

Prof. dr hab. Lucjan Chmielarz

Wydział Chemii

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Recenzja Pracy Doktorskiej

Pani mgr inż. Karoliny Ledwy

pt.

**Nanocząstki $M_xCe_{1-x}O_{2-y}$ (M – metal szlachetny) osadzone na
powierzchni funkcjonalizowanego $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jako aktywne
i stabilne katalizatory reakcji utleniania**

Wydział Chemii

Kataliza, już od wielu dekad, odgrywa bardzo istotną rolę procesach przemysłowych, takich jak np. synteza amoniaku, kwasu siarkowego, tworzyw sztucznych lub przetwórstwo ropy naftowej (kraking, hydrokraking, reforming, hydrorafinacja i inne). Procesy przemysłowe są sukcesywnie udoskonalane pod względem zwiększenia wydajności produkcji, podniesienia jakości uzyskiwanego produktu, obniżenia kosztów produkcji czy ograniczenia negatywnych skutków produkcji dla środowiska naturalnego. Również w przypadku sektora energetycznego technologie oczyszczania gazów spalinowych bazują na wykorzystaniu odpowiednich układów katalitycznych. Przykładem może być proces DeNO_x (NH₃-SCR), czyli redukcja tlenków azotu obecnych w gazach spalinowych przez amoniak prowadząca w rezultacie do azotu i pary wodnej. W ostatniej dekadzie technologia DeNO_x, po pewnych modyfikacjach, została zastosowana do konwersji tlenków azotu w gazach spalinowych emitowanych przez samochodowe silniki diesla i jest znana pod komercyjną nazwą AdBlue. Od wielu lat do konwersji tlenku węgla, węglowodorów oraz tlenków azotu powstających podczas spalania paliwa w silnikach samochodowych z zapłonem iskrowym stosowany jest tzw. katalizator trójfunkcyjny. Te przytoczone powyżej przykłady stanowią jedynie czubek góry lodowej pokazującej ogromną rolę i zakres stosowania

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

katalizatorów i zjawiska katalizy w przemyśle chemicznym, a w ostatnich dekadach również w szeroko pojętej ochronie środowiska naturalnego.

Prowadzone obecnie prace w zakresie opracowania nowych lub optymalizacji istniejących układów katalitycznych obejmują zwykle zdefiniowanie struktury centrów aktywnych i określenie mechanizmu ich oddziaływania z cząsteczkami reagentów chemicznych, określenie roli poszczególnych składników katalizatorów w procesie katalitycznym, przemian zachodzących w katalizatorach w warunkach prowadzenia reakcji chemicznej w układach laboratoryjnych i testów w instalacjach przemysłowych. Przy projektowaniu układów katalitycznych, w szczególności dla przyszłych zastosowań komercyjnych, uwzględnia się również koszt ich produkcji, wyeliminowanie z ich składu toksycznych składników, jak najdłuższy czas efektywnej pracy oraz odporność na obecność dodatkowych składników mieszanin reakcyjnych mogących stanowić potencjalne trucizny układów katalitycznych oraz odporność na zmieniające się warunki pracy katalizatorów (temperatura, ciśnienie, skład mieszaniny reakcyjnej).

Ze względu na ogromną rolę katalizy w obszarach działalności przemysłowej, środowiskowej oraz wielu innych oraz potrzebę opracowania układów katalitycznych dla nowych zastosowań oraz optymalizację takich układów dla już istniejących technologii pod kątem zwiększenia ich wydajności, obniżenia kosztów oraz ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko, prace badawcze w tym zakresie są intensywnie realizowane przez wiele grup badawczych. W ten nurt wpisuje się rozprawa doktorska przygotowana przez Panią mgr inż. Karolinę Ledwę w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk. Rozprawa doktorska została przygotowana pod opieką promotorską Pana prof. dr hab. Leszka Kępińskiego.

Doktorantka, w ramach swoich prac badawczych, podjęła próbę opracowania efektywnych układów katalitycznych typu $Rh_xCe_{1-x}O_{2-y}$ oraz $Ru_xCe_{1-x}O_{2-y}$ dla procesów utleniania cząstek sadzy oraz propanu. Szczególną uwagę zwrócono na wysoką aktywność i stabilność układów katalitycznych, dlatego powyższe układy tlenkowe zostały osadzone na hydrofobizowanej powierzchni $\gamma-Al_2O_3$. Zgodnie z koncepcją Doktorantki powinno to zwiększyć



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

powierzchnię dostępną dla reagentów fazy aktywnej oraz ograniczyć procesy jej spiekania i przemian fazowych zachodzących w jej obrębie.

Uważam, że koncepcja i strategia badań jest bardzo dobrze przemyślana i zaplanowana. Podjęta tematyka badawcza jest niezwykle wymagająca zarówno pod względem prac w zakresie syntezy katalizatorów, badań charakterystycznych, testów katalitycznych oraz odniesienia uzyskanych wyników do aktualnego stanu wiedzy w zakresie prowadzonych prac badawczych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska ma klasyczny układ, na który składa się część odnosząca się do aktualnego stanu badań i literatury przedmiotu i część doświadczalna obejmująca opis metodologii badań oraz prezentację wyników badań i dyskusję. Rozdziały te są poprzedzone *Wstępem*, a rozprawę doktorską zamykają *Podsumowanie i wnioski*, *Spis literatury*, *Materiały dodatkowe* oraz prezentacja dorobku naukowego Doktorantki.

Pani Karolina Ledwa już we *Wstępie* zdefiniowała główny cel swojej pracy doktorskiej, którym jest uzyskanie silnie zdyspergowanych, stabilnych termicznie i wysoce aktywnych katalitycznie układów $M_xCe_{1-x}O_{2-y}$ (M – metal szlachetny) osadzonych na powierzchni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dla procesów utleniania sadzy oraz propanu. Ponadto, w tym rozdziale Doktorantka zwięźle opisała strategię oraz zakres prowadzonych badań. Uważam, że cel pracy został bardzo precyzyjnie nakreślony i nie budzi żadnych moich zastrzeżeń.

W części literaturowej Pani Karolina Ledwa skoncentrowała się na prezentacji aktualnego stanu wiedzy w zakresie podjętych przez nią prac badawczych. Dlatego w rozdziale tym Doktorantka opisała własności fizykochemiczne nanorozmiarowego tlenku ceru (CeO_2), jego własności katalityczne w reakcjach utleniania sadzy i alkanów, układy tlenkowe CeO_2 modyfikowane metalami szlachetnymi i ich własności katalityczne w procesach utleniania, jak również problemy związane z stabilnością takich układów katalitycznych oraz zaproponowane w literaturze naukowej strategie zwiększenia ich stabilność w warunkach procesu katalitycznego.

Uważam, że część literaturowa została przygotowana w bardzo staranny sposób zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim. Stanowi ona doskonałe wprowadzenie do dalszej lektury rozprawy doktorskiej. Zarówno dobór zagadnień opisanych w tej części, jak i pozycji literaturowych, na które powołuje w tym rozdziale się Doktorantka uważam za

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



prawidłowy. Na szczególne podkreślenie zasługuje wieloaspektowa dyskusja poruszanych w tym rozdziale zagadnień, często wymagająca porównania i oceny przeciwstawnych opinii prezentowanych w cytowanych w tym rozdziale publikacjach. Lektura tej części pracy doktorskiej przekonuje mnie o rozległej wiedzy Doktorantki w zakresie zagadnień objętych realizacją pracy doktorskiej oraz dodatkowo o umiejętności krytycznej analizy i oceny informacji prezentowanych w różnego typu źródłach literaturowych.

W kolejnych dwóch rozdziałach została zaprezentowana metodologia oraz wyniki badań przeprowadzonych przez Doktorantkę. Na szczególną uwagę zasługuje bardzo szeroka gama różnorodnych technik eksperymentalnych zastosowanych do przeprowadzenia badań charakteryzacyjnych układów katalitycznych. Uważam, że każda z zastosowanych przez Doktorantkę metod badawczych wniosła istotny wkład w dogłębne poznanie natury badanych materiałów. Pomimo, że w mojej opinii, zarówno opis syntezy układów katalitycznych, jak i metodologia badań charakteryzacyjnych i katalitycznych zostały zaprezentowane prawidłowo to pozwolę sobie skierować do Doktorantki kilka pytań odnoszących się tego rozdziału:

- (i) Na str. 61, w opisie procedury stosowanej w badaniach H_2 -TPR można znaleźć informację, że badania te prowadzono z zastosowaniem mieszaniny gazowej 5% H_2 w He. Czy rzeczywiście stosowano taką właśnie mieszaninę gazową, bo jednak wydaje się, że standardem jest mieszanina H_2 /Ar, ze względu na większą czułość badań wynikającą z różnicy przewodnictwa cieplnego tych gazów?
- (ii) Nie jest dla mnie w pełni zrozumiały opis procedury stosowanej w badaniach utleniania cząstek sadzy. Doktorantka pisze (str. 61), że próbki wygrzewano przed pomiarem w atmosferze tlenu w temperaturze 500°C w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń z ich powierzchni, a następnie rozcierano z próbką sadzy. Czy w takim razie nie należy się spodziewać, że po wyjęciu próbki z reaktora, w którym była traktowana tlenem, nie nastąpi ponowna adsorpcja na jej powierzchni pary wodnej, dwutlenku węgla, etc. Oczywiście można tego również oczekiwać podczas rozcierania próbki katalizatora z sadzą.
- (iii) Czy Doktorantka stosowała jakieś ustandaryzowane metody rozcierania katalizatora z sadzą? Wydaje się, że stopień kontaktu



między katalizatorem a sadzą w istotny sposób może wpływać na wyniki badań katalitycznych.

Najobszerniejszą częścią pracy doktorskiej, co jest w pełni zrozumiałe, jest rozdział, w którym zostały zaprezentowane i przedyskutowane wyniki prac badawczych przeprowadzonych przez Doktorantkę. Krok po kroku zostały przedstawione wyniki badań charakteryzacyjnych zarówno dla próbek katalizatorów tlenkowych $Rh_xCe_{1-x}O_{2-y}$ oraz $Ru_xCe_{1-x}O_{2-y}$, o różnej zawartości metali szlachetnych, osadzonych na hydrofobizowanej powierzchni $\gamma-Al_2O_3$ oraz dla porównania również dla tego typu układów tlenkowych osadzonych na niehydrofobizowanej powierzchni $\gamma-Al_2O_3$ i próbek $Rh_xCe_{1-x}O_{2-y}$ oraz $Ru_xCe_{1-x}O_{2-y}$ nieosadzonych na nośniku.

Przeprowadzone badania doprowadziły do wielu bardzo istotnych wniosków, które w mojej ocenie stanowią elementy nowości naukowej i są cennymi wskazówkami do dalszej kontynuacji badań w tym obszarze. Do najważniejszych zaliczam:

- (i) Ocenę skuteczności procesu hydrofobizacji powierzchni przez różne długołańcuchowe kwasy karboksylowe i wpływu tego etapu na syntezę efektywnych i stabilnych katalizatorów. Wskazanie jako optymalnego czynnika do hydrofobizacji powierzchni $\gamma-Al_2O_3$ kwasu dekanowego;
- (ii) Wykazanie dużej stabilności termicznej uzyskanych układów katalitycznych, które w przypadku serii $Ru_xCe_{1-x}O_{2-y}/\gamma-Al_2O_3$ były stabilne do temperatury $700^\circ C$, a dla serii $Rh_xCe_{1-x}O_{2-y}/\gamma-Al_2O_3$ nawet do $1000^\circ C$. Powyżej tych temperatur obserwowano segregację fazową mieszanych układów tlenkowych z wydzieleniem metali szlachetnych;
- (iii) Wykazanie wpływu atmosfery utleniającej i redukującej na wysokotemperaturową reakcję pomiędzy nośnikiem, a tlenkiem ceru, prowadzącą do powstania glinianu ceru. Ponadto, pokazanie aktywującego wpływu domieszek metali szlachetnych na przebieg tego procesu;
- (iv) Wykazanie zwiększonej mobilności tlenu sieciowego dla próbek tlenku ceru z domieszkami metali szlachetnych, a przez to obniżenie temperatury redukcji tych układów katalitycznych;
- (v) Powiązanie aktywności katalitycznej badanych układów z mobilnością tlenu sieciowego;



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

- (vi) Za najważniejszy wniosek uważam wykazanie zwiększonej aktywności katalitycznej oraz stabilności termicznej układów nośnikowych $\text{Ru}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-y}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Rh}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-y}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w porównaniu do próbek referencyjnych. Ten wniosek z jednej strony potwierdza hipotezę badawczą zaproponowaną przez Doktorantkę, a z drugiej strony jednoznacznie wskazuje na pełną realizację zakładanego celu badawczego.

Ta część rozprawy doktorskiej została przygotowana w sposób bardzo staranny zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim. Na szczególne wyróżnienie zasługuje analiza wyników badań, która w mojej ocenie, została przeprowadzona w sposób bardzo dojrzały. Doktorantka odnosi wyniki swoich badań do rezultatów zaprezentowanych wcześniej w literaturze naukowej. W przypadku rozbieżności próbuje znaleźć ich przyczynę. W niektórych przypadkach poddaje krytycznej ocenie hipotezy badawcze prezentowane w literaturze naukowej. To świadczy o jej dużej dojrzałości naukowej i zapewne również dużej samodzielności badawczej. Pomimo mojej zdecydowanie pozytywnej ocenie tej części rozprawy doktorskiej, pozwolę sobie zwrócić uwagę na pewne wątpliwości dotyczące selektywności badanych reakcji. Nie znalazłem w pracy doktorskiej informacji dotyczącej produktów reakcji utleniania sadzy i propanu. Czy rzeczywiście, oprócz powstawania CO_2 w przypadku utleniania sadzy i CO_2 oraz H_2O w przypadku utleniania propanu, możemy wykluczyć inne produkty tych reakcji, np. CO ?

Pracę doktorską zamyka krótkie podsumowanie prezentujące najważniejsze rezultaty przeprowadzonych prac badawczych oraz wnioski końcowe, spis cytowanej literatury oraz zamieszczonych w pracy doktorskiej tabel i rysunków. Ponadto Doktorantka, w osobnym rozdziale, zamieściła tzw. *Materiały dodatkowe*, czyli wyniki badań i procedur badawczych, które nie znalazły się w głównej części pracy doktorskiej. Należy nadmienić, że w rozprawie doktorskiej zostały zamieszczone odpowiednie odnośniki do materiałów dodatkowych, co bardzo ułatwiło jej lekturę. W materiałach dodatkowych znajduje się również charakterystyka dorobku naukowego Pani Karoliny Ledwy.

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska charakteryzuje się wysokim poziomem naukowym. Jest przykładem bardzo dobrze zaplanowanych i zrealizowanych badań z racjonalnym wykorzystaniem dostępnego potencjału badawczego. Badania naukowe mają charakter nowatorski z dużym przyszłościowym potencjałem aplikacyjnym.

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska przygotowana przez Panią mgr inż. Karolinę Ledwę całkowicie spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom (art. 16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr 65 poz. 595 ze zm. Dz. U. z 2005 r. Nr 165 poz. 1365) i stawiam wniosek o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Ledwy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom naukowy rozprawy doktorskiej przygotowanej przez Panią mgr inż. Karolinę Ledwę wnioskuję o jej wyróżnienie przez Radę Naukową Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu.

Kraków, 4 października 2019 r.

prof. dr hab. Lucjan Chmielarz

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl