



Białystok, 2023-03-03

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Zuzanny Bojarskiej
„Production and characterization methods of hybrid nanostructures
based on molybdenum disulfide and carbon nanomaterials
for catalytic and lubricating applications”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska „Production and characterization methods of hybrid nanostructures based on molybdenum disulfide and carbon nanomaterials for catalytic and lubricating applications” autorstwa mgr inż. Zuzanny Bojarskiej została wykonana w Zakładzie Intensyfikacji Procesów Przemysłowych Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Łukasza Makowskiego, prof. uczelni i dr inż. Marty Mazurkiewicz-Pawlickiej jako promotora pomocniczego. W pracy została podjęta próba opracowania nowej metody syntezy hybrydowych nanostruktur na bazie disiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych (MoS₂/CNMs). Przedmiot rozprawy dotyczy zagadnień aktualnych i posiadających wysoki potencjał aplikacyjny, co zostało potwierdzone przyznaniem I nagrody w Konkursie 3W – Światowy Lider 3W w kategorii NAUKA 2022. Ponadto badania przedstawione w rozprawie doktorskiej wpisują się w plan Unii Europejskiej osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 r. wraz z pośrednim celem redukcji emisji o 55% do 2030 roku.

Rozprawa doktorska mgr Zuzanny Bojarskiej ma formę spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych. Przedmiotem mojej oceny, w myśl wymagań Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. 2017 poz. 1789, z późn. zm.) oraz Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018 poz. 261), jest oryginalność rozwiązanego problemu naukowego, ogólna wiedza teoretyczna Kandydatki w dyscyplinie inżynieria chemiczna, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Rozprawę doktorską stanowi 6 prac naukowych oraz 102-stronicowy opis w języku angielskim, który został podzielony na trzy części: przegląd literatury (rozdziały 1–4), wyniki i dyskusję (rozdziały 5 – 8) oraz wnioski (rozdział 9). W części pierwszej Doktorantka opisała

właściwości i metody otrzymywania dwusiarczku molibdenu, wskazała przewagę nanostruktur hybrydowych MoS₂/CNM nad czystym MoS₂, omówiła podstawy katalizy reakcji wydzielania wodoru oraz właściwości katalityczne MoS₂. W ostatniej części przeglądu literatury przedstawiła również podstawy tribologiczne i reologiczne oraz właściwości smarne MoS₂. W części drugiej zostały zestawione publikacje powstałe w trakcie pracy naukowej Doktorantki. Część ta została podzielona na cztery podrozdziały: pierwsza została poświęcona wpływowi różnych parametrów na syntezę cząstek dwusiarczku molibdenu, w drugiej opisana została nowatorska metoda syntezy nanostruktur hybrydowych na bazie MoS₂ i nanomateriałów węglowych, trzeci i czwarty podrozdział poświęcony został zastosowaniom otrzymanych struktur, czyli katalizatorom reakcji wydzielania wodoru oraz dodatkom do olejów silnikowych. W części trzeciej zostały przedstawione wyniki badań i wnioski. W tej części zawarte zostały również odpowiedzi na problemy badawcze sformułowane w tezach badawczych. W przedstawionej do oceny rozprawie doktorskiej zawarte zostały również: streszczenia (w języku polskim i angielskim), spis publikacji (94 pozycje), opis wkładu Autorki w poszczególne publikacje będące podstawą rozprawy doktorskiej, lista pozostałych publikacji i zgłoszeń patentowych, lista projektów, w których Doktorantka uczestniczyła, uzyskane nagrody, spis wystąpień konferencyjnych, wzory, skróty i lista symboli oraz spis rysunków i tabel i bibliografia. Integralną częścią dysertacji są kopie publikacji (78 stron), a ostatnie 10 stron to oświadczenia współautorów o ich wkładzie w powstawanie publikacji.

Wyniki badań zaprezentowane w niniejszej rozprawie zostały opublikowane w specjalistycznych, międzynarodowych czasopismach o wysokich wskaźnikach cytowań: Journal of Solid State Chemistry (IF=3.656), Applied Sciences (IF=2.838), Nanomaterials (IF=5.719), Journal of Environmental Chemical Engineering (IF=7.968), Tribology International (IF=5.62).

Z oświadczeń współautorów wynika, iż wkład Pani mgr inż. Zuzanny Bojarskiej w powstaniu 6 prac polegał głównie na współudziale w opracowaniu koncepcji prac, wykonaniu stosowanych eksperymentów, pomocy w opracowaniu, omówieniu otrzymanych wyników i redakcji pracy. W przypadku dwóch prac Doktorantka jest drugim autorem, w kolejnych czterech pierwszym. W mojej opinii wkład Doktorantki w powstawanie publikacji jest wystarczający i nie budzi zastrzeżeń.

W związku ze zmieniającymi się warunkami klimatycznymi, Unia Europejska (UE) podjęła walkę z emisją gazów cieplarnianych (GHG). UE ma ambitny plan osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 roku. W związku z tym, aby osiągnąć powyższe cele, konieczna jest redukcja emisji gazów cieplarnianych. W tym celu inwestuje się w odnawialne źródła energii (OZE) lub inne czyste, niskoemisyjne technologie. Wśród technologii OZE wyróżniono wodór jako paliwo przyszłości. Jednak wysoki koszt lub/i niewystarczająca wydajność wspomnianych technologii ograniczają użyteczność zielonego wodoru. Wychodząc

naprzeciw wymaganiom rynku poszukuje się nowych, tanich i dostępnych katalizatorów do produkcji wodoru. W tym przypadku dwusiarczek molibdenu (MoS_2) jest obiecującą opcją. Ponadto, nanocząstki MoS_2 uznano za godną uwagi alternatywę dla szeroko stosowanej, ale drogiej platyny. Wykorzystanie katalizatora na bazie MoS_2 do reakcji wydzielania wodoru w rozszczepianiu wody może być sposobem na obniżenie kosztów produkcji zielonego wodoru. Dodatkowo należy skupić się również na problemach transportowych, z których jednym jest ograniczenie emisji spalin z silników. Obecnie specjaliści proponują wykorzystanie pojazdów elektrycznych i hybrydowych. Jednak ich ceny uniemożliwiają szybką wymianę na samochody z silnikami spalinowymi. Rozwiązaniem powyższego problemu mogą być dodatki do paliw i olejów, które wydłużają żywotność silnika i ograniczają negatywny wpływ na środowisko. MoS_2 również znalazł swoje zastosowanie do tych celów. Ze względu na swoją warstwową budowę, często porównywaną do grafitu, MoS_2 uważany jest za doskonały środek smarny. Dodatek MoS_2 do oleju silnikowego znacznie poprawia jego właściwości tribologiczne i reologiczne, poprawiając tym samym warunki spalania silnika i zmniejszając emisję do środowiska. Z pewnością MoS_2 jest materiałem o unikalnych właściwościach, z potencjałem do zastosowania w wielu dziedzinach, nie tylko do produkcji wodoru i dodatków smarnych. Jednak przeszkodą do pokonania jest to, że MoS_2 zmienia swoje właściwości wraz z rozmiarem cząstek. W obu zastosowaniach lepsze wyniki uzyskuje się dla nanocząstek. Istnieje wiele metod zmniejszania rozmiaru MoS_2 . Ciekawym podejściem, opisanym i zbadanym przez Doktorantkę, jest dodawanie nanomateriałów węglowych (CNM) podczas syntezy dwusiarczku molibdenu tworząc hybrydowe nanostruktury – MoS_2/CNM . Dodanie nanomateriałów węglowych podczas wytrącania MoS_2 skutkuje zmniejszeniem rozmiaru cząstek, zwiększeniem powierzchni i ma wiele innych zalet, które szczegółowo zostały opisane przez Doktorantkę.

Mgr inż. Zuzanna Bojarska przeprowadziła szereg badań, których celem było opracowanie nowych nanostruktur hybrydowych na bazie dwusiarczku molibdenu i nanomateriałów węglowych (MoS_2/CNM) oraz metody ich wytwarzania w celu wykorzystania ich jako katalizatorów reakcji wydzielania wodoru oraz nanododatków do olejów silnikowych. Zakres badań obejmował: otrzymywanie i analizę fizykochemiczną MoS_2 otrzymanego w drodze mokrej syntezy chemicznej, określenie wpływu parametrów procesu na przygotowanie MoS_2 w reaktorach strumieniowych, metody otrzymywania MoS_2/CNM , a następnie zbadanie tych materiałów jako potencjalnego katalizatora reakcji wydzielania wodoru oraz jako dodatków do olejów silnikowych. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, iż maksymalna gęstość prądu uzyskiwana przy potencjale 0.2 V vs. RHE dla najlepszej próbki hybrydowej wynosi 16 razy więcej niż w przypadku czystego disiarczku molibdenu. Ponadto badania rozkładu rozmiarów cząstek stałych w spalinach silnika wykazały, że użycie oleju z dodatkiem

MoS₂/CNMs pozwoliły na zmniejszenie całkowitej objętości cząstek stałych w spalinach o 91% i 49% w warunkach biegu jałowego i z obciążeniem w stosunku do pracy z olejem bazowym.

Cele rozprawy zostały zrealizowane, a opis rozprawy przedstawiony przez Doktorantkę, pomimo drobnych usterek językowych, napisany jest interesująco i obszernie, a tabele i rysunki są bardzo przejrzyste i czytelne. Mgr inż. Zuzanna Bojarska wykazała się zdolnością opracowania własnych metod rozwiązania postawionego problemu i krytycznej oceny faktów, interpretacji wyników badań oraz formułowania wniosków. Rodzaj zastosowanych w badaniach nowoczesnych rozwiązań i metodyki pomiarowej świadczy o bardzo dobrych podstawach naukowych, wszechstronności i nowoczesnym podejściu doktorantki do postawionego problemu naukowego. Nie sposób nie zauważyć, że wyniki badań Doktorantki były poddane szczegółowej ocenie przez recenzentów wybranych przez edytorów poszczególnych czasopism. Tak więc włączony do rozprawy dorobek naukowy mgr inż. Zuzanny Bojarskiej został już oceniony przez wielu ekspertów.

Obowiązkiem recenzenta jest wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, oraz przede wszystkim ocena merytoryczna, która ma wskazać pewne niejasności czy sugestie. Ze względu na fakt, iż praca została przygotowana starannie do pracy mam niewiele uwag i pytań, które stawiam w celu doprecyzowania pewnych fragmentów:

1. Streszczenie w języku polskim wg. mnie drobne błędy w sformułowaniach wynikają prawdopodobnie z bezpośredniego tłumaczenia z języka angielskiego, np. *lubrykant*, powinno być raczej *smar* albo *substancja smarowa*.
2. Czytając rozprawę nasuwa się pytanie, czy zdaniem Doktorantki inne nanocząstki stałe, jak np. heksagonalny azotek boru (h-BN) czy disiarczek wolframu (WS₂) mogłyby znaleźć zastosowanie w tworzeniu hybrydowych struktur z dodatkiem nanomateriałów węglowych (CNM) i potencjalnego zastosowania w celu poprawy właściwości smarnych olejów silnikowych.
3. Jednym z istotnych parametrów mieszanin olejowych z nanocząstkami jest ich podatność na sedymentację. Czy prowadzono badania z dodatkami mającymi przeciwdziałać temu zjawisku i jak one wpływają na właściwości reologiczne i trybologiczne badanych mieszanin?

Na koniec należy podkreślić iż, mgr inż. Zuzanna Bojarska jest współautorką 6 artykułów naukowych opublikowanych w międzynarodowych czasopismach o wysokich wskaźnikach cytowań, wyniki swoich badań zaprezentowała łącznie na 16 konferencjach krajowych i międzynarodowych, zarówno w postaci komunikatów ustnych, jak i posterów. Pani mgr inż. Zuzanna Bojarska złożyła dwa zgłoszenia patentowe, uczestniczyła w realizacji kilku projektów m.in. NCN i NCBR. Badania mgr inż. Zuzanny Bojarskiej zostały docenione i stały się podstawą do przyznania Politechnice Warszawskiej I nagrody w Konkursie 3W – Światowy Lider 3W w kategorii NAUKA 2022.

Ponadto Doktorantka otrzymała kilka nagród:

- II nagrodę za najlepszą prezentację młodego naukowca podczas Europejskiego Kongresu Powłok Technicznych w lipcu 2022 r. w Krakowie.

- Nagrodę Zespołową I stopnia Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w latach 2019-2020.

oraz Nagrody Dziekana za osiągnięcia naukowe w latach 2019/2020 i 2020/2021.

Recenzowana rozprawa reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy, zawiera elementy nowości naukowej. Doktorantka uzyskała szereg ciekawych rezultatów, a przedstawione publikacje są na bardzo wysokim poziomie naukowym.

Reasumując, rozprawa ta w pełni spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi, stawiane rozprawom doktorskim. 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.), wnioskuję o dopuszczenie mgr Zuzanny Bojarskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom recenzowanej rozprawy doktorskiej oraz wszystkie jej walory wymienione w recenzji wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej. Autorka opublikowała wyniki swoich badań w 6 indeksowanych czasopismach, złożyła 2 zgłoszenia patentowe, otrzymała z zespołem za swoją pracę naukową, prestiżowe wyróżnienie – Pierwszą nagrodę dla Politechniki Warszawskiej w Konkursie 3W - Lider Świata w kategorii NAUKA 2022, a artykuł pt. "Molybdenum disulfide-based hybrid materials as new types of oil additives with enhanced tribological and rheological properties" opublikowany w Tribology International otrzymał nagrodę Best Paper za rok 2021 na Politechnice Warszawskiej.



dr hab. Aneta D. Petelska, prof. UWB