jedno z głównych zanieczyszczeń powietrza. Ze względu na swoje nanometrowe rozmiary, mogą przenikać do wnętrza organizmów i powodować szereg chorób, głównie układów oddechowego i krążenia.

Podział pracy jest klasyczny i obejmuje trzy części.

Część pierwsza (rozdziały 1 - 4) zawiera przegląd literatury, który obejmuje zarówno prace naukowe, jak i publikacje Stowarzyszenia Inżynierów Motoryzacji (SAE technical papers). Czytelnik zostaje wprowadzony w podstawowe zagadnienia z obszaru pracy doktorskiej, dotyczące tego, czym jest sadza, jaki ma wpływ na środowisko i organizmy żyjące, oraz jakie katalizatory są obecnie używane do ograniczania jej emisji. Szczególny nacisk położony jest na omówienie zasad działania stosowanych katalizatorów. Przedstawione są najczęściej badane fazy aktywne oraz rola alkaliów jako ich domieszek. W sumie Autor cytuje 300 pozycji, włączając w to własne prace. Przedstawiony przegląd publikacji, wobec obszernej literatury przedmiotu, jest dość wyczerpujący i dobrze świadczy o ogólnej wiedzy teoretycznej Doktoranta.



Część druga (rozdziały 5 - 6) zawiera opis stosowanych w pracy materiałów (zarówno sadz modelowych, jak i sposobów syntezy badanych faz aktywnych) oraz technik badawczych.

Ostatnią, najobszerniejszą część (rozdziały 7-12) stanowi opis wykonanych doświadczeń, ich interpretacja i podsumowanie wraz z najważniejszymi wnioskami. Autor kolejno opisuje czynniki wpływające na proces spalania sadz modelowych i uzasadnia wybór sadzy Printex 80 do dalszych badań doświadczalnych. W kolejnym kroku przedstawiona jest charakterystyka fizykochemiczna zsyntetyzowanych materiałów katalitycznych – czystych spineli manganu, żelaza i kobaltu, oraz układów otrzymanych w wyniku ich promocji powierzchniowej i strukturalnej (objętościowej) potasem. Opis wyników katalitycznych rozpoczyna omówienie testów laboratoryjnych dopalania sadzy na spinelach Mn, Fe i Co, które każdorazowo porównane są z danymi uzyskanymi dla innych, prostych tlenków danego metalu oraz dla układu referencyjnego, którym był  $\text{CeO}_2$ .

Za ważny wniosek płynący z tej części rozprawy uważam stwierdzenie, że nie istnieje żadna ogólna zależność opisująca aktywność badanych spineli niezależnie od warunków prowadzenia reakcji katalitycznej (warunki modelowe, warunki bliskie rzeczywistym, oraz warunki symulujące gazy wylotowe z silnika Diesla). Pokazuje on główną trudność, z jaką muszą zmierzyć się badacze pracujący nad opracowaniem nowych katalizatorów dopalania sadzy.

Następnie przedstawione są wyniki testów aktywności faz dotowanych potasem. Wykonane badania fizykochemiczne wskazują, że układy dotowane powierzchniowo można otrzymać jedynie dla spineli żelazowego i kobaltowego. Spinel manganowy ulega niskotemperaturowej restrukturyzacji prowadzącej do otrzymania tlenków mieszanych, wywołanej inkorporacją jonów potasu w strukturę  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Dotowanie objętościowe prowadzi do utworzenia mieszanych tlenków, których aktywność w reakcji dopalania sadzy jest większa niż dwutlenku ceru.

Porównanie efektywności dotowania powierzchniowego i objętościowego pokazuje, że lepszymi okazują się układy dotowane strukturalnie, co zresztą zgodne jest z wnioskami z cytowanej przez Doktoranta pracy (Ref. [123]) opublikowanej w *Catal. Today* 119 (2007) 278 – 285.

Na pokreślenie zasługuje fakt, iż podsumowanie tego etapu badań zawiera próbę wyciągnięcia wniosków praktycznych płynących z wykonanych doświadczeń. Autor wskazuje, które z przetestowanych układów mogłyby być interesujące jako faza aktywna w układach mobilnych, a które w układach stacjonarnych. Świadczy to o umiejętności szerszego, a zarazem krytycznego spojrzenia na uzyskiwane wyniki.



Część eksperymentalną zamyka opis badań aktywności wybranych faz katalitycznych naniesionych na filtr cząstek stałych w procesach dopalania sadzy modelowej z generatora i rzeczywistej sadzy pochodzącej z silnika Diesla. Ich aktywność, porównywalna ze zmierzoną dla katalizatora referencyjnego, w porównaniu z niższą ceną materiałów wyjściowych, wskazuje, że obrany przez Doktoranta kierunek badań był i jest obiecujący.

Przedstawiona rozprawa doktorska jest czytelnie skomponowana, zaś przedstawione i omówione wyniki tworzą spójną i logiczną całość. Opisany materiał doświadczalny jest niezwykle obszerny, co wskazuje na ogromną pracowitość Doktoranta. Dokonał on systematycznych badań prowadzących do zbadania korelacji pomiędzy składem i strukturą a aktywnością katalityczną badanych czystych tlenków Fe, Mn i Co, oraz ich form dotowanych potasem, dla których porównał efekty związane z promocją powierzchniową i strukturalną. Stwierdzam, że wykonane badania, stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jakim było opracowanie fazy aktywnej katalizatora do dopalania sadzy, który byłby aktywny, ekologiczny i tańszy, niż obecnie stosowane.

Zaproponowane i opisane eksperymenty, zmierzające do rozwiązania postawionego problemu badawczego, potwierdzają umiejętność prowadzenia badań naukowych przez Autora. Komplementarność zastosowanych technik doświadczalnych (XPS, spektroskopia Ramana, pomiary pracy wyjścia, metoda termicznej desorpcji alkaliów) stanowi dużą zaletę pracy, a ich dobór świadczy o dobrym opanowaniu warsztatu badawczego.

Lektura pracy nasunęła mi kilka uwag i pytań:

1. Autor błędnie zauważa, że koronen zawiera w swojej strukturze jedynie wiązania węgiel-węgiel (s. 103). Sam jednakże przypisuje w widmie Ramanowskim pasmo o wartości przesunięcia  $1028\text{ cm}^{-1}$  zginającym wiązaniom C-H.
2. Opisując wyniki badań nad kinetyką dopalania sadzy, Doktorant podaje wielkości czynnika przedeksponencjalnego A, jednak ich nie dyskutuje. Zastanawiam się, dlaczego parametr A w większości opisywanych doświadczeń jest większy dla procesu niekatalitycznego niż dla procesów z udziałem katalizatorów? Intuicyjnie sytuacja powinna być odwrotna, zgodnie z powszechną interpretacją parametru A jako miary ilości centrów aktywnych.
3. Jak, w świetle wykonanych przez Autora badań i doniesień literaturowych, można próbować wytłumaczyć większą aktywność układów promowanych strukturalnie od aktywności układów promowanych powierzchniowo? Czy zależy ona w jakikolwiek sposób od zmierzonych energii desorpcji potasu?
4. Co Autor rozumie pod stwierdzeniem, że przesunięcie temperaturowe dla reakcji prowadzonych na nanostrukturyzowanych potasem tlenkach żelaza są niezależne od nich (s. 201)?

W pracy znaleźć można pewne typowe błędy edytorskie, takie jak np. literówki (np. „metawanadainy”, s. 48), które czasem mogą niefortunny zmieniać treść, jak ma to miejsce w



przypadku pomyłki we wzorze ogólnym mieszanych tlenków kobaltowo-potasowych (s. 66). Niestety, wśród nich przemknęły się i poważniejsze uchybienia językowe: „nie ograniczono się” napisane łącznie („nieograniczono się”, s. 19), „niemniej jednak” zawsze pisane rozdzielnie („nie mniej jednak”, np. s. 25).

Zdarzają się niezręczne sformułowania, jak np. „Aczkolwiek rozważania termodynamiczne (...) doprowadzają nas do następujących związków (...) (s. 34)”, „zmiana selektywności CO do CO<sub>2</sub>” (s. 121).

Pojawiają się określenia zapożyczone z języka angielskiego, brzmiące obco w użytym kontekście, jak np. „akwizycja danych” (s. 91), czy „niewielki poziom dotacji” (s. 156).

Na niektórych rysunkach i w ich opisach można znaleźć pomyłki. Odnośnik na s. 125 powinien wskazywać na rysunek 8.7, a nie 8.6. Brakuje części nawiasów domykających przy podawaniu wskaźników Millera płaszczyzn – patrz rysunek 9.2. Na rysunku 9.9 zamieniono schematy struktur KFeO<sub>2</sub> i K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>, co łatwo może wprowadzić w błąd podczas lektury opisu właściwości poszczególnych faz. Indeksy A, B, itd. na rysunku 9.12 nie odpowiadają opisowi w tekście.

Wymienione wyżej uwagi nie umniejszają ogólnej bardzo dobrej oceny pracy. Stwierdzam, że przedstawiona mi rozprawa doktorska pana mgr Piotra Legutki pt. „Materiały tlenkowe typu K<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (M = Mn, Fe, Co) jako katalizatory dopalania sadzy” spełnia warunki określone 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. Z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgr. Piotra Legutki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, biorąc pod uwagę zawartość merytoryczną pracy - przeprowadzenie obszernych, systematycznych badań podstawowych, które doprowadziły do badań aplikacyjnych, jakimi były testy katalityczne na monolitach w warunkach zbliżonych do rzeczywistych, oraz fakt, że część z prezentowanych wyników została opublikowana w formie publikacji naukowych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej i stanowi treść zgłoszenia patentowego, wnoszę o jej wyróżnienie.

dr hab. Dorota Rutkowska-Żbik