



Poznań, 08.12.2023 r.

dr hab. Radosław Mrówczyński, prof. UAM
Wydział Chemii UAM
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań
www.antlab.amu.edu.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Zuzanny Wolańczyk** pt.: "Od zużytych katalizatorów samochodowych do aktywnych cząstek platynowców (PGM)", napisanej pod kierunkiem dr hab. inż. Magdaleny Regel-Rosockiej, prof. PP oraz dr inż. Marty Rzelewskiej-Piekut.

PODSTAWA: Uchwała Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej z dnia 17.10.2023 r. RD-20/2/2023 oraz pismo Pani Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek

PODSTAWA PRAWNA: zgodność z elementami art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce

1. TEMATYKA PRACY

W ostatnich latach obserwujemy wzrost popytu na metale z grupy platynowców, takich jak: Ru, Rh, Pd oraz Os, Ir i Pt. Wymienione platynowce znalazły zastosowanie w syntezie organicznej i katalizie, elektrochemii oraz są niezbędnymi pierwiastkami wykorzystywanymi do wytwarzania nowoczesnej elektroniki, ogniw paliwowych, kondensatorów czy wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. Ich stosunkowo nieduże globalne zasoby przekładają się także na ich wysoką cenę, co czyni je ważnymi instrumentami finansowymi. Platynowce, a w szczególności Pd i Pt, są kluczowymi elementami katalizatorów samochodowych, które odpowiadają za zmniejszenie zanieczyszczenia powietrza w wyniku redukcji NO_x oraz utleniania CO i węglowodorów. Choć szacuje się, że



przy obecnym popycie zasoby platynowców powinny wystarczyć jeszcze na około 100-200 lat, to ciągle poszukiwane są nowe i tańsze metody pozyskiwania pierwiastków należących do platynowców. Główne ich złoża znajdują się poza Europą. Obecnie do największych eksporterów platynowców należą Republika Południowej Afryki, Stany Zjednoczone, Kanada i Rosja. Dlatego coraz większą uwagę przywiązuje się do odzyskiwania platynowców z odpadów (recycling). Może się okazać, że taki trend będzie się umacniał w kontekście potencjalnych zagrożeń związanych z zerwaniem łańcuchów dostaw, co pokazała pandemia koronawirusa czy wojna, która ma miejsce w Ukrainie. W swojej pracy Doktorantka podjęła tematykę badawczą wpisującą się w obszar tak zwanego górnictwa miejskiego (ang. Urban mining). Choć jest to obszar głównie związany z odzyskiwaniem ważnych, z punktu widzenia gospodarki, metali takich jak Cu, Ag ze zużytych sprzętów elektronicznych (e-odpady), to próby odzyskiwania platynowców z wykorzystanych katalizatorów samochodowych wpisują się bardzo dobrze w szerszy kontekst górnictwa miejskiego. Główna idea takiego działania ma na celu obniżenie kosztów pozyskiwania istotnych metali przemysłowych oraz ochronę środowiska poprzez zagospodarowanie różnego typu odpadów miejskich. W związku z powyższym stwierdzam, że tematyka badawcza Doktorantki przedstawiona w jej dysertacji jest aktualna i wpisuje się w trendy nowoczesnych badań w zakresie technologii chemicznej.

2. OCENA MERYTORYCZNA

Recenzowana praca przygotowana jest w formie klasycznej rozprawy doktorskiej. Zbudowana jest z pięciu zasadniczych części obejmujących wstęp do pracy, opis teoretyczny niezbędny do zagłębienia się w tematykę związaną z odzyskiwaniem platynowców z katalizatorów samochodowych, cel pracy i metodykę badań oraz opis strącania nanocząstek platynowców pozyskanych z katalizatorów. Ponadto Autorka zawarła podsumowanie i wnioski płynące z jej badań, informację o analizie statycznej, opis dorobku naukowego i streszczenie pracy w języku angielskim. Ostatnią częścią pracy jest obszerna bibliografia, na którą składa się blisko 250 pozycji. Cytowane źródła są dobrze dobrane tematycznie i w większości bazują na doniesieniach z lat 2017-2023 z międzynarodowych czasopism o uznanej renomie.



W części dotyczącej literatury przedmiotu pani mgr inż. Zuzanna Wolańczyk przedstawiła bardzo klarownie najważniejsze informacje o platynowcach, ich zasobach, znaczeniu gospodarczym, a także dotychczas stosowanych metodach odzyskiwania ich z katalizatorów samochodowych.

W dalszej części Doktorantka omawia podstawowe zagadania związane z ekstrakcją i reekstrakcją metali z fazy wodnej do organicznej i z organicznej do wodnej. Przedstawiła także najczęściej stosowane związki z grup czwartorzędowych soli amoniowych, amin, hydroksymów i fosfoniowych cieczy jonowych wykorzystywanych jako ekstrahenty PGM z roztworów ługujących.

Ostatnią częścią wprowadzenia teoretycznego jest przedstawianie konceptu nanocząstek i metod otrzymywania nanomateriałów na bazie platynowców. W mojej ocenie cały wstęp teoretyczny pracy napisany jest bardzo dobrze, starannie i nie zawiera większych błędów. Jest on także na tyle rozbudowany, że pozwala czytelnikowi zaznajomić się z problem odzyskiwania PGM z katalizatorów samochodowych oraz poznać główne założenia metod mających na celu ich odzyskiwanie. Styl tej części jest spójny, a tekst czyta się z przyjemnością. Niewątpliwe zebranie ważnych danych w tabelach poprawia odbiór tekstu i umożliwia swobodne śledzenie toku myślowego Autorki i znakomicie uzupełnia treści wprowadzenia teoretycznego.

W II części dysertacji Doktorantka przedstawiła główny cel swojej pracy, jakim było wykorzystanie odzyskanych platynowców (głównie Pt i Pd) z roztworów rzeczywistych, pochodzących z ługowania zużytych katalizatorów samochodowych do syntezy nanocząstek i wykorzystanie ich w modelowych reakcjach katalitycznych. Cele pracy uważam za jasno i precyzyjnie sformułowane oraz odpowiednio dobrane do omawianego zagadnienia. Do szczegółowych celów pracy pani mgr inż. Zuzanna Wolańczyk zaliczyła dobór odpowiednich warunków ługowania PGM z katalizatorów, określenie czynników wpływających na ługowanie PGM, sprawdzenie możliwości wykorzystania ekstrahentów na bazie pirydyny oraz zbadanie parametrów procesu strącania mających wpływ na strukturę, morfologię i aktywność katalityczną nanocząstek. Jedną z przedstawionych w tym rozdziale hipotez zakłada, że



kwasy karboksylowe mogą zostać użyte do wstępnej obróbki katalizatorów, aby usunąć z nich metale nieszlachetne, stanowiące zanieczyszczenia w drugim etapie ługowania.

Tutaj pojawia się pytanie o hipotezę, ponieważ problem zanieczyszczeniami metalami nieszlachetnymi nie został zasygnalizowany wcześniej jako wada procesu ługowania. W mojej ocenie warto to omówić podczas obrony pracy doktorskiej.

Część metodyczna rozprawy zawiera spis odczynników oraz szczegółowy opis pozwalający na odtworzenie procedur eksperymentalnych wykorzystanych w pracy oraz spis technik analitycznych zastosowanych do oznaczenia zawartości metali na różnych etapach obróbki katalizatorów i scharakteryzowania nanocząstek. Do głównych metod badawczych Doktorantki należały AAS, SEM, AFM, TEM, UV-Vis, MP-AES.

W swoich eksperymentach Autorka pracy wykorzystwała dwa typy katalizatorów, mianowicie Pt-Rh oraz Pt-Pd-Rh. Uważam, że było to bardzo dobre podejście, ponieważ pozwoliło nie tylko zbadać zawartość platynowców w tych dwóch typach katalizatorów, ale także zobaczyć wpływ stosowanych procedur na odzysk platynowców w zależności od typu katalizatora.

W pierwszym kroku Doktorantka szczegółowo sprawdziła, które kwasy karboksylowe nadają się do wstępnego ługowania metali nieszlachetnych, które to mogą zaburzać odzyskiwanie platynowców. W tym celu wykorzystwała kwas mrówkowy, mlekowy, szczawiowy i kwas cytrynowy. Zdolności ługowania metali, takich jak Fe, Zn, Mg oraz Pb, okazały się silnie skorelowane z wartościami pKa kwasu użytego do wstępnego ługowania. Pani mgr inż. Zuzanna Wolańczyk zbadała także wpływ temperatury reakcji, czasu trwania ługowania oraz stężenia czynnika ługującego na prowadzony proces. Były to prace ważne i potrzebne z punktu widzenia przyszłego technologicznego zastawiania tego procesu, a biorąc dodatkowo pod uwagę inne badane parametry wpływające na ten proces, jak dodatek chemiczny do reakcji ługowania i typ katalizatora, otrzymała niezwykle szczegółowe dane na temat efektywności prowadzonego ługowania.

Podczas czytania tej części pracy nasuwa się kilka pytań, na które chciałbym aby Doktorantka odpowiedziała podczas publicznej obrony pracy doktorskiej:



1. W tabeli 20 na stronie 94 Autorka pokazuje stężenie metali wyługowanych z katalizatora Pt-Rh stosując 1N kwasy karboksylowe. Należą do nich Al(III), jony Fe (II oraz III?) Mg(II), Cu(II), Pb(II), a także Ni(II). Jednak na rysunku 21, na którym Doktorantka pokazuje wpływ temperatury na wydajność wstępnego wymywania metali z katalizatorów brakuje danych o jonach Cu i Ni. Dlaczego? Czy pominięto je ze względu na stosunkowo niskie stężenie, czy było to podyktowane innymi motywami? Z kolei na rysunku 26 na stronie 97 pani mgr inż. Zuzanna Wolańczyk pokazując zmianę stężenia jonów metali w czasie uwzględniła Fe, Ni, Zn, Cu i Ni. Widzę tu pewną nieścisłość.
2. Zastanawia mnie, dlaczego w przypadku zastawiania FA, LA i CA jako czynników ługujących w temperaturze 90°C obserwujemy niższą wartość stężenia ługowanych metali, niż w temperaturze 70°C. Skoro w tym procesie odzyskiwane są głównie Al(III), Zn(II) oraz jony Fe, to czy możliwe jest rozdzielnie i odzyskanie tych cennych metali, a w szczególności magnezu?

Kolejna część rozprawy poświęcona jest ługowaniu katalizatorów czystymi kwasami mineralnymi lub ich mieszaninami z dodatkami. Podobnie jak w poprzednim rozdziale, Autorka przedstawiła wyniki optymalizacji tego procesu i poddała je wnikliwej analizie. Doktorantka wykazała, że mieszanina HCl/H₂SO₄/H₂O₂ pozwala na taką samą efektywność ługowania platynowców jak woda królewska, a jest ona bezpieczniejsza w użyciu.

Wyniki jednego z najważniejszych eksperymentów w tej części pracy zostały przedstawione w tabeli numer 30 na stronie 118. Pani mgr inż. Zuzanna Wolańczyk pokazuje, że postawiona na początku hipoteza o wykorzystaniu kwasów karboksylowych jako odczynników ługujących w I etapie oczyszczania katalizatorów była słuszna, a ich wykorzystanie przyczynia się do poprawy ługowania platynowców. Uzyskane dane jasno wykazują, że zastosowanie wstępnej obróbki z kwasem karboksylowym pozwalało na odzyskanie pomiędzy 15 a 30 % więcej Pt(IV), Rh(II) i Pd(II) - w zależności od ługowanego metalu w porównaniu do procesu, w którym katalizatory nie były poddane wstępnej obróbce z organicznym kwasem karboksylowym.

Doktorantka podjęła się przebadania czynników ekstrahujących platynowce z roztworów rzeczywistych oraz określenia warunków ich skutecznej reekstrakcji. Ten



fragment rozprawy jest bardzo obszerny i dobrze zaplanowany, a sformułowane wnioski są poparte uzyskanymi danymi z przeprowadzonych eksperymentów analitycznych.

W ostatniej części pracy Doktorantka przedstawiła wynik badań zmierzających do zoptymalizowania strącania nanocząstek platynowców z roztworów wzorcowych jak i rzeczywistych. Opisuje próby osadzania nanocząstek platynowców na nośnikach w celu zastosowania ich jako katalizatory reakcji redukcji 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu oraz fotokatalitycznej degradacji ibuprofenu. Do określenia morfologii i rozmiarów otrzymywanych nanomateriałów Doktorantka korzystała głównie ze skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wraz z EDS oraz mikroskopii sił atomowych (AFM). Obrazowanie nanocząstek zostało uzupełnione również o badania z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Uważam wybór tych metod za adekwatny. Każda z tych metod ma pewne ograniczenia dlatego tylko dzięki informacjom uzyskanym z tych trzech technik Doktorantka mogła spojrzeć szeroko na zsyntetyzowane nanomateriały i otrzymać pełny zestaw danych na temat ich morfologii i rozmiaru. Tutaj chciałbym zauważyć, że obrazy SEM zamieszczone w pracy nie są najwyższej jakości i trudno na ich podstawie dojść do tych samych wniosków, co Doktorantka. Dlatego proszę, aby Doktorantka omówiła w jaki sposób dokonywała pomiary wielkości nanocząstek ze zdjęć SEM czy TEM. Skład pierwiastkowy nanomateriałów był głównie szacowany na podstawie pomiarów EDS. Bardzo proszę, aby Doktorantka odniosła się do czułości pomiarów EDS i zasadności wnioskowania na ich podstawie o składzie pierwiastkowym i ilościowym nanomateriałów. Czy wcześniej wykorzystywana metoda AAS nie byłaby również przydatna w tym celu? Proszę o doprecyzowanie, co znaczy wydajność strącania i jak była ona obliczana.

Ze szczególnym zaciekawieniem czytałem fragment dysertacji dotyczący zastawiania katalitycznego nanomateriałów osadzonych na nośniku TiO_2 . W tej części zostały opisane wyniki eksperymentów służące otrzymaniu nośnika z różną zawartością nanocząstek platynowców. Następnie materiały scharakteryzowano, stosując techniki wcześniej wykorzystane do oceny morfologii nanocząstek platynowców. Nasuwa się pytanie, w jaki sposób Doktorantka prowadziła eksperymenty, aby zmodyfikować nośnik odpowiednio 1% lub 0,5% nanocząstek platynowców i jak ocenił ich procentową zawartość? W ostatnim



rozdziale swojej pracy Doktorantka opisała reakcje redukcji 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu, stosując zarówno czyste nanomateriały na bazie platynowców, bądź nanocząstki na nośniku TiO_2 . Pani mgr inż. Zuzanna Wolańczyk przeprowadziła szeroki „screening” warunków katalizowanej reakcji, mając na uwadze zarówno typ jak i stężenie katalizatora użytego do reakcji, pH reakcji oraz przanalizowała czas trwania tego procesu. W swojej pracy rozpoczęła także badania nad zastosowaniem zsyntetyzowanych materiałów do rozkładu ibuprofenu. Trudno się nie zgodzić się z konkluzjami Doktorantki w części, w której wskazuje, że „otrzymane katalizatory Pt@TiO_2 i Pd@TiO_2 nie poprawiają w istotny sposób przebiegu degradacji badanego farmaceutyku”. Jednak biorąc pod uwagę, że jest to nowo otwarta ścieżka badawcza, a prace doktorskie są ograniczone czasowo, można zakładać, że poruszane zagadanie będzie kontynuowane w zespole badawczym, w którym Doktorantka realizowała pracę doktorską.

Przedstawione przez Doktorantkę podsumowanie jest treściowe i klarowne, a co najważniejsze - zgodne z obszerną częścią merytoryczną pracy i przedstawionymi w niej wynikami.

Na zakończenie chcę podkreślić stratność edycji recenzowanej pracy, która zawiera raptem kilka, zważonych przeze mnie, błędów, o których celowo nie wspominam, ponieważ nie rzutują one w żaden sposób na jakość i zrozumienie dysertacji.

3. DOROBEK NAUKOWY

Przedstawiony w pracy doktorskiej dorobek naukowy pani mgr inż. Zuzanny Wolańczyk jest naprawdę imponujący. Wyniki prac zostały w przedstawione aż w 7 artykułach w czasopismach o zasięgu międzynarodowym o współczynnikach wpływu (IF) pomiędzy 4.14 aż do 9.13. Swoje prace Doktorantka opublikowała m.in. w Separation and Purification Technology, Environmental Science and Pollution Research. Dodatkowo pani mgr inż. Zuzanna Wolańczyk odbyła jeden staż krajowy oraz zagraniczny w ramach programu Erasmus Praktyki. W czasie swojej pracy doktorskiej wykazała się aktywnością konferencyjną. Była prelegentką podczas 3 konferencji krajowych i jednej międzynarodowej. Ponadto była współautorką 12 doniesień konferencyjnych. Tutaj lekki niedosyt budzi brak



większej ilości konferencji międzynarodowych, na których Doktorantka mogłaby przedstawić swoje osiągnięcia i zainteresować nimi szersze grono osób zajmujących się odzyskiwaniem platynowców oraz górnictwem miejskim. Jednak niewielka aktywność w tym zakresie nie może być czynnikiem umniejszającym dokonaniom Doktorantki i nie zmienia mojej wysokiej oceny dorobku naukowego pani magister.

4. WNIOSKI

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, stwierdzam jednoznacznie, że przygotowana przez panią mgr inż. Zuzannę Wolańczyk rozprawa pt.: „Od zużytych katalizatorów samochodowych do aktywnych cząstek platynowców (PGM)” spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim dlatego kieruję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej wniosek o dopuszczenie Doktorantki do kolejnych etapów postępowania w przewodzie doktorskim, a biorąc pod uwagę dorobek naukowy wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne PP o wyróżnienie recenzowanej przeze mnie pracy.

