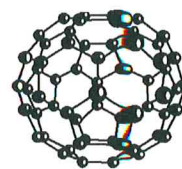


UNIwersYTET KARDYNAŁA STEFANA WYSZYŃSKIEGO W WARSZAWIE



WYDZIAŁ MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZY SZKOŁA NAUK ŚCISŁYCH

Auditorium Maximum, p. 113, ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa, tel./faks: (48 22) 569 96-70

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Karpiński, prof. zwyczajny
Instytut Chemii

Centrum Laboratoryjne Nauk Przyrodniczych
Laboratorium 109, tel. 22-3809624, 22-3809626
ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa
e-mail: z.karpinski@uksw.edu.pl

Warszawa, 28 lipca, 2016

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ pt.

**Badanie mechanizmów stabilizacji nanocząstek rutenu w układach Ru-MO_x/nośnik,
gdzie M – ren lub molibden**

przygotowanej przez mgr inż. Katarzynę Adamską

w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

Praca doktorska p. mgr inż. Katarzyny Adamskiej została wykonana pod kierunkiem p. dr hab. Janiny Okal w Oddziale Chemii Nanomateriałów i Katalizy INTiBS PAN. Rozwijanie tematyki związanej z katalizatorami opartych na metalach, w tym na rutenie, osadzonych na różnych nośnikach, uważam za ważne i aktualne. Wśród metali katalitycznie aktywnych ruten zajmuje specjalne miejsce. Nie wspominając o istotnym zastosowaniu rutenu w katalizie homogenicznej, należy stwierdzić, że metal ten okazał się efektywnym katalizatorem szeregu ważnych reakcji heterogenicznych, takich jak synteza amoniaku (proces Kellog), procesu Fischera-Tropscha czy też selektywnego uwodornienia benzenu do cykloheksenu. Praca ta mieści się w głównym nurcie problematyki badawczej zespołu Pani Profesor Okal, która wraz ze swoimi współpracownikami od wielu lat rozwija badania nad syntezą, charakteryzacją oraz zastosowaniem katalizatorów rutenowych, znacząco przyczyniając się do poznania tych ważnych układów katalitycznych. Rozwijanie tej tematyki w kierunku modyfikacji katalizatorów opartych na rutenie jest logiczną konsekwencją przeprowadzonych wcześniej badań.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza, charakteryzacja fizykochemiczna oraz zbadanie właściwości katalitycznych układów nośnikowych zawierających ruten, modyfikowanych przez wprowadzenie kontrolowanych ilości renu i molibdenu. Modyfikacje te generalnie przyczyniły się do poprawy mikrostruktury, odporności na spiekanie oraz właściwości katalitycznych materiałów opartych na rutenie.

Poszczególne rozdziały rozprawy: wstęp z celem badań, część literaturowa, część doświadczalna, wyniki badań wraz z dyskusją, wnioski oraz wykaz wykorzystanej literatury (182 pozycje) nadają doktoratowi formę klasyczną. W części literaturowej można wyróżnić trzy wątki. Pierwszy wątek dotyczy dotychczasowych informacji na temat syntezy i właściwości fizykochemicznych, w tym szczególnie katalitycznych, materiałów katalitycznych opartych na rutenie, mono- i bimetalicznych z dodatkiem renu i molibdenu. Główna uwaga była zwrócona na problemy związane z uzyskaniem jednorodności składu, wysokiej dyspersji metalu oraz jej utrzymania w różnych warunkach traktowania. Kolejnym omówionym zagadnieniem było katalityczne utlenianie lotnych związków organicznych, reakcji ważnej z punktu widzenia ochrony środowiska – reakcji, którą Doktorantka zastosowała do testowania zsyntezowanych przez siebie katalizatorów. Trzecim wątkiem, który Autorka omówiła zbiorczo były zagadnienia związane z preparatyką katalizatorów typu metal/nośnik, w tym też z wpływem rodzaju prekursora, nośnika oraz sposobu osadzania metalu, wszystko z troską o uzyskanie stabilnych, jednorodnych fazowo i pod względem wielkości nanocząstek metalu. Reasumując, przegląd literaturowy w rozprawie mgr inż. Katarzyny Adamskiej został zrobiony bardzo starannie, jest ciekawy pod względem erudycyjnym, a z drugiej strony nie jest „przegadany”, zawierając jedynie najistotniejsze dla rozprawy elementy, wykorzystane zresztą później w dyskusji wyników.

Część eksperymentalna rozprawy nie budzi zastrzeżeń recenzenta. Syntezę dużej liczby katalizatorów mono- i bimetalicznych zawierających Ru, Re i Mo osadzonych na Al_2O_3 i SiO_2 , Doktorantka przeprowadziła bardzo starannie, zmieniając metody syntezy (impregnacja i koimpregnacja, technika koloidalna z użyciem mikrofal) oraz warunki obróbki i stosunek molowy składników. Obiekty te poddała bardzo szeroko zakrojonej charakteryzacji za pomocą szeregu metod fizycznych oraz sond chemicznych (chemisorpcja, reakcja katalityczna). Strukturę i skład katalizatorów Autorka określiła za pomocą ICP, adsorpcji-desorpcji azotu, XRD, TEM, HRTEM, SAED, EDS, XPS, UV-vis, TPR oraz stosując chemisorpcję H_2 i O_2 w różnych temperaturach. Właściwości katalityczne przygotowanych materiałów zostały przez Doktorantkę zmierzone w reakcji całkowitego utleniania propanu w reżimie kinetycznym pomiaru. Stabilność fazy aktywnej określono poprzez pomiar zmian

strukturalnych układów po wygrzewaniu w atmosferze utleniającej bądź redukującej w różnych temperaturach. Metodą, która mogła być dodatkowo zastosowana to badanie kwasowości badanych materiałów, zwłaszcza, że zmian tej właściwości (może niewielkich) można oczekiwać w sytuacji uzyskania tlenkowych form wprowadzanych modyfikatorów, w szczególności molibdenu.

Za najważniejsze wyniki rozprawy doktorskiej p. mgr inż. Katarzyny Adamskiej uważam:

- Wykazanie, że dodatek Re bądź Mo zwiększa dyspersję rutenu w bimetalicznych katalizatorach Ru-Re i Ru-Mo oraz że dyspersja metalu rośnie wraz z ilością dodanego modyfikatora. Ale wprowadzenie nadmiernej ilości atomów renu do katalizatora (ponad 9 % wag.) powoduje, że pewna część renu już nie pozostaje w bliskim kontakcie z rutenem. Natomiast w przypadku katalizatorów Ru-Mo analiza wskazuje na blokowanie rutenu przez centra MoO_x powodując, że chemisorpcja nie odzwierciedla stopnia dyspersji nanocząstek rutenu.
- Ważnym wynikiem pracy jest wykazanie, że oddziaływanie pomiędzy Ru i Re oraz fazą aktywną a tlenkiem glinu w bimetalicznych układach wpływa na odporność rutenu na spiekanie w trakcie wysokotemperaturowej redukcji. Podobnie, w środowisku utleniającym aglomeracja składnika rutenowego jest również spowolniona dzięki wprowadzeniu do układu renu lub molibdenu.
- Zastosowanie metody koloidalnej do syntezy układów Ru-Re, co pozwoliło uzyskać homogeniczne, wysoko zdyspergowane nanocząstki o wąskim zakresie rozmiarów wielkości, które zostały równomierne osadzone na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i SiO_2 . Otrzymane nanocząstki RuRe okazały się stabilne, nie ulegały aglomeracji w atmosferze wodoru w temperaturze 400°C . Osadzenie nanocząstek metalu na krzemionce nie zapewniało tak wysokiej dyspersji ani odporności na spiekanie jak w przypadku użycia tlenku glinu.
- Wykrycie efektu synergetycznego dla reakcji utleniania propanu. Bimetaliczne katalizatory Ru-Re/ Al_2O_3 o stosunku atomowym Ru:Re = 9:1 lub 3:1 okazały się aktywniejsze i bardziej stabilne od układu monometalicznego Ru/ Al_2O_3 , mimo iż katalizator Re/ Al_2O_3 wykazywał znikomo niską aktywność katalityczną w tej ekologicznie ważnej reakcji. Ale nadmierna ilość renu w katalizatorze okazała się niekorzystna z powodu blokowania miejsc aktywnych na Ru przez utlenione

kompleksy ReO_x . Podobny efekt Doktorantka stwierdziła w przypadku dotowania rutenu molibdenem.

Wnioski z pracy przedstawione w podsumowaniu rozprawy są dobrze uzasadnione.

Należy pochwalić doktorantkę za eleganckie przedstawienie rysunków i tabel. Bardzo dobrym posunięciem było systematyczne posumowywanie każdego podrozdziału. Rozprawa doktorska p. mgr inż. Adamskiej została napisana bardzo poprawnym językiem. Z obowiązku recenzenta muszę jednak wytknąć drobne niedociągnięcia i elementy polemiczne:

- Na str. 20 Autorka pisze, że ruten jest bardzo dobrym katalizatorem w reakcjach ważnych dla przemysłu, takich jak synteza amoniaku [10], uwodornienie benzenu do cykloheksanu [11]....” Wiadomo jednak, że ruten stosowany jako katalizator selektywnego uwodornienia benzenu do cykloheksenu (nie cykloheksanu). Błąd ten można byłoby darować jako przeoczenie lub chochlik stosowanego edytora tekstu, ale ponownie pojawia się on na str. 23, gdzie Doktorantka pisze, że „uwodornienie benzenu w wodnym roztworze przebiega z dużą wydajnością na katalizatorach $3,8\%\text{Ru}-1,2\%\text{CoB}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [37]. Dodatek boru oraz kobaltu prowadzi do zwiększonej dyspersji rutenu oraz faworyzuje desorpcję cykloheksanu z powierzchni katalizatora, co pozwoliło uzyskać lepszą selektywność w porównaniu do monometalicznego układu $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.” Znowu chodzi o selektywność w kierunku cykloheksenu, a nie cykloheksanu.
- Trzeba nadmienić, że sposób podawania nazwisk autorów cytowanej literatury nie jest sprawą arbitralną, istnieją tu stosowne reguły, które musimy stosować pisząc publikacje naukowe. Na str. 172 praca autorstwa H. Liu, E. Iglesia *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 2155-2163, nie jest prawidłowo cytowana. Autorka nie powołuje się na klaster prac zespołu prof. Enrique Iglesia, jedynie na pracę dwuautorską.; w takim przypadku należy wymienić oba nazwiska. Podobnie jest z innymi cytowaniami. Na str. 31 Doktorantka pisze: „Zespół Juan z Argentyny ...[91]”. Tymczasem ten zespół to duet Juan i Damiani, których nazwiska należy podać w tekście. Może lepiej opuszczać nazwiska autorów w tekście pracy. Ponadto, w liście odnośników literaturowych brakuje pozycji 183 i 184.
- Zauważyłem drobne nieścisłości, które wprawdzie nie mają wpływu na tok rozumowania. Na str. 61, przy opisie rys. 4.2. Autorka omawiając dyfraktogram katalizatora $1\% \text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ stwierdza jedynie obecność czterech refleksów od Al_2O_3 , podczas gdy jest ich co najmniej sześć.

- Uwaga polemiczna. Str. 176. Analiza EDS wskazuje na brak strat rutenu w trakcie katalitycznego utlenienia propanu. Nie wiem jak dokładne jest mapowanie rutenu z całego katalizatora, ale dodatkowa analiza zawartości rutenu metodą ICP mogłaby potwierdzić powyższy rezultat. W końcu zawartość rutenu w katalizatorze wyjściowym była określona za pomocą tej drugiej metody.

Powyższe uwagi mają charakter polemiczny lub dotyczą bardzo drobnych spraw wynikających z odczuwanego przez recenzenta braku precyzji sformułowań użytych przez Autorkę. Nie zmieniają one mojej bardzo pozytywnej opinii o rozprawie doktorskiej. Wszystkie końcowe wnioski są dobrze uzasadnione. Autorka wychwyciła szereg ważnych korelacji wiążących charakterystykę badanych katalizatorów z ich stabilnością w różnych warunkach traktowania oraz aktywnością w reakcji utlenienia propanu.

Wniosek końcowy

W moim przekonaniu praca **spełnia wymogi** określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z 14 marca 2003 (Dz. U. R.M. nr.65/03, poz. 595 ze zm. w Dz. U. R.M. z 2005 r., nr 164, poz. 1365) i Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 3 października 2014 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2014, poz. 1383)* i dlatego wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Adamskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto wnioskuję o uznanie powyższej rozprawy za wyróżniającą się. W moim uzasadnieniu chciałbym zwrócić uwagę na cztery istotne elementy.

Po pierwsze, tematyka rozprawy dotycząca poszukiwania nowych, bardziej aktywnych i stabilnych katalizatorów utleniania lotnych węglowodorów jest niezwykle aktualna ze względu na coraz bardziej ostre normy ekologiczne. Wprawdzie wybór tematu pracy jest bardziej zasługą promotora niż doktoranta, tym niemniej chciałbym podkreślić ten aspekt rozprawy.

Po drugie, doktorantka wykazała się dużą umiejętnością prowadzenia złożonych, wielokierunkowych badań, co w efekcie pozwoliło jej na zaproponowanie mechanizmów

ewolucji nowych, technologicznie ważnych układów katalitycznych oraz uzyskanie istotnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji.

Po trzecie, doktorantka uzyskała wyniki, które stanowią bardzo solidną podstawę do rozpoczęcia poważnie zakrojonych badań aplikacyjnych związanych z technologią nowych nanomateriałów.

Po czwarte, należy podkreślić fakt opublikowania części wyników rozprawy w czterech artykułach naukowych w uznanych przez środowisko naukowe czasopismach katalitycznych (Catalysis Letters, Applied Catalysis A: General). Ponadto wyniki pracy doktorskiej były wielokrotnie referowane na ważnych konferencjach katalitycznych w kraju i za granicą.



Zbigniew Karpinski