

Prof. dr hab. Leszek Kępiński
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk
we Wrocławiu

Wrocław, 4.08.2016.

Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Adamskiej
pt: "Badanie mechanizmów stabilizacji nanocząstek rutenu w układach
Ru-MO_x/nośnik, gdzie M - ren lub molibden".

Katalizatory nośnikowe zawierające ruten jako czynnik aktywny stanowią interesującą alternatywę dla tradycyjnie używanych, w procesach niskotemperaturowego utleniania, katalizatorów platynowych lub palladowych. Najważniejszym, choć nie jedynym powodem jest znacznie niższa cena rutenu, istotna przy powszechnym użyciu katalizatorów utleniania szkodliwych (dla atmosfery) związków organicznych (np. lekkich alkanów). Głównym czynnikiem ograniczającym możliwość stosowania rutenu w katalizatorach utleniania jest jego niska stabilność strukturalna w podwyższonych temperaturach, a w konsekwencji szybkie spiekanie fazy aktywnej i dezaktywacja katalizatora. Poszukuje się zatem skutecznych metod przeciwdziałania tym niekorzystnym procesom dezaktywacji katalizatorów rutenowych, w tym poprzez stosowanie dodatków innych metali. Można stwierdzić zatem, że tematyka rozprawy mgr inż. Katarzyny Adamskiej bardzo dobrze wpisuje się w aktualny nurt badań nad katalizą i fizykochemią nanomateriałów.

Formalna ocena rozprawy

Oceniana rozprawa zawiera 213 stron podzielonych na trzy części. Część I (Wprowadzenie) zawiera cel i przedmiot badań oraz podsumowanie obecnego stanu wiedzy w dziedzinie ściśle związanej z tematyką pracy doktorskiej. Część II (Doświadczalna) zawiera opis stosowanych procedur syntezy materiałów i metod doświadczalnych. Uzyskane wyniki i ich dyskusja stanowią najobszerniejszą część III (6 rozdziałów), a najważniejsze wnioski, bibliografia oraz indeksy i wykaz osiągnięć publikacyjnych Doktorantki składają się na część IV (Podsumowanie).

Pod względem edytorskim rozprawa przygotowana jest starannie. Szata graficzna rozprawy

jest na dobrym poziomie, rysunki (74) i tabele (30) są przejrzyste i są poprawnie opisane. Język i styl rozprawy są na ogół poprawne, choć oczywiście zdarzają się błędy i niezręczności (niektóre wymienione zostaną w dalszej części oceny). W podsumowaniu mogę stwierdzić, że formalna strona rozprawy nie budzi zastrzeżeń.

Merytoryczna ocena rozprawy

Cel badań

Doktorantka precyzyjnie określiła cel i przedmiot badań prowadzonych w ramach swojej pracy doktorskiej, wraz z ich krótkim uzasadnieniem. Uważam, że wybrany przedmiot badań znakomicie mieści się w aktualnym nurcie katalizy heterogenicznej, o czym świadczy fakt opublikowania wyników w bardzo dobrych czasopismach naukowych z tej dziedziny.

Część literaturowa (rozdział 2)

Doktorantka prawidłowo skonstruowała tę część rozprawy, właściwie dobierając omawiane zagadnienia do tematu i zakresu prowadzonych badań. Zawiera ona wyczerpujące podsumowanie aktualnego stanu wiedzy na temat zastosowań rutenu i renu i molibdenu w katalizie heterogenicznej, a w szczególności katalizatorów bimetalicznych Ru – Re oraz Ru – Mo. Kolejne punkty części literaturowej stanowią wprowadzenie do szczegółowych zagadnień badanych w rozprawie, tj. stabilności katalizatorów, wpływu sposobu preparatyki oraz nośnika na właściwości katalizatorów, oraz katalitycznego utleniania lotnych związków organicznych. Przedstawione informacje są przydatne przy lekturze rozprawy i wykazują zadowalającą wiedzę Doktorantki w zakresie tematyki rozprawy. Do tej części mam niewiele uwag, z których najważniejsze to:

str. 38 – bardzo niefortunne stwierdzenie - „Wybór odpowiednich warunków syntezy katalizatora odgrywa kluczową rolę. Wpływa to bowiem na jego formę, kształt oraz rozmiar.”

str. 40 - opis tlenku glinu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - „Wykazuje on niewielką aktywność katalityczną, która wynika ze struktury spinelu. Obecność wody w porach $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powoduje, że na powierzchni obecne są liczne rodzaje powierzchniowych grup hydroksylowych...” jest bardzo nieprecyzyjny i może być mylący.

Część doświadczalna

Ten krótki rozdział (11 stron) opisuje w bardzo skrótowy, lecz wystarczający sposób metody preparatyki i charakterystyki katalizatorów. Dowiadujemy się z niego, że Doktorantka wykonała 29 próbek katalizatorów, które badała za pomocą 8 fizykochemicznych technik pomiarowych oraz

testowej reakcji katalitycznej. Uważam, że metody badawcze zostały dobrane właściwie do badanych obiektów oraz szukanych informacji. Na podkreślenie zasługuje to, że Doktorantka wykazała się inicjatywą w poszukiwaniu dostępu do zaawansowanych technik mikroskopowych w ośrodkach zagranicznych, uzyskując specjalny grant badawczy. Doktorantka zastosowała w pracy nowatorską metodę syntezy nanocząstek bimetalicznych Ru-Re wykorzystującą reaktor ciśnieniowy z ogrzewaniem mikrofalowym. Wykazanie przydatności tej metody do wytwarzania bimetalicznych katalizatorów Ru-Re na nośniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ uważam za jedno z ważniejszych osiągnięć pracy. Do tej części rozprawy mam kilka uwag. Pierwsza jest ogólna i dotyczy tego, iż jedynie część osób wykonujących pomiary jest wymieniona z nazwiska. W tej sprawie należałoby być konsekwentnym. Inne uwagi dotyczą raczej stosowanych sformułowań:

str. 46 – brakuje wyjaśnienia terminu „oczyszczony wodór”

str. 50 – niepoprawny termin „nośnikowe katalizatory heterogeniczne”

str. 53 – nieprawdziwe jest stwierdzenie: „Bardzo małe cząstki metaliczne o wielkości 1 – 4 nm nie mogą być wykryte za pomocą tej metody” (w domyśle XRD). Na rys. 6.2 Autorka pokazuje dyfraktogramy rentgenowskie cząstek Ru i Ru-Re, z wyraźnymi, choć szerokimi refleksami pochodzącymi od cząstek o średnich rozmiarach 1.3 – 1.6 nm (według TEM).

str. 54 – niepoprawne zdanie „Energie wiązania charakterystycznych pików fotoelektronowych są standaryzowane.”

str. 55 -brakuje wyjaśnienia jednostki „vppm” opisującej zawartość propanu w powietrzu.

Wyniki i dyskusja (rozdziały 4 – 9)

To najważniejsza i najobszerniejsza część rozprawy (125 stron), zawierająca bogaty materiał doświadczalny zebrany przez Doktorantkę, wraz z jego dyskusją na tle dostępnych danych literaturowych. Autorka podzieliła badane układy ze względu na sposób preparatyki (mokra impregnacja, techniki koloidalne) oraz badane procesy (osadzanie fazy aktywnej, stabilność fazy aktywnej w atmosferze redukującej i utleniającej oraz aktywność katalityczna w testowej reakcji spalania propanu). Rozdziały 4 i 5 zawierają wyniki uzyskane dla katalizatorów mono (Re, Ru, Mo) i bimetalicznych (Ru-Re, Ru-Mo) otrzymywanych metodą mokrej impregnacji odpowiednio nośników $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i SiO_2 . Wszystkie układy zostały wszechstronnie scharakteryzowane pod względem składu chemicznego (SEM-EDS, ICP), tekstury (BET, porowatość), morfologii (TEM), struktury (XRD, SAED) oraz zdolności adsorpcyjnych (adsorpcja H_2 i O_2) i redokсовых (H_2 -TPR). Najbardziej wartościowe są wyniki uzyskane dla katalizatorów bimetalicznych Ru-Re, gdyż istnieje zaledwie kilka prac poświęconych takim układom. W przypadku Ru-Re/ Al_2O_3 są to pierwsze

wyniki dostępne w literaturze. Doktorantka wykazała, że dodatek Re do katalizatora Ru/Al₂O₃ wyraźnie zwiększa dyspersję rutenu z 0,52 do 0,83, czyli o 60%. W dalszej części pracy Doktorantka pokazuje również, że obecność Re poprawia stabilność termiczną (ogranicza spiekanie) rutenu osadzonego na Al₂O₃ w atmosferze redukującej i utleniającej. Zasadniczą sprawą, biorąc pod uwagę naukowy rodzaj pracy, jest wyjaśnienie zaobserwowanego zjawiska i podanie dowodów uprawomocniających postawioną hipotezę. Doktorantka wiąże zwiększoną dyspersję Ru w katalizatorach Ru-Re/Al₂O₃ redukowanych w 500°C przez 4 godz. z tworzeniem się bimetalicznych (stopowych) cząstek Ru-Re o rozmiarach poniżej 2 nm. Obecność atomów Re podwyższałaby temperaturę topnienia stopu Ru-Re, tym samym zmniejszając ruchliwość atomów metalu w ustalonej temperaturze, a zatem opóźniając proces spiekania. Wyniki badań HAADF-STEM oraz EDS z pojedynczych cząstek katalizatora 5%Ru-3%Re/Al₂O₃ zdają się jednoznacznie wskazywać, iż małe cząstki ~2 nm zawierają oba metale o składzie zbliżonym to teoretycznego Ru:Re = 3:1. W istotny sposób potwierdza to przyjętą hipotezę badawczą i wnioski wyciągnięte z badań metodami makroskopowymi.

Katalizatory osadzone na SiO₂

Doktorantka pokazała, że na skutek słabszego oddziaływania metal – nośnik, dyspersja Ru, a zwłaszcza Re, na nośniku SiO₂ jest znacznie niższa niż na Al₂O₃. Ponadto, dodatek Re do Ru nie zwiększa dyspersji rutenu. Można natomiast stwierdzić, że obecność Ru hamuje wzrost cząstek Re. Wątpliwości budzi interpretacja wyników uzyskanych dla katalizatorów Ru-Mo/SiO₂. Wbrew twierdzeniu Autorki (str. 108), analiza obrazów TEM, jak również dyfraktogramów XRD nie daje, moim zdaniem, podstaw do stwierdzenia, że dodatek Mo istotnie zwiększa dyspersję Ru.

Katalizatory Ru i Ru-Re otrzymane metodą koloidalną.

Jest to bardzo interesująca i wartościowa część pracy, ponieważ technika koloidalna pozwala wytwarzać modelowe układy katalityczne, o dobrze zdefiniowanych parametrach fazy aktywnej takich jak wąski rozkład wielkości cząstek czy jednorodność chemiczna. Doktorantce udało się tą metodą otrzymać bimetaliczne katalizatory Ru-Re/Al₂O₃, co jest dużym osiągnięciem. Niestety w części tej Doktorantka nie ustrzegła się kilku nieścisłości, które wymagają komentarza.

- Na str. 115 Autorka pisze, że „intensywny pik przy 2 theta 44° może zostać przypisany do płaszczyzny krystalograficznej Ru (1 0 1)”. Pik ten (a raczej refleks) należy raczej przypisać odbiciom od rodziny płaszczyzn (1 0 1).
- Nie mogę zgodzić się ze stwierdzeniem, iż obrazy TEM cząstek RuRe (PVP) na rys. 6.3 (strona 116) wskazują na brak tendencji cząstek do aglomeracji. Jakość obrazów TEM

otrzymanych cząstek nie pozwala również, moim zdaniem, na wyciąganie wniosków odnośnie do zależności kształtu rozkładu wielkości cząstek od zawartości Re.

Uważam również, że Autorka mogła pokusić się o próbę dokładniejszej analizy dyfraktogramów na Rys. 6.2, np. w kierunku dopasowania całego profilu dyfrakcyjnego (profile fitting). Można by w ten sposób lepiej ocenić średni rozmiar krystalitów i parametry komórki elementarnej, a być może także typ sieci krystalicznej. Dalej Autorka wspomina o pracy [163], w której otrzymano cząstki Ru o strukturze regularnej (zamiast typowej heksagonalnej). Problem występowania nanocząstek Ru o różnych strukturach krystalicznych jest bardzo interesujący, ze względu na ich odmienne właściwości katalityczne. Szkoda, że Autorka nie poświęciła tej sprawie więcej uwagi w swojej pracy. Mam także uwagi do opisu wyników uzyskanych dla nanocząstek Ru-Re osadzonych na Al_2O_3 . W szczególności wątpliwości budzi analiza widm XPS, która ze względu na obecność zanieczyszczeń (pozostałości fazy organicznej) jest mocno utrudniona. W przypadku widm Ru3d Autorka pisze, że „Pasma C 1s nie zostało pokazane na widmach XPS w celu poprawienia przejrzystości, ..., zostało jednak uwzględnione przy ilościowej analizie”. Jest to bardzo ryzykowna procedura, właściwie niestosowana w literaturze, mogąca podważać wiarygodność wyników.

W podsumowaniu Autorka pisze, moim zdaniem trochę na wyrost, iż „Na podstawie badań wnioskuje się, że nanocząstki Ru-Re mogą mieć strukturę core-shell z rdzeniem bogatym w ruten i otoczką zawierającą ren”. O ile mechanizm tworzenia nanocząstek metodą koloidalną uprawomocnia taką hipotezę, to przedstawione dane doświadczalne nie potwierdzają jej jednoznacznie.

Stabilność katalizatorów w atmosferze redukującej

Rozdział ten zawiera oryginalne wyniki dotyczące spiekania katalizatorów bimetalicznych Ru-Re/ Al_2O_3 . Autorka w sposób przekonujący wykazała, że dodatek Re hamuje spiekanie rutenu w atmosferze wodoru w temperaturze 800°C. Interpretacja niektórych uzyskanych wyników może jednak budzić wątpliwości.

- Pomiary rozmiarów cząstek Ru metodą TEM są obarczone dużym błędem w przypadku układów Ru-Re/ Al_2O_3 o większej zawartości Re. Powodem jest brak możliwości rozróżnienia cząstek Ru (lub Ru-Re) od cząstek czystego Re istniejących na powierzchni Al_2O_3 .
- Autorka sugeruje, że cząstki Ru-Re o składzie 3:1 są szczególnie stabilne w trakcie wygrzewania w wysokich temperaturach. Czy są jakieś przesłanki teoretyczne uzasadniające tę hipotezę?

Stabilność katalizatorów w atmosferze utleniającej

Ważnym osiągnięciem przedstawionym w tym rozdziale jest wykazanie, iż dodatek Re bądź Mo poprawia odporność Ru (a właściwie tlenku Ru) na spiekanie w atmosferze utleniającej. Ma to bardzo ważne znaczenie w opracowywaniu katalizatorów rutenowych dla reakcji utleniania. Uwagi, jakie nasunęły się w trakcie lektury, są następujące:

- Jak można wytłumaczyć fakt silnego spiekania RuO_2 w katalizatorze $5\%\text{Ru}-9.2\%\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w 250°C ? Średni rozmiar krystalitów RuO_2 jest znacząco większy niż dla katalizatora $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Brak jest pogłębionej dyskusji możliwych mechanizmów wyjaśniających rolę domieszkowania Re i Mo w hamowaniu spiekania RuO_2 .

Badania aktywności katalitycznej w reakcji całkowitego utleniania propanu

Wyniki przedstawione w tym rozdziale stanowią bardzo wartościowe zwieńczenie wszechstronnych badań fizyko-chemicznych katalizatorów rutenowych. Ważnym osiągnięciem Doktorantki jest wykazanie, że dodatek renu do katalizatora $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ poprawia zarówno stabilność termiczną katalizatora (czego można było oczekiwać na podstawie badań opisanych w poprzednich rozdziałach), jak i jego aktywność w reakcji utleniania propanu.

Niedosyt budzi zbyt pobieżny opis mechanizmu reakcji utleniania propanu na katalizatorach $\text{Ru-Re}(\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$. Jest to jednak sprawa kluczowa przy próbie wyjaśnienia wpływu dodatku (Re lub Mo) na aktywność katalityczną. Głębsza analiza mechanizmu reakcji umożliwiłaby być może wyjaśnienie zaobserwowanych różnic we wpływie Re oraz Mo na aktywność katalizatora rutenowego.

Podsumowanie (Najważniejsze wnioski)

W tym rozdziale Autorka podsumowuje swoje najważniejsze osiągnięcia. Ich lektura pokazuje przede wszystkim bardzo duży wkład pracy włożony w przygotowanie rozprawy, a także znaczenie wyników w rozwój badań nad katalizatorami rutenowymi. Niektóre sformułowania mogą jednak budzić wątpliwości.

- Stwierdzenia o wpływie oddziaływań elektronowych na stabilność czy aktywność cząstek metalicznych (punkty 5, 15, 16) nie są moim zdaniem wystarczająco uzasadnione.
- Autorka błędnie utożsamia niekiedy wielkość dyspersji metalu bezpośrednio z wynikiem pomiaru adsorpcji wodoru (punkty 4 i 5).

Wnioski końcowe

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Adamskiej jest wartościowym wkładem do rozwoju wiedzy o strukturze i stabilności termicznej katalizatorów bimetalicznych, w szczególności układów Ru-(Re, Mo)/nośnik, mogących zastąpić tradycyjne, droższe katalizatory platynowe w reakcjach utleniania szkodliwych substancji organicznych. Precyzyjne sformułowanie problemu badawczego, sposób jego rozwiązania, jak również sposób przedstawienia i dyskusji wyników wskazują na dojrzałość Autorki i Jej predyspozycje do pracy naukowej. Na podkreślenie zasługuje również właściwy dobór stosowanych metod badawczych, a zwłaszcza starania Autorki w poszukiwaniu dostępu do nowoczesnych technik niedostępnych w jednostce macierzystej. Obszerność materiału badawczego, a w konsekwencji rozprawy doktorskiej, spowodowała, iż w ocenie rozprawy znalazły się także wątpliwości oraz uwagi polemiczne i krytyczne. W większości mają one charakter dyskusyjny i nie wpływają na ogólną, bardzo pozytywną ocenę rozprawy.

Uważam, że rozprawa doktorska pt. "Badanie mechanizmów stabilizacji nanocząstek rutenu w układach Ru-MO_x/nośnik, gdzie M - ren lub molibden" autorstwa mgr inż. Katarzyny Adamskiej spełnia wymogi określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z 14 marca 2003 (Dz. URM. nr 65/03, poz. 595 ze zm. w Dz. URM. 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.

Mając na względzie nowatorskość i wysoką jakość uzyskanych wyników (potwierdzoną ich publikacją w renomowanych czasopismach naukowych oraz prezentacją na ważnych konferencjach międzynarodowych i krajowych) proponuję wyróżnienie rozprawy.



