

Łódź, dn.23.02.2023 r.

Prof. dr hab. inż. Marek Dziubiński
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony
Środowiska Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 213

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Zuzanny Bojarskiej

pt.” Production and Characterization Methods of Hybrid Nanostructures Based on Molybdenum Disulfide and Carbon Nanomaterials for Catalytic and Lubricating Applications”

Promotor pracy: dr hab. inż. Łukasz Makowski, prof. PW

Promotor pomocniczy: dr inż. Marta Mazurkiewicz-Pawlicka

1. Wybór tematu badawczego

Jednym z największych wyzwań jakie stoi przed współczesnym światem jest ograniczenie wielkości efektu cieplarnianego i jego wpływu na zmiany klimatu na Ziemi oraz uzyskanie neutralności klimatycznej do 2050 r. Za około 90% emisji gazów cieplarnianych odpowiadają paliwa kopalne. Zmniejszenie ilości gazów cieplarnianych emitowanych do atmosfery można uzyskać poprzez: znaczące zmniejszenie zużycia paliw kopalnych, poprawę efektywności energetycznej wielu procesów przemysłowych, utylizację lub składowanie emitowanego CO₂, wykorzystanie na szeroką skalę odnawialnych źródeł energii, zmniejszenie ilości odpadów oraz poszukiwanie nowych ekologicznych surowców energetycznych.

Powszechnie uważa się, że paliwem przyszłości będzie wodór. Ma on wiele zalet: wysoką wartość opałową, wysoką temperaturę zapłonu, bardzo małą gęstość zaś spalanie wodoru w celu pozyskania energii nie zanieczyszcza środowiska. Niestety aktualne realizowane technologie pozyskiwania wodoru mają spore wady: powodują zanieczyszczenie środowiska poprzez emisję CO₂ oraz są bardzo energochłonne.

W wielu ośrodkach badawczych na całym świecie prowadzone są aktualnie bardzo intensywne badania związane z optymalizacją i modernizacją procesów pozyskiwania wodoru oraz optymalizacją procesów przechowywania oraz transportu wodoru.

Recenzowana rozprawa doktorska podejmuje pewne elementy tych zagadnień, będąc przyczynkiem do uzyskania nowej generacji katalizatorów do produkcji czystego wodoru oraz opracowania nowych dodatków do olejów silnikowych umożliwiających zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska przez spaliny emitowane z silników spalinowych.

Celem prezentowanej pracy było opracowanie nowej metody wytwarzania nanostruktur hybrydowych na bazie disiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych oraz zaproponowanie zastosowań wytworzonych nanostruktur jako katalizatory w reakcji wydzielania wodoru HER a także jako dodatki do olejów silnikowych poprawiających ich właściwości smarne i łagodzące szkodliwy wpływ spalin na środowisko.

Podjęcie tych zagadnień w recenzowanej pracy uważam za w pełni uzasadnione zarówno z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia. Badania takie odpowiadają bowiem najnowszym trendom badawczym związanych z opracowaniem nowych technologii do procesów pozyskiwania nowych źródeł energii oraz co szczególnie ważne stwarzają bardzo szerokie możliwości aplikacyjne.

2. Charakterystyka pracy

Recenzowana praca została wykonana na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Łukasza Makowskiego, prof. PW, zaś promotorem pomocniczym była dr inż. Marta Mazurkiewicz-Pawlicka.

Rozprawę doktorską stanowi cykl sześciu monotematycznych publikacji zamieszczonych w czasopiśmie naukowym z bazy Journal Citation Reports JCR. Były nimi: Journal of Solid State Chemistry (IF=3,656), Applied Science (IF=2,838), Nanomaterials (dwie publikacje, sumaryczny IF=11,438), Journal of Environmental Chemical Engineering (IF=7,968) i Tribology International (IF=5,62).

Sumaryczny impact factor tych publikacji wynosi IF=31,52, natomiast sumaryczna punktacja ministerialna M=670. Świadczy to o bardzo wysokim poziomie opublikowanych prac będących podstawą recenzowanej rozprawy doktorskiej. W czterech z tych publikacji doktorantka jest pierwszym wiodącym autorem, zaś w dwóch publikacjach jest ich drugim współautorem. Tematyka tych publikacji jest bardzo dobrze powiązana z tematem rozprawy i wpisuje się w prowadzone obecnie na świecie badania nad poszukiwaniem nowych katalizatorów umożliwiających znaczne obniżenie kosztów produkcji tzw. zielonego wodoru.

Dodatkowo we wstępnej części pracy doktorskiej przedstawiono rodzaj rozbudowanej „mapy drogowej” dotyczącej przeglądu literatury przedmiotu, szczegółów nowej metody syntezy hybrydowych nanostruktur na bazie disiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych MoS₂/CNMs, ich praktycznych zastosowań oraz obszernych wniosków. Ta część pracy składa się z dziewięciu rozdziałów oraz spisu literatury zawierającego 94 pozycje. Całość zawarta jest na 81 stronach. Praca napisana jest w języku angielskim. Do wstępnej

części pracy dołączono kopie sześciu publikacji stanowiących osiągnięcie badawcze Doktorantki.

Całość tekstu recenzowanej rozprawy doktorskiej Autorka podzieliła umownie na trzy części. Część I, do której należą rozdziały 1 - 4 to zwięzły przegląd literatury przedmiotu, część II zawierająca rozdziały 5 – 8 dotyczy opisu rezultatów badań zrealizowanych w pracy i dyskusji otrzymanych wyników, zaś część III to rozbudowane wnioski końcowe dotyczące uzyskanych wyników badań.

W części I pracy Doktorantka przedstawiła budowę i specyficzne właściwości nanomateriałów węglowych: tlenku grafenu (GO), zredukowanego tlenku grafenu (rGO) i nanorurek węglowych (CNTs) oraz struktur i form krystalicznych siarczku molibdenu MoS_2 a także hybrydowe struktury bazujące na MoS_2 i nanomateriałach węglowych. Krótki punkt 2.4 dotyczy przeglądu opublikowanych w literaturze metod wytwarzania hybrydowych struktur MoS_2/CNMs . Autorka stwierdza, że obecnie istniejące metody wytwarzania takich struktur są kosztowne i mają małe wydajności ich otrzymywania. W rozdziale 3 Autorka opisuje procesy elektrolityczne pozyskiwania wodoru, ich parametry oraz rodzaje katalizatorów stosowanych w takim procesie. Należą do nich głównie platyna oraz metale takie jak pallad, ruten, rod czy iryd. Jednakże ich ceny oraz mała dostępność ogranicza ich zastosowanie na szeroką przemysłową skalę.

Najnowsze badania wskazują, że obiecującą alternatywą staje się obecnie MoS_2 , a szczególnie hybrydowe nanostruktury na bazie MoS_2 i nanomateriałów węglowych. Jest to wynikające z przeglądu literatury wskazanie kierunku dalszych badań nad opracowaniem taniego i wydajnego katalizatora reakcji wydzielania wodoru HER.

W rozdziale 4 Autorka przedstawiła elementarne informacje dotyczące trybologii i reologii płynów. Przedstawiono również podstawowe informacje o właściwościach reologicznych olejów silnikowych oraz dodatkach wprowadzanych do olejów w celu poprawy ich właściwości smarnych. W grupie dodatków na specjalną uwagę zasługuje dwusiarczek molibdenu i jego hybrydowe struktury z nanomateriałami węglowymi.

Podsumowując przedstawiony w pracy przegląd literatury należy stwierdzić, że Autorka zaprezentowała go w bardzo zwięzły, przejrzysty i precyzyjny sposób wskazując jednocześnie na potencjalne problemy badawcze możliwe do podjęcia w swojej pracy doktorskiej. W przedstawionym w pracy przeglądzie literatury dotyczącym wytwarzania nanostruktur na bazie MoS_2 zabrakło mi choćby krótkiej wzmianki o literaturze patentowej, która prezentuje zazwyczaj najnowsze praktyczne aspekty aplikacji wyników prowadzonych badań naukowych.

W II części pracy w rozdziałach 5 i 6 Autorka przedstawiła szczegóły badań dotyczących optymalnych parametrów prowadzenia procesu syntezy czystego disiarczku molibdenu oraz syntezy hybrydowych nanostruktur disiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych. Disiarczek molibdenu uzyskiwała w reakcji molibdenianu amonu (HMA) z

siarczkiem amonu (AS). Reakcję przeprowadzała w dwóch rodzajach reaktorów: klasycznym półokresowym reaktorze zbiornikowym i w mikroreaktorze zderzeniowym typu S i T o działaniu ciągłym. Schematy konstrukcyjne obu typów mikroreaktora przedstawione na rys.21 niezbyt precyzyjnie pokazują różnice ich budowy. Natomiast rys.2 w publikacji [P2] dużo bardziej przejrzysto przedstawia te różnice.

Wykonane badania miały na celu określenie optymalnych – początkowych stężeń roztworu, prędkości przepływu reagentów oraz temperatury procesu – umożliwiających otrzymanie możliwie najmniejszych nanocząstek MoS₂. Wynosiły one: stężenie roztworu 0,2 M, natężenie przepływu reagentów 20 ml/min i temperatura procesu 20°C. Stwierdzono, że najlepsze warunki mieszania reagentów przeciwdziałające procesowi aglomeracji nanocząstek występowały w mikroreaktorze zderzeniowym typu S. Synteza disiarczku molibdenu w tym reaktorze okazała się optymalnym rozwiązaniem, była relatywnie tania i stosunkowo łatwa do przeprowadzenia.

Autorka w dalszej części pracy zaproponowała modyfikację opracowanej syntezy. Polegała ona na dodawaniu do środowiska reakcyjnego nanomateriałów węglowych. Był nim tlenek grafenu (GO), wprowadzany w proporcji wagowej MoS₂:GO wynoszącej 10:1, 30:1 i 50:1. Syntezę nanostruktur hybrydowych przeprowadzano w mikroreaktorze zderzeniowym typu S i porównawczo w klasycznym reaktorze zbiornikowym.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że dodatek GO pozwalał uzyskać lepiej zdyspergowane nanocząstki. Uzyskane rozmiary cząstek disiarczku molibdenu zdeponowanych na powierzchni tlenku grafenu miały rozmiary około 1,6 nm, podczas gdy w reaktorze zbiornikowym wynosiły one od 3,1 do 7,4 nm. Zaobserwowano również, że otrzymane nanostruktury hybrydowe miały mniejszą tendencję do aglomeracji niż cząstki czystego MoS₂.

Zaproponowany proces syntezy jest nową metodą otrzymywania nanostruktur hybrydowych MoS₂/GO, który może być łatwo przeniesiony ze skali laboratoryjnej do skali przemysłowej, co jest znaczącym osiągnięciem Doktorantki.

Jak wiadomo disiarczki molibdenu MoS₂ był od dawna znany jako katalizator wielu reakcji chemicznych, w tym reakcji wydzielania wodoru HER. Autorka pracy po opracowaniu nowej metody wytwarzania nanostruktur hybrydowych MoS₂/CNMs postanowiła sprawdzić, czy wykazują one zadawalającą aktywność katalityczną w reakcji wydzielania wodoru. Ten zakres badań Autorka przedstawiła w rozdziale 7.

Wykonała badania wpływu - stosunku wagowego MoS₂:CNMs (wynoszącego 5:1, 30:1 i 50:1), temperatury wyprężania w procesie wytwarzania badanych nanostruktur, a także właściwości elektrochemicznych - na ich aktywność katalityczną. W badaniach stosowano różne nanomateriały węglowe wchodzące w skład hybrydowych nanostruktur MoS₂/CNMs. Były nimi: tlenek grafenu (GO), zredukowany tlenek grafenu (rGO) oraz nanorurki węglowe

(CNTs). Stwierdzono, że dodatek nanomateriałów węglowych zwiększa katalityczne właściwości disiarczku molibdenu MoS₂. Najlepsze właściwości katalityczne wykazywały nanostruktury hybrydowe bazujące na tlenku grafenu i nanorurkach węglowych.

Z powodu niedysponowania odpowiednią aparaturą umożliwiającą bezpośrednie zmierzenie ilości wydzielanego gazu, Autorka zdecydowała się wykonywać test chronoamperometryczny, który umożliwiał oszacowanie wydajności reakcji wydzielania wodoru. Maksymalna gęstość prądu przy potencjale 0,2 V vs. RHE dla nanostruktury hybrydowej MoS₂/GO była 16 razy większa niż w przypadku czystego MoS₂.

Szczegóły bardzo obszernych i skomplikowanych badań aktywności katalitycznej wytworzonych nanostruktur hybrydowych Autorka przedstawiła w publikacjach [P3] i [P4] opublikowanych w *Nanomaterials* (2020) i *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2022).

Disiarczek molibdenu jest powszechnie znany jako dobry lubrykant. Autorka pracy postanowiła więc sprawdzić jak otrzymane w pracy nanostruktury hybrydowe MoS₂ wpływają na właściwości smarne oleju silnikowego. W rozdziale 8 przedstawiła badania trybologiczne i reologiczne popularnego oleju silnikowego 10W-40 z następującymi dodatkami: MoS₂ oraz różne nanostruktury hybrydowe MoS₂/CNMs o stężeniach w nanozawiesinie 0,5% i 1% wag. Jako podłoże węglowe MoS₂ w badanych dodatkach stosowała następujące materiały nanowęglowe: tlenek grafenu (GO), zredukowany tlenek grafenu (rGO) i nanorurki węglowe (CNTs). Stwierdziła, że wszystkie badane dodatki obniżały lepkość oleju 10W-40 w niskich temperaturach i w zakresie małych wartości szybkości ścinania (warunki rozruchu silnika), zaś w wyższych temperaturach i szybkościach ścinania efekt obniżenia lepkości był zanikający. Jedynie 1% nanozawiesiny MoS₂/CNTs i MoS₂/GO zachowywały się bardzo nietypowo w temperaturze 75° i zakresie niskich wartości szybkości ścinania.

Autorka pracy badała również wpływ dodatków do oleju silnikowego na zanieczyszczenia spalin silnikowych. Dodatek MoS₂/CNTs do oleju znacznie łagodził szkodliwy efekt wpływu spalin silnikowych na środowisko. W badaniach uzyskano 91% redukcję objętości cząstek stałych w spalinach w warunkach biegu jałowego silnika i 49% obniżenie w warunkach pracy silnika.

Należy podkreślić, że zrealizowany w pracy bardzo szeroki zakres kompleksowych badań został wykonany przy zastosowaniu bardzo nowoczesnej aparatury badawczej. W badaniach stosowano:

- analizator wielkości cząstek Laser Diffraction Particle Size Analyzer LS 13 320 firmy Beckman-Coulter Life Sciences (USA)
- mikroskopy skaningowe FE-SEM Hitachi S 5500, STEM Hitachi HD-2700 (Japan) oraz,
- dyfraktometry: X-ray powder diffraction XDR marki Rigaku-Denki Geigerflex (Japonia), XDR diffractometer marki Malvern UK,

- analizator termograwimetryczny TGS /DSC 3+ produkcji Mettler- Toledo (USA),
- spektrometry: FT-IR spectrometer Thermo Scientific, Walthman, MA, USA oraz FT-IR spectrometer Nicolet iS10, Walthman, MA, USA,
- trybometry: MCR Tribometer T – PTD,
- reometry: reometr rotacyjny MCR 302 firmy Anton Paar (Austria).

Wykonane w pracy badania eksperymentalne za pomocą wyżej wymienionej bardzo specjalistycznej aparatury pomiarowej gwarantują wysoką jakość uzyskanych w pracy danych doświadczalnych i ich bardzo dobrą dokładność.

Podsumowując wykonane w pracy badania można stwierdzić, że wytwarzanie nanostruktur hybrydowych na bazie disiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych w sposób relatywnie tani i umożliwiający zmianę skali ich produkcji nie tylko pozwoli na upowszechnianie ich zastosowań, ale także na obniżenie kosztów ich aplikacji.

Co warto dodatkowo podkreślić wyniki badań przedstawione w pracy doktorskiej zostały wykonane w ramach trzech projektów badawczych finansowanych przez NCN, NCBR.

3. Ocena merytoryczna pracy

Recenzowana rozprawa doktorska jest pracą teoretyczną – doświadczalną z przewagą doświadczenia. Praca napisana jest w języku angielskim, szata graficzna jest staranna i nie budzi zastrzeżeń. Prezentowane rysunki i wykresy są czytelne i dobrze opracowane. W mojej ocenie praca jest wykonana samodzielnie i w znacznym stopniu stanowi oryginalne opracowanie wybranych aspektów otrzymywania nanostruktur hybrydowych na bazie disiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych oraz sposobów ich praktycznego zastosowania w procesach technologicznych. Umiejętność ta świadczy o dojrzałości Doktorantki do samodzielnego rozwiązywania stawianych przed nią problemów naukowo-badawczych.

Do najważniejszych osiągnięć pracy - będących w mojej ocenie elementami nowości naukowej - należy zaliczyć:

1. Zaproponowanie nowej metody otrzymywania nanostruktur hybrydowych na bazie disiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych
2. Wykonanie bardzo szerokiego zakresu nowatorskich badań dotyczących możliwości zastosowania otrzymanych nanostruktur hybrydowych MoS₂/CNMs jako katalizatorów przy produkcji wodoru
3. Opracowanie dodatków do olejów silnikowych na bazie otrzymanych nanostruktur hybrydowych MoS₂/CNMs poprawiających ich właściwości trybologiczne i reologiczne oraz umożliwiających zmniejszenie negatywnego wpływu na środowisko spalin emitowanych z silników spalinowych.

Podsumowując wykonane w pracy badania należy podkreślić, że Autorka zaprezentowała bardzo dobrze przemyślaną i zgodną z zasadami inżynierii chemicznej sekwencję wykonanego szerokiego i wielowątkowego zakresu badań. Na wstępie postawiła hipotezę badawczą wykorzystania mechanizmu nukleacji heterogenicznej umożliwiającego w jednym etapie procesu wytwarzanie cząstek MoS_2 o pożądanym wymiarze i pożądanymi właściwościami. Następnie przeanalizowała różne rozwiązania aparaturowe do realizacji tego procesu (rodzaje reaktorów, reżimy przepływowe, intensywność mieszania). W kolejnym etapie badań określiła na drodze doświadczalnej optymalne parametry otrzymywania nanocząstek MoS_2 i MoS_2/CNMs i opracowała ich możliwe aplikacje jako katalizatorów reakcji wydzielania wodoru HER oraz dodatków do olejów silnikowych.

4. Uwagi i zapytania

W trakcie czytania pracy nasunęło mi się kilka uwag i zapytań merytorycznych oraz korektorsko-stylistycznych, które wymagają wyjaśnienia w trakcie publicznej obrony pracy:

1. Dlaczego pomiary właściwości reologicznych oleju silnikowego 10W-40 przedstawione na rys.37 i w pracach [P5] i [P6] zostały wykonane w zakresie szybkości ścinania od 100 s^{-1} do około $40\,000 \text{ s}^{-1}$.
2. Jak szybkie były procesy sedymentacyjne w badanym oleju silnikowym z dodawanymi do niego nanocząstkami MoS_2/CNMs w funkcji stężenia nanocząstek i temperatury oleju?
3. Dla jakiego zakresu szybkości ścinania i dla jak obliczanych wartości szybkości ścinania opisywano krzywe płynięcia oleju silnikowego modelem potęgowym Ostwalda - de Waele?
4. W pracy [P6] w tabeli 2 przedstawiono wartości parametrów reologicznych modelu potęgowego Ostwalda-de Waele dla oleju 10W-40. Jakim zmianom uległy wartości tych parametrów dla nanozawiesin oleju 10W-40 z opracowanymi w pracy dodatkami ?
5. Jak można wytłumaczyć „nietypowy” przebieg krzywych lepkości dla 1% nanozawiesin MoS_2/CNTs i MoS_2/GO w temperaturze 75° przedstawiony na rys.35 i rys.10 w pracy [P5]. Proszę o krótki komentarz wyjaśniający mechanizm wpływu dodatków do oleju silnikowego na zmianę jego lepkości w funkcji szybkości ścinania i temperatury.
6. Proszę o szacunkowe przedstawienie ewentualnych efektów ekonomicznych wynikających z zastosowania opracowanego w pracy nowego katalizatora na bazie MoS_2/CNMs do elektrolitycznego wytwarzania czystego wodoru.
7. Doktorantka nie ustrzegła się bardzo nielicznych błędów korektorskich. Wspomnę tylko o jednym bardzo oryginalnym, który wyraźnie stara się podkreślić znaczenie Rys.12, informując o nim „z przytupem” w tekście na str.44 - Figure Figure 1212.

Przedstawione uwagi mają charakter polemiczny i w mojej opinii w niczym nie umniejszają wysokiej wartości pracy, lecz dla jej przejrzystości wymagają wyjaśnienia podczas jej publicznej obrony.

5. Wniosek końcowy

Praca doktorska mgr inż. Zuzanny Bojarskiej podejmuje bardzo trudny i złożony, interdyscyplinarny problem opracowania nowej metody wytwarzania i praktycznego zastosowania nanostruktur hybrydowych na bazie dwusiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych.

Rozprawa napisana jest poprawnie pod względem formalnym i merytorycznym. Założone przez Doktorantkę cele badań zostały zrealizowane, co świadczy o umiejętności planowania i właściwej realizacji prac badawczych. Wnioski wynikające z wykonanych badań są właściwie udokumentowane. Autorka wykazała się bardzo dobrą znajomością wiedzy z zakresu modelowania i opracowywania optymalnych wartości parametrów procesowych wybranych procesów inżynierii chemicznej oraz reologii płynów i jest dobrze przygotowana do prowadzenia badań w tej dziedzinie.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Z. Bojarskiej stanowi samodzielne rozwiązanie wybranych problemów badawczych, a uzyskane wyniki badań wnoszą istotne elementy nowości naukowej w poznaniu właściwości opracowanych w pracy nowych nanostruktur hybrydowych MoS₂/CNMs i ich praktycznych aplikacji.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana praca wykonana w dziedzinie nauk inżynieryjno - technicznych i dyscyplinie inżynieria chemiczna spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim. Zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr inż. Zuzanny Bojarskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Jednocześnie biorąc po uwagę wysoki poziom naukowy pracy - opublikowanie jej wyników w dziewięciu publikacjach w czasopismach o uznanej renomie naukowej zamieszczonych w bazie Journal Citation Reports JCR, których sumaryczny wynosi IF=49,433 (cykl sześciu z tych publikacji został przedstawiony jako praca doktorska, a pozostałe trzy publikacje dotyczą tematyki bardzo blisko związanej z pracą doktorską), zaprezentowanie wyników pracy na 16 krajowych oraz międzynarodowych konferencjach oraz dwa zgłoszenia patentowe w UP RP - **wnoszę o uznanie pracy za wyróżniającą się.**

