

## RECENZJA

**Rozprawy Doktorskiej Pani mgr inż. Zuzanny Bojarskiej**

***pt: „Metody wytwarzania i charakteryzacji nanostruktur hybrydowych na bazie disiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych do zastosowań katalitycznych i smarnych”***

***(ang. “Production and characterization methods of hybrid nanostructures based on molybdenum disulfide and carbon nanomaterials for catalytic and lubricating applications”)***

### **Podstawa oceny**

Podstawą oceny jest uchwała Rady Naukowej Dyscypliny *Inżynieria Chemiczna* Politechniki Warszawskiej z dnia 10 stycznia 2023 roku, która powołała mnie na recenzenta wyżej wymienionej rozprawy doktorskiej.

### **Przedmiot oceny**

Przedmiotem oceny jest rozprawa doktorska Pani mgr inż. Zuzanny Bojarskiej, która została zrealizowana na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej i powstała pod głównym kierunkiem Pana dr inż. hab. Łukasza Makowskiego, Profesora Politechniki Warszawskiej, zaś Pani dr inż. Marta Mazurkiewicz-Pawlicka pełniła rolę promotora pomocniczego.

Praca doktorska zgodnie z zamieszczonym opisem poświęcona jest zagadnieniom związanym z opracowaniem nowej metody syntezy hybrydowych nanostruktur na bazie disiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych (MoS<sub>2</sub>/CNMs).

Cele określone przez organy Unii Europejskiej w zakresie ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, prowadzące do osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 r. od kilku lat stają się coraz bardziej ambitne. Począwszy od 2018 r., gdy na podstawie przyjętej wówczas dyrektywy RED II cel OZE (Odnawialne Źródła Energii) na 2030 r. został wyznaczony na



poziomie 32%, podwyższano go już dwukrotnie – do 40% w opublikowanym w 2021 r. pakiecie Fit for 55, a następnie do 45% w planie Komisji Europejskiej REPowerEU. Systematycznie zwiększany jest też poziom koniecznego ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, jak również wymogi dotyczące efektywności energetycznej budynków czy normy emisji CO<sub>2</sub> z samochodów osobowych i dostawczych. W transformacji energetycznej UE priorytetową rolę ma odegrać rozwój gospodarki wodorowej, która pozwoli na dekarbonizację szczególnie sektorów trudnych do zelektryfikowania. Znaczenie wodoru zostało podkreślone w Strategii w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu (Strategii Wodorowej UE), która powołała europejski sojusz na rzecz czystego wodoru i określiła dostępne formy wsparcia wodoru w ramach różnych instrumentów i mechanizmów.

Aby osiągnąć powyższe cele, konieczne jest zatem zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, co można osiągnąć poprzez inwestycje w energię odnawialną, efektywność energetyczną lub inne czyste, niskoemisyjne technologie. Wśród technologii energii odnawialnej wyróżnia się wodór jako paliwo przyszłości.

Jednym z rozwiązań może być znalezienie tańszego, pozbawionego metali szlachetnych katalizatora dla reakcji ewolucji wodoru w elektrolizie wody. Alternatywą dla powszechnie stosowanych drogich katalizatorów mogą być hybrydowe nanostruktury MoS<sub>2</sub>/CNMs. Ponadto, aby przedłużyć żywotność silnika i złagodzić jego negatywny wpływ na środowisko poprzez ograniczenie emisji spalin, można zastosować olej z nanododatkami. Można do nich zaliczyć nanostruktury na bazie disiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych MoS<sub>2</sub>/CNMs. Badania przedstawione w niniejszej pracy doktorskiej są zatem bardzo aktualne i wpisują się w plan Unii Europejskiej osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 roku.

Cała praca liczy 102 strony i jest poprawnie zredagowana. Zawiera spis treści, wykaz stosowanych skrótów i symboli, wstęp, obszerną bibliografię (94 pozycje), spis rysunków (40 pozycji), tabel (1 pozycja), streszczenie w języku polskim i angielskim oraz dorobek naukowy Doktorantki (6 najważniejszych publikacji). Szkoda, że Doktorantka nie zamieściła również podsumowania w języku polskim, a tylko w angielskim.

Sama rozprawa składa się z trzech zasadniczych elementów, a mianowicie rzetelnego przeglądu literaturowego, któremu poświęcone są rozdziały od 1 do 4. Kolejny element (rozdziały 5 do 8) to wyniki przeprowadzonych badań i wyczerpująca dyskusja oraz podsumowanie, zamieszczone w rozdziale 9.

Doktorantka zdecydowała się na złożenie pracy doktorskiej w oparciu o cykl publikacji naukowych, które załączyła na końcu pracy (od strony 102). Na cykl monotematycznych publikacji składa się sześć artykułów w czasopiśmie z listy JRC ze wskaźnikiem Impact Factor.

Są to odpowiednio:

1. Michał Wojtalik, Zuzanna Bojarska, Łukasz Makowski *Experimental studies on the chemical wet synthesis for obtaining high-quality MoS<sub>2</sub> nanoparticles using impinging jet reactor*, Journal of Solid State Chemistry. 2020; 285: 121254 (IF: 3.656);
2. Zuzanna Bojarska, Mateusz Mężydło, Marta Mazurkiewicz-Pawlicka, Łukasz Makowski *Influence of process parameters and reducing agent on the size of MoS<sub>2</sub> nanoparticles obtained in impinging jet reactor*, Applied Sciences. 2022; 12: 11293 (IF: 2.838);
3. Zuzanna Bojarska, Marta Mazurkiewicz-Pawlicka, Stanisław Gierlotka, Łukasz Makowski *Production and properties of molybdenum disulfide/graphene oxide hybrid nanostructures for catalytic applications*, Nanomaterials. 2020; 10(9): 1865 (IF: 5.719);
4. Zuzanna Bojarska, Marta Mazurkiewicz-Pawlicka, Bogusław Mierzwa, Tomasz Płociński, Łukasz Makowski *Effect of the carbon support on MoS<sub>2</sub> hybrid nanostructures prepared by an impinging jet reactor for hydrogen evolution reaction catalysis*, Journal of Environmental Chemical Engineering. 2022, 10(4): 108038 (IF: 7.968);
5. Zuzanna Bojarska, Janusz Kopytowski, Marta Mazurkiewicz-Pawlicka, Stanisław Gierlotka, Antoni Rozeń, Łukasz Makowski *Molybdenum disulfide-based hybrid materials as new types of oil additives with enhanced tribological and rheological properties*, Tribology International. 2021; 160: 106999 (IF: 5.62);
6. Łukasz Makowski, Zuzanna Bojarska, Antoni Rozeń *Rheological properties of engine oil with nano-additives based on MoS<sub>2</sub> materials*, Nanomaterials. 2022; 12(4): 581. (IF: 5.719).

W wyżej wymienionych publikacjach, w czterech przypadkach Doktorantka była główną Autorką prac, wymienioną na pierwszym miejscu. Jej wkład w powstanie tychże prac to przede wszystkim opracowanie koncepcji badań, przeprowadzenie odpowiednich eksperymentów i pomiarów, interpretacja wyników badań, przygotowanie wszystkich rysunków, jak również redakcja manuskryptu. W pozostałych dwóch przypadkach Doktorantka jest współautorką publikacji, wymienioną na drugim miejscu wśród wszystkich współautorów danej monografii. Podkreślić należy szczegółowe i podpisane deklaracje pozostałych autorów, dokładnie precyzujące ich rolę i wkład w powstanie każdej z prac.

Dodatkowo Doktorantka przywołuje trzy inne indeksowane publikacje, których nie włącza do cyklu monografii pracy doktorskiej.

Ponadto, Pani mgr inż. Zuzanna Bojarska podczas realizacji studiów doktoranckich brała aktywny udział w konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych (13 zagranicznych i 3 krajowe), z czego 13 to wystąpienia ustne i 5 posterów związanych bezpośrednio z tematyką doktoratu. Poza tym, zaliczyła dodatkowo 7 konferencji międzynarodowych i jedną krajową (4 wystąpienia ustne i 5 posterów), które nie były związane bezpośrednio z prowadzonymi pracami.

Istotnym elementem w dorobku Doktorantki jest współautorstwo w dwóch zgłoszeniach patentowych z lutego i marca 2022 roku (zgłoszenia odpowiednio P.440498 i P.440673). Doświadczenie naukowe Pani mgr inż. Zuzanna Bojarska zdobywała podczas realizacji badań w projektach z Narodowego Centrum Nauki (programy OPUS i PRELUDIUM) oraz Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (8th Polish - Taiwanese/Taiwanese-Polish Joint Research Call, VIII/2020/9).

Jej osiągnięcia zostały docenione – to Nagroda Dziekana przyznana dwukrotnie za osiągnięcia naukowe i wyjątkową aktywność społeczną w roku akademickim 2020/2021 oraz 2019/2020, jak również II Nagroda za najlepszą prezentację młodego naukowca podczas European Technical Coatings Congress, 12-14 lipca 2022 r. w Krakowie. Dodatkowo Doktorantka była głównym wykonawcą w pracach, za które Politechnika Warszawska otrzymała pierwszą nagrodę w Konkursie 3W - Lider Świata w kategorii NAUKA 2022.

### **Ocena merytoryczna pracy**

Celem badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej było opracowanie nowych hybrydowych nanostruktur opartych na disiarczku molibdenu i nanomateriałach węglowych ( $\text{MoS}_2/\text{CNMs}$ ) oraz opracowanie sposobu ich wytwarzania w celu wykorzystania jako katalizatorów reakcji ewolucji wodoru oraz jako nanododatków do olejów silnikowych. Jak zauważa Doktorantka,  $\text{MoS}_2$  jest materiałem o unikalnych właściwościach i o dużym potencjale aplikacyjnym. Mankamentem jest fakt zmiany właściwości wraz z wielkością cząstek i należy się spodziewać lepszych wyników w przypadku dodania nanomateriałów węglowych (CNMs) podczas syntezy disiarczku molibdenu, tworząc hybrydowe nanostruktury -  $\text{MoS}_2/\text{CNMs}$ . W związku z tym Doktorantka formułuje cztery następujące hipotezy badawcze:

T1 - Mokra synteza chemiczna może być stosowana do otrzymywania materiałów na bazie  $\text{MoS}_2$ . Aby poprawić właściwości  $\text{MoS}_2$ , podczas syntezy można dodać nanomateriały węglowe jako wsparcie dla wzrostu nanocząstek. Ze względu na niższą energię nukleacji heterogenicznej,  $\text{MoS}_2$  osadza się bezpośrednio na powierzchni węgla, co w efekcie daje mniejsze rozmiary cząstek.

T2 - Mokra synteza chemiczna może być również prowadzona w reaktorze strumieniowym, gdzie ze względu na wysokie rozpraszanie energii w obszarze mieszania reaktora, otrzymuje się nanocząstki o pożądanych i powtarzalnych właściwościach. Dzięki zastosowaniu reaktora typu imping jet, metoda ta powinna umożliwić kontrolę właściwości, takich jak morfologia, struktura i wielkość cząstek, dając możliwość wyboru najlepszej opcji. Proponowana synteza jest nowatorską metodą otrzymywania  $\text{MoS}_2/\text{CNMs}$ , która dodatkowo może być łatwo przeniesiona na skalę większą niż laboratoryjna.

T3 - Dzięki unikalnym właściwościom disiarczku molibdenu, może być on stosowany jako potencjalny katalizator dla reakcji ewolucji wodoru. Ponadto, dodatek nanomateriałów węglowych dla wzrostu MoS<sub>2</sub> został zaproponowany w celu zwiększenia jego właściwości elektrokatalitycznych. CNMs poprawiają transport ładunku i odsłaniają miejsca aktywne MoS<sub>2</sub> poprzez zmniejszenie rozmiarów cząstek.

T4 - Disiarczek molibdenu jest również cennym dodatkiem do olejów silnikowych. Hybrydowe nanostruktury MoS<sub>2</sub>/CNMs poprawiają właściwości smarne olejów silnikowych dzięki zmniejszonym rozmiarom i synergii dwóch materiałów o doskonałym zachowaniu trybologicznym.

Zakres badań pracy obejmował następujące etapy: przygotowanie i analizę fizykochemiczną MoS<sub>2</sub> otrzymanego na drodze mokrej syntezy chemicznej, określenie wpływu parametrów procesu na otrzymywanie MoS<sub>2</sub> w reaktorach strumieniowych, opracowanie metody przygotowania MoS<sub>2</sub>/CNMs w reaktorze strumieniowym, zbadanie tych materiałów jako potencjalnych katalizatorów reakcji ewolucji wodoru oraz jako dodatków do oleju silnikowego.

Sześć wyżej wymienionych publikacji w uznanych czasopismach o obiegu międzynarodowym, a powstałych w trakcie pracy doktorskiej, zostało odpowiednio wkomponowane w cztery zasadnicze rozdziały od 5 do 8, tworząc logiczną i kompletną całość.

I tak, rozdział pierwszy pracy opisuje wpływ różnych parametrów na syntezę cząstek disiarczku molibdenu. Autorka wzięła pod uwagę czynniki takie jak wpływ temperatury, dodatek związku redukującego, geometrię reaktora i warunki prowadzenia samego procesu, w tym stężenie molibdenu i prędkość przepływu reagentów. Rozdział drugi opisuje nową metodę syntezy hybrydowych nanostruktur opartych na MoS<sub>2</sub> i nanomateriałach węglowych z wykorzystaniem reaktora strumieniowego. Rozdziały trzeci i czwarty dysertacji poświęcone są ich zastosowaniom jako katalizatorów reakcji ewolucji wodoru oraz dodatkom do olejów silnikowych.

Wykazano, iż cząstki disiarczku molibdenu są wytwarzane w wyniku pierwotnej homogenicznej nukleacji, zaś nanostruktury hybrydowe w procesie nukleacji heterogenicznej, podczas której nanocząstki MoS<sub>2</sub> wytrącają się na powierzchni nanomateriałów węglowych. Dodatek substancji obcych do roztworu przesyconego zmniejsza więc energię nukleacji, zatem nukleacja heterogeniczna zachodzi jako pierwsza. Dowiedziono też, iż mokra synteza chemiczna może być prowadzona nie tylko w powszechnie stosowanych reaktorach zbiornikowych, ale także w reaktorach strumieniowych, nie wymaga specjalnej aparatury ani warunków procesowych, co czyni ją bardzo atrakcyjną dla przemysłu. Reaktor strumieniowy typu S został uznany za bardziej odpowiedni do wytrącania MoS<sub>2</sub>, zapewniając lepsze warunki mieszania niż reaktor strumieniowy o geometrii T. Duża intensywność mieszania związana jest z powstawaniem obszaru o dużej szybkości rozpraszania energii w strefie kontaktu



strumieni wlotowych, co pozwoliło uzyskać materiały o pożądanym i powtarzalnym właściwościach w relatywnie tani, ciągły i kontrolowany sposób.

Otrzymane w tej części pracy wyniki potwierdzają dwie pierwsze (T1 i T2) przyjęte tezy pracy doktorskiej. Dodatkowo, są one szczegółowo opisane w trzech indeksowanych publikacjach (P1, P2 i P3) załączonych do rozprawy.

Disiarczek molibdenu jest obiecującym katalizatorem reakcji ewolucji wodoru. Z tego względu Doktorantka przeanalizowała aktywność katalityczną dla reakcji ewolucji wodoru badając m.in. wpływ nośników węglowych (tlenku grafenu GO, zredukowanego tlenku grafenu rGO oraz nanorurek węglowych CNTs) dla różnych stosunków wagowych  $\text{MoS}_2$ :CNTs (odpowiednio 5:1, 30:1, 50:1) i w dwóch temperaturach wygrzewania (550 i 850 °C). Dodatek nanomateriałów węglowych poprawia właściwości katalityczne  $\text{MoS}_2$  poprzez usprawnianie transportu ładunków, zmniejszenie rozmiaru cząstek oraz odsłonięcie centrów aktywnych. Na przykład, dodatek tlenku grafenu (GO) do syntezy pozwolił na uzyskanie dobrze zdyspergowanych nanocząstek  $\text{MoS}_2$  na płatkach węglowych. Wykazano, że w zależności od temperatury wygrzewania można kontrolować stopień krystaliczności  $\text{MoS}_2$  i już wygrzewanie przez jedną godzinę w temperaturze 850 °C jest wystarczające do uzyskania wysokiej jakości krystalicznego produktu. Udowodniono jednocześnie, iż amorficzny  $\text{MoS}_2$ , a wygrzewany w temperaturze 550 °C, cechują lepsze właściwości katalityczne niż jego forma krystaliczna. Najlepsze wyniki uzyskano dla hybrydowych nanostruktur opartych na tlenku grafenu i nanorurkach węglowych. Udowodniono, iż maksymalna gęstość prądu uzyskana przy potencjale 0,2 V dla najlepszej próbki hybrydowej była aż 16-krotnie większa w porównaniu z czystym disiarczkiem molibdenu dostępnym komercyjnie (materiał odniesienia z Sigma-Aldrich o średnicy cząstek  $<2 \mu\text{m}$ , 98%).

Powyższe rezultaty potwierdzają słuszność tezy T3 pracy doktorskiej, a dodatkowo są szczegółowo opisane w publikacji P4.

Ponieważ disiarczek molibdenu jest powszechnie stosowany jako środek smarny, dlatego też Doktorantka zdecydowała się sprawdzić wpływ hybrydowych nanostruktur opartych na disiarczku molibdenu i nanomateriałach węglowych na właściwości smarne oleju silnikowego. W tym celu przeprowadzono badania wielkości rozkładu cząstek stałych w spalinach silnika które wykazały, że zastosowanie oleju z dodatkiem  $\text{MoS}_2$ /CNMs pozwala na zmniejszenie całkowitej objętości cząstek stałych w spalinach odpowiednio o 91% i 49% w warunkach biegu jałowego i z obciążeniem w porównaniu do pracy z olejem bazowym. Wykazano, iż zastosowanie nanomateriałów węglowych jako nośnika dla wzrostu  $\text{MoS}_2$  poprawia właściwości smarne oleju silnikowego. Otrzymane tą drogą wyniki potwierdziły zatem tezę czwartą T4 rozprawy doktorskiej, jak również znalazły odzwierciedlenie w kolejnych publikacjach Autorki (P5 i P6).

Kilka uwag do Doktorantki z prośbą o ustosunkowanie się:

1. Badając wpływ hybrydowych nanostruktur opartych na disiarczku molibdenu i nanomateriałach węglowych na właściwości smarne oleju silnikowego, czy można określić jaka jest prognozowana/spodziewana żywotność (czas pracy) olejów silnikowych z nanododatkami. Czy jest dłuższa od olejów bez nanododatków? Jeżeli tak to, dlaczego?
2. Jak Doktorantka ocenia perspektywy wykorzystania materiałów węglowych, np. grafenu czy nanorurek węglowych w innowacyjnych technologiach?
3. Szacowano, iż możliwości magazynowania wodoru w nanorurkach węglowych są znaczne, sięgające nawet do 20 wt.% H<sub>2</sub>. Zakłada się, że naukowcy podali zdolności magazynowe będące wynikiem niewłaściwej interpretacji i błędów eksperymentalnych. Czy Doktorantka mogłaby się odnieść do powyższego i skomentować, podając odpowiednie i aktualne źródła literaturowe?
4. Doktorantka nawiązuje do swoich prac badawczych związanych z wykorzystaniem wodoru w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych – publikacja 94: *Jałowiecka, M., Bojarska, Z., Małolepszy, A. & Makowski, Ł. Mass transport enhancement in direct formic acid fuel cell with a novel channel design. Chemical Engineering Journal, 451 (2023)*. W jaki sposób konstrukcja kanałów wpływa na zwiększenie transportu masy w ogniwie paliwowym (tu ogniwo z kwasem mrówkowym, Direct Formic Acid Fuel Cell)?

## Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Zuzanny Bojarskiej napisana jest dobrym językiem, z dużą dbałością o szatę graficzną i edycję tekstu. W połączeniu z aktualnością tematyki daje to pracę, która posiada wszelkie wymagane atrybuty rozprawy doktorskiej. Na uznanie zasługuje płynne posługiwanie się terminologią naukową, co świadczy o ugruntowanej wiedzy z tej dziedziny, jak również językiem angielskim, który przecież nie jest macierzystym językiem Autorki. Opis otrzymanych wyników jest poparty obszernymi danymi literaturowymi, co świadczy o bardzo dojrzałym naukowym podejściu Doktorantki do interpretacji wyników badań.

W związku z powyższym, na podstawie art. 192 ust. 2 i 3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574, z późn. zm.), bez zastrzeżeń wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Zuzanny Bojarskiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Zgłaszam jednocześnie wniosek o wyróżnienie niniejszej dysertacji doktorskiej. Praca doktorska Pani mgr inż. Zuzanny Bojarskiej wnosi istotny wkład w rozwój dyscypliny naukowej jaką jest *Inżynieria Chemiczna*. Kluczowe wyniki pracy zostały opublikowane w sześciu

indeksowanych czasopismach, ponadto Autorka złożyła dwa zgłoszenia patentowe, zaś ostatnio zespół, w którym Doktorantka była głównym wykonawcą otrzymał prestiżowe wyróżnienie – Pierwszą nagrodę dla Politechniki Warszawskiej w Konkursie 3W - Lider Świata w kategorii NAUKA 2022 za badania dotyczące wodoru.

*Dresden, 16.02.2023*

Agata Godula-Jopek

*Agata Godula-Jopek*