

Lublin, dn. 11.03.2024

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr Daniela Lacha**
procedowanej w Instytucie Chemii,
Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach
pod kierunkiem **prof. dr hab. inż. Jarosława Polańskiego**

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem **"Projektowanie i synteza nowych nanomateriałów jako układów katalitycznych dla reakcji metanowania ditlenku węgla i selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu"** liczy 95 stron, zawiera 32 rysunki, 15 tabel i została przygotowana z uwzględnieniem 117 pozycji literaturowych.

Kataliza jest jednym z niewielu zjawisk, które posiadają tak szerokie zastosowanie i mimo upływu czasu nadal intensywnie badane i poznawane. Pojawienia się słowa kataliza w pierwszej połowie XIX wieku (J.J. Berzelius, Quelques idées sur une nouvelle force agissant dans les combinaisons des corps organiques (Introducing catalysis and catalytic force, a new Chemical power), *Ann. Chim. et. Phys.*, **61** (1836) 146-151) zapoczątkowało intensywne badania naukowe w tym obszarze, które trwają nieprzerwanie do chwili obecnej. Na każdym etapie rozwoju badań związanych z katalizą w umiejętny sposób były i są wykorzystywane aktualne osiągnięcia z innych obszarów wiedzy i techniki. Zwrócenie uwagi na aspekty środowiskowe dało nowy impuls do badań i wyspecjalizowanie kierunków badawczych związanych z katalizą w ochronie środowiska. Technologie odzyskiwania i ponownego wykorzystywania dwutlenku węgla znane są już od drugiej połowy XIX wieku i obejmują trzy główne procesy opracowane w latach 1869-1922, a mianowicie: synteza kwasu salicylowego z soli sodowej lub potasowej fenolu i CO₂ (1869), proces Solvay'a do syntezy NaHCO₃-Na₂CO₃ (1882) oraz konwersja NH₃ i CO₂ do mocznika (1922). Przy wysokotonażowej produkcji mocznika, dwie pierwsze z wymienionych technologii są w znacznie mniejszym stopniu eksponowane, jako kierunki zagospodarowania dwutlenku węgla.

W pionierskich badaniach metanizacji CO₂ prowadzonych przez P. Sabatiera i J.B. Senderensa na początku XX wieku katalizatorem był nikiel. Obecnie reakcja Sabatiera jest postrzegana jako potencjalne rozwiązanie problemów związanych z magazynowaniem energii pochodzącej z energetyki odnawialnej. Nadmiar mocy generowanej w okresach sprzyjających warunków, jest wykorzystywany do elektrolizy wody. Uzyskany wodór, po przetworzeniu w metan, podlega dalszym procesom. Reakcja Sabatiera jest również rozważana w kontekście eksploracji kosmosu (m.in. wykorzystanie jej w czasie załogowej misji na Marsa). Rozważana jest możliwość wykorzystania testowego reaktora Sabatiera w celu zbadania przydatności takiego urządzenia do utylizacji CO₂ i odzyskiwania wody (CH₄ w takim przypadku jest traktowany jako produkt uboczny).

System selektywnej redukcji katalitycznej (SCR - *selective catalytic reductiori*) jest uważany za najbardziej skuteczną metodę eliminacji tlenków azotu w gazach spalinowych. Metodę tą wprowadzono na początku lat siedemdziesiątych w Japonii i polega ona na redukcji tlenków azotu amoniakiem w 150-450°C w obecności katalizatora. Katalizatorami SCR tlenków azotu są, platynowce, zwłaszcza Pt, Rh, Pd, oraz tlenki metali przejściowych, np. V₂O₅, TiO₂, MoO₃, które mają tą zaletę, że są tańsze i mniej wrażliwe na zatrucie, niż metale grupy platyny.

Rozprawa doktorska Pana D. Lacha była realizowana w ramach projektu OPUS 2018/29/B/ST8/02303, „Nowe niestopowe nano-koniugaty metaliczne na nośnikach przestrzennych do procesów katalitycznej metanizacji i redukcji tlenków azotu”, finansowanego przez NCN.

Wyznacznikiem działań związanych z realizacją założonej tematyki badawczej był jasno sprecyzowany cel badań, którym było projektowanie i testowanie wybranych nowych form materiałów katalitycznych, aktywnych układów metali oraz wprowadzenie nanometali na powierzchnię nośnika. Obiektami badań były metale bloku d układu okresowego, w szczególności nikiel i jego połączenia z metalami szlachetnymi. Udział doktoranta w badaniach związany był z preparatyką katalizatorów, a w dalszej kolejności ich testowania w reakcji metanizacji CO₂ lub selektywnej redukcji NO_x. Spreparowane układy zostały poddane analizie strukturalnej i powierzchniowej.

Związała część opisowa (tzw. literaturowa) zawiera niezbędne informacje związane z zagrożeniami środowiskowymi wynikającymi z nadmiernego stężenia tlenków węgla i tlenków azotu, reakcją metanizacji CO₂ i SCR NO_x, katalizatorami wykorzystywanymi w obu wspomnianych reakcjach oraz projektowaniem i preparatyką obiektów katalitycznych. Ze względu na dalszą część pracy dobór opisanej tematyki jest jak najbardziej uzasadniony, jednak brakuje krótkiego podsumowanie (2-3 zdania), które umożliwiłoby „płynne” przejście do dalszej części pracy. Nieco zaskakująca jest przyjęta przez doktoranta dalsza koncepcja pracy, którą podzielił na badania własne i część eksperymentalną. Czyżby badania własne nie były integralną składową części eksperymentalnej? Chociaż biorąc pod uwagę doświadczenie publikacyjne doktoranta, który w wielu przypadkach jest współautorem publikacji w czasopismach wydawanych przez MDPI (*Multidisciplinary Digital Publishing Institute*) to takie rozwiązanie wydaje się być zrozumiałe.

Wszystkie elementy związane z badaniami własnymi zostały dobrze zaplanowane, przeprowadzone w sposób systematyczny, obiekty katalityczne poddano wnikliwej analizie fizykochemicznej, a następnie wykorzystano je w przeprowadzonych testach katalitycznych (metanizacja CO₂ lub/i SCR NO_x; Tabela 1).

Tabela 1. Najważniejsze elementy części doświadczalnej w rozprawie doktorskiej D. Lacha.

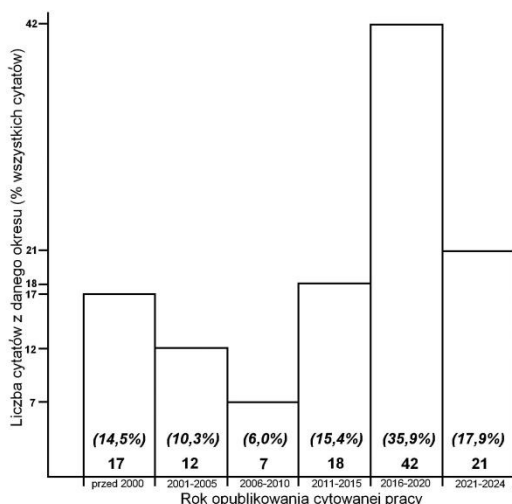
Obiekt katalityczny	Charakterystyka	Reakcja katalityczna
nanocząstki Re, Ru, Pd, Au na matrycy krzemionkowej	EDXRF, STEM, TEM	
katalizator bimetaliczny z przestrzennym szkieletem Ni i nanocząstkami Re, Ru, Pd lub Au	BET, EDXRF, SEM, XPS, XRD	metanizacja CO ₂
katalizator trimetaliczny (Re, Pd)/Ni oraz (Re, Pd)/Ni modyfikowany Mo	BET, EDS, EDXRF, HRTEM, SEM, STEM, TEM, XPS,	SCR NO _x metanizacja CO ₂
układ Re-Pd-Ni w reutilizacji przemysłowego katalizatora V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	EDXRF	SCR NO _x

Podsumowaniem przeprowadzonych badań są bardzo trafnie wysunięte wnioski, z których trzy niżej wymienione należy uznać za najistotniejsze ponieważ stanowią potencjalną przesłankę do badań i zastosowań w powiększonej skali (jest to subiektywny wybór recenzenta, który nie umniejsza ważności i trafności pozostałym przedstawionym wnioskom):

- Katalizator proszkowy (Re, Pd)/Ni w metanizacji CO₂, mimo wysokiej temperatury pracy (367°C dla całkowitej konwersji), wykazuje znaczną odporność na postęp dezaktywacji wskutek formowania depozytu węglowego. Około 100-godzinny test pracy katalizatora nie wykazał spadku jego aktywności.
- Katalizator 0,3%(Re, Pd)/Ni-Mo (obecność Re, Pd i Mo) promuje tolerancję na zanieczyszczenia węglowodorowe oraz zatrucie siarką i ołowiem. W 325°C uzyskuje on 92% konwersję NO_x dla formy proszkowej i 73% dla formy płytkowej w NH₃-SCR. Dodatek 5% pary wodnej w środowisku reakcji nie wpływa istotnie na aktywność katalizatora. Test rozkładu NH₃ z udziałem (Re, Pd)/Ni-Mo sugeruje skuteczność tego katalizatora w ograniczaniu zjawiska NH₃-slip. Badania z grzaniem indukcyjnym złoża pozwalają na podwyższenie aktywności katalizatora średnio o 14% w przedziale 250-325°C.
- Wzbogacenie V₂O₅-WO₃-TiO₂ o nano-(Re, Pd, Ni) poprawia konwersję NO_x w NH₃-SCR o 27,2% w 350°C przy niezmienniej selektywności 99,3%.

Wszystkie skróty i akronimy wykorzystane w tekście rozprawy zostały rozwinięte i wyjaśnione, a dodatkowo pełen ich wykaz został umieszczony pod koniec pracy (str. 90-91). Drobne błędy redakcyjne nie mają wpływu na jakość całej rozprawy.

Blisko 70% cytowanej w pracy literatury pochodzi z okresu ostatnich 12 lat (Rys. 1).



Rys. 1. Graficzne przedstawienie cytatów literaturowych w rozprawie doktorskiej mgr D. Lacha.

Na podkreślenie zasługuje bogaty dorobek naukowy doktoranta, który obejmuje współautorstwo 7 publikacji, 4 wniosków patentowych (2 już udzielone) oraz jednej prezentacji plakatowej (Tabela 2).

Tabela 2, Dorobek naukowy mgr D. Lacha.

Publikacje naukowe	
1.	T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Janas, T. Wasiak, R. Sitko, M. Zubko, J.; Szade, K. Balin, J. Klimontko, D. Lach , J. Popiel, A. Smoliński, J. Polański, Nano-Ru supported on Ni nanowires for low-temperature carbon dioxide methanation, <i>Catalysts</i> , 10 (2020) 513, DOI: 10.3390/catal10050513; IF ₂₀₂₀ = 4,146. IF ₂₀₂₄ =4,501.
2.	J. Polański, D. Lach , M. Kapkowski, P. Bartczak, T. Siudyga, A. Smoliński, Ru and Ni—privileged metal combination for environmental nanocatalysis, <i>Catalysts</i> . 10 (2020) 992. DOI:10.3390/catal10090992; IF ₂₀₂₀ = 4,146. IF ₂₀₂₄ =4,501.
3.	D. Lach , U. Zhdan, A. Smoliński, J. Polański, Functional and material properties in nanocatalyst design: a data handling and sharing problem, <i>Int. J. Mol. Sci.</i> . 22 (2021) 5176. DOI:10.3390/ijms22105176; IF ₂₀₂₁ = 6,208. IF ₂₀₂₃ =5,574.
4.	D. Lach , J. Polański, M. Kapkowski, CO ₂ - a crisis or novel functionalization opportunity? <i>Energies</i> , 15 (2022) 1617, DOI:10.3390/en15051617; IF ₂₀₂₂ = 3,252. IF ₂₀₂₄ =3,252.
5.	D. Lach , B. Tomiczek, T. Siudyga, M. Kapkowski, R. Sitko, J. Klimontko, S. Golba, G. Dercz, K. Matus, W. Borek, J. Polański, Spatially formed tenacious nickel-supported bimetallic catalysts for CO ₂ methanation under conventional and induction heating, <i>Int. J. Mol. Sci.</i> , 24 (2023) 4729, DOI:10.3390/ijms24054729; IF ₂₀₂₃ =5,574.
6.	T. Siudyga, M. Kapkowski, D. Lach , P. Bartczak, K. Kocot, I. Jendrzewska, G. Dercz, M. Zubko, K. Balin, S. Golba, B. Tomiczek, K. Pacultova, J. Polański, Induction heating catalysis: carbon dioxide methanation on deactivation-resistant trimetallic PdRe/Ni nanoconjugates with Ni-supports, <i>Chem. Eng. Res. Des.</i> , 199 (2023) 102-114, DOI: 10.1016/j.cherd.2023.09.017; IF ₂₀₂₃ =15,1.
7.	E. Tempio, A. Ravez, D. Lach , M. Kapkowski, K. Plevova, L. Gilles, J. Polański, S. Antoniotti, Iron(III) chloride-catalyzed acetalisation of a.p-unsaturated carbonyl compounds towards odorant ketals, <i>Tetrahedron</i> , 149 (2023) 133734, DOI:10.1016/j.tet.2023.133734; IF ₂₀₂₃ =2,11.
Wnioski patentowe i patenty	
8.	D. Lach , M. Kapkowski, T. Siudyga, J. Polański, G. Dercz, I. Matula, A. Chojnowska, Katalizator do katalitycznej konwersji dwutlenku węgla do metanu oraz sposób konwersji dwutlenku węgla do metanu, Urząd Patentowy RP 2021, Nr zgłoszenia P. 437781 (Patent PL 243334 B1).
9.	M. Kapkowski, T. Siudyga, D. Lach , J. Polański, G. Dercz, I. Matula, Katalizator do redukcji tlenków azotu oraz sposób katalitycznej redukcji tlenków azotu, Urząd Patentowy RP 2021, Nr zgłoszenia P. 437780.
10.	M. Kapkowski, T. Siudyga, D. Lach , J. Polański, G. Dercz, I. Matula, K. Wieczorek, Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do azotu i wodoru. Urząd Patentowy RP 2021, Nr zgłoszenia P. 437782 (Patent PL 243335 B1).
11.	M. Kapkowski, A. Chojnowska, D. Lach , T. Siudyga, K. Kocot, Sposób syntezy cyklicznych ketali, Urząd Patentowy RP 2022, Nr zgłoszenia P. 441491.
Postery	
12.	D. Lach , M. Kapkowski, T. Siudyga, J. Polański, Katalizator do niskotemperaturowej katalitycznej redukcji NOx, Dokonania Naukowe Doktorantów - Wielka sesja posterowa - Edycja IX, 2021 (26.06, Kraków).

Warte podkreślenia jest również dotychczasowe doświadczenie zawodowe doktoranta (Tabela 3).

Tabela 3. Doświadczenie zawodowe mgr D. Lacha.

Okres	Gdzie	Uwagi
lipiec 2016	Grupa Azoty ZAK S.A., Kędzierzyn-Koźle	w trakcie studiów licencjackich
sierpień - listopad 2019	Syntal Chemicals Sp. z o. o., Gliwice	w trakcie studiów magisterskich
maj 2022	Institute de Chimie de Nice (ICN), Cote d'Azur University, Nicea, Francja	w trakcie studiów doktoranckich

Pan D. Lach był wykonawcą w dwóch projektach badawczych (Tabela 4).

Tabela 4. Udział mgr D. Lacha w realizacji projektów badawczych (wykonawca).

Projekt	Uwagi
OPUS 2018/29/B/ST8/02303 „Nowe niestopowe nano-koniugaty metaliczne na nośnikach przestrzennych do procesów katalitycznej metanizacji i redukcji tlenków azotu”.	18.02.2019-17.02.2023
Inkubator Innowacyjności 4.0 „Opracowanie metody regeneracji i modyfikacji zużytych przemysłowych katalizatorów SCR w skali przemysłowej” (UŚ/28/II 4.0/2022).	Projekt „Inkubator Innowacyjności 4.0” realizowany był w ramach programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu pozakonkursowego pn. „Wsparcie zarządzania badaniami naukowymi i komercjalizacja wyników prac B+R w jednostkach naukowych i przedsiębiorstwach” w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 (Działanie 4.4).

Wyniki uzyskane w zrealizowanej rozprawie doktorskiej stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej syntezy nowych układów katalitycznych dla reakcji metanizacji CO₂ i selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu.

Po analizie przedstawionych treści rozprawy potwierdzam ścisły związek **między przedstawionym celem pracy, a wnioskami końcowymi.**

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Daniela Lacha spełnia wszystkie warunki określone w artykule 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późniejszymi zmianami). Wnioskuje zatem o **dopuszczenie** mgr Daniela Lacha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Mając na uwadze wysoką jakość recenzowanej rozprawy, uzyskane wyniki, które potencjalnie mogą zostać wdrożone w powiększonej skali, a także znaczący dorobek publikacyjny oraz współautorstwo wniosków patentowych i patentów, wnioskuje o **wyróżnienie** rozprawy doktorskiej Pana mgr Daniela Lacha.