



dr hab. Wojciech Gac, prof. UMCS
Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3
20-031 Lublin

Lublin, dn. 20.09.2019 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Ledwy
z tytułu „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”**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Ledwy, zatytułowana „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” została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Leszka Kępińskiego w Oddziale Chemii Nanomateriałów i Katalizy w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu.

Problematyka związana z redukcją emisji produktów niecałkowitego spalania paliw ma obecnie niezwykle ważne znaczenie środowiskowe. Od wielu lat prowadzone są badania katalizatorów, które umożliwiają przekształcanie tworzącego się w tych warunkach tlenku węgla, szerokiej gamy związków organicznych, głównie węglowodorów oraz sadzy do nieszkodliwych dla środowiska i zdrowia ludzi produktów. Mimo znaczącego postępu jaki dokonał się na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat wciąż poszukuje się aktywnych, odpornych na dezaktywację, a jednocześnie stosunkowo tanich katalizatorów. Jednym z interesujących kierunków badań prowadzonych we wiodących ośrodkach badawczych na świecie jest opracowanie katalizatorów na bazie tlenku ceru. Tlenek ceru cechuje się wyjątkowymi właściwościami utleniająco-redukującymi i katalitycznymi. Można je modyfikować m.in. poprzez dobór odpowiednich warunków syntezy CeO_2 , zmianę składu chemicznego, tworzenie układów wysoce zdyspergowanych, osadzanie na jego powierzchni nanocząstek odpowiednich tlenków lub metali. Własności takich materiałów nie zostały w pełni poznane. Praca doskonale wpisuje się w te ważne i interesujące z naukowego i aplikacyjnego punktu widzenia kierunki badań.

Celem pracy doktorskiej było uzyskanie silnie zdyspergowanych, stabilnych termicznie i wysoce aktywnych katalitycznie układów na bazie tlenku ceru modyfikowanego metalami szlachetnymi ($M_xCe_{1-x}O_{2-y}$, M – aktywny metal szlachetny), osadzonych na powierzchni tlenku glinu ($\gamma-Al_2O_3$). W pracy zastosowano nowatorskie metody syntezy katalizatorów, polegające na wstępnej funkcjonalizacji powierzchni nośnika glinowego długołańcuchowymi kwasami karboksylowymi, następnie osadzanie na nim nanocząstek tlenku ceru modyfikowanego metalami szlachetnymi – rutenem i rodem, wprowadzanymi w różnych ilościach. Uzyskano je metodą strącania w odwróconej mikroemulsji. Otrzymane materiały poddano badaniom przy wykorzystaniu szeregu zaawansowanych technik eksperymentalnych, m.in. rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej, mikroskopii elektronowej, spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii Ramana, spektroskopii fotoelektronów, technik temperaturowo-programowanych. Przeprowadzono badania stabilności termicznej oraz aktywności katalitycznej i żywotności otrzymanych katalizatorów w reakcjach utleniania sadzy i propanu. Uzyskano szereg wartościowych wyników, które w znaczący sposób wzbogaciły stan wiedzy.

Strona formalna rozprawy nie budzi zastrzeżeń. Rozprawa ma typową formę maszynopisu książki liczącego 242 strony, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Rozprawę podzielono na dwie zasadnicze części omawiające literaturę przedmiotu i uzyskane wyniki badań. Na początku pracy zamieszczono spis treści, użyteczny spis skrótów i symboli, a następnie rozdział zatytułowany „Wstęp”, w którym zarysowano tematykę pracy, przedstawiono uzasadnienie kierunku podjętych badań, cel i zakres pracy oraz streszczenie pracy. W kolejnych częściach pracy omówiono dane literaturowe, metodykę badań, zaprezentowano wyniki badań ich dyskusję, a następnie podsumowano je i wskazano wnioski końcowe. Pracę wzbogacają liczne rysunki, schematy i tabele. Poszczególne rysunki i tabele są odpowiednio ponumerowane, ich spis został umieszczony na końcu pracy. Ciekawym zabiegiem formalnym było wydzielenie pewnej liczby rysunków oraz tabel i umieszczenie ich w osobnym rozdziale zatytułowanym „Materiały dodatkowe”. Praca zawiera 240 odnośników literaturowych. Są to w większości odnośniki do najnowszych wyników badań prezentowanych w renomowanych czasopismach o międzynarodowym obiegu.

Pierwszą zasadniczą część rozprawy, liczącą nieco ponad 30 stron, stanowi rozdział zatytułowany „Aktualny stan wiedzy i literatura przedmiotu”, potwierdzający dobre przygotowanie teoretyczne i wiedzę autorki pracy w zakresie poruszanej tematyki. Można sądzić, iż ustalenie szczegółowego zakresu badań, zaplanowanie i realizacja pracy naukowej było poprzedzone szczegółową analizą literatury. W tej części rozprawy zaprezentowano

jedynie najbardziej istotne zagadnienia w postaci zwięzłego autorskiego przeglądu literatury. Wskazuje to niewątpliwie na dużą umiejętność selekcji i właściwego doboru treści przez autorkę pracy. W pierwszym podrozdziale przedstawiono informacje dotyczące struktury, właściwości fizykochemicznych oraz reaktywności tlenku ceru, odnosząc się do najnowszych wyników badań prezentowanych w literaturze światowej. Zwrócono uwagę na wpływ wielkości nanocząstek oraz ich oddziaływań z nośnikiem na aktywność w reakcjach utleniania i redukcji. W kolejnym podrozdziałach omówiono zastosowanie tlenku ceru jako katalizatora reakcji utleniania, w tym najczęściej opisywane w literaturze mechanizmy reakcji utleniania sadzy w obecności niemodyfikowanego i modyfikowanego CeO_2 , poddano analizie szereg czynników eksperymentalnych, które mogą determinować aktywność katalizatorów. Wskazano na różnice reaktywności węglowodorów w reakcjach utleniania. Drobnym mankament, jaki w tym miejscu można dostrzec to brak odniesienia do danych statystycznych związanych z emisją gazów. W podrozdziale 2.2. wskazano, iż węglowodory są emitowane głównie ze źródeł przemysłowych i motoryzacyjnych, podczas gdy dane statystyczne, zwłaszcza w odniesieniu do emisji metanu, wskazują na duży udział sektora rolno-spożywczego i przemysłu wydobywczego. Kolejny rozdział poświęcono wpływie metali szlachetnych na właściwości CeO_2 . Jest to ciekawy rozdział, który może stanowić podstawę przyszłej pracy przeglądowej. Omówione w nim dane literaturowe odnoszą się w sposób bezpośredni do wyników badań uzyskanych przez autorkę pracy doktorskiej, prezentowanych w dalszej jej części. Prawdopodobnie poprzez drobne niedopatrzenie trudno odnaleźć odnośnik literaturowy do wyników badań omawianych na str. 40, w akapicie zaczynającym się od słów „Badania DFT wykazały ...”. Ważnym podrozdziałem, wskazującym na dobre przygotowanie teoretyczne autorki pracy jest także omówienie najważniejszych przyczyn dezaktywacji katalizatorów, metod przeciwdziałania spiekaniu fazy aktywnej oraz warunków stabilizacji CeO_2 na nośnikach. W podsumowaniu tej części pracy zawarto najważniejsze konkluzje oraz określono kierunki dalszych badań.

Prezentację własnych wyników badań uzyskanych przez autorkę pracy doktorskiej poprzedza krótki rozdział opisujący metodologię badań. Przedstawiono w nim m.in. procedury funkcjonalizacji tlenku glinu, syntezy nanocząstek i osadzania ich na nośniku. W kolejnej części omówiono metodykę badań otrzymanych materiałów przy wykorzystaniu różnych technik eksperymentalnych. W części opisującej metodykę badań aktywności katalizatorów w procesie utleniania sadzy drobne zastrzeżenie może budzić stwierdzenie dotyczące określenia stosunku masowego sadza/całkowita masa katalizatora. Z zamieszczonego opisu wynika, iż stosunek ten wynosił 1:9, podczas gdy w rzeczywistości odnosił się on do stosunku masy sadzy

do sumy masy sadzy i katalizatora (z obliczeń wynika, iż stosunek masy sadzy do masy katalizatora równał się 1:8). Zabrakło także precyzyjnego opisu wyznaczania stopnia konwersji sadzy. Podobna uwaga dotyczy także braku ścisłego opisu obliczania konwersji propanu. Stwierdzono ogólnie, iż konwersję propanu wyznaczano ze stosunku pól powierzchni pików chromatograficznych odpowiadających względnej zawartości propanu „w powietrzu w danym kroku pomiarowym” oraz „w temperaturze pokojowej”. Zapewne jest to skrót myślowy. Zazwyczaj konwersję określa się w oparciu o zmiany stężeń danej substancji. Z opisu trudno wywnioskować czy wskazania zastosowanego detektora chromatograficznego były liniowe w badanym zakresie stężeń.

Zasadniczą i najobszerniejszą część rozprawy stanowi rozdział zatytułowany „**Wyniki badań i dyskusja**”. Podzielono go na części umieszczone we właściwej kolejności i logicznie ze sobą powiązane. Większość z podrozdziałów zawiera krótkie wprowadzenie, następnie opis i dyskusję wyników oraz syntetyczne posumowanie. W pierwszym etapie prowadzono badania nad funkcjonalizacją tlenku glinu przy zastosowaniu wybranych kwasów organicznych. Według autorki pracy modyfikacja powierzchni Al_2O_3 za pomocą kwasów, takich jak np. kwas dekanowy, tetradekanowy, stearynowy czy oleinowy miała na celu wytworzenie warstwy hydrofobowej, umożliwiającej w rezultacie uzyskanie wysokiej dyspersji oraz stabilności osadzanych nanocząstek fazy aktywnej. Przeprowadzono m.in. analizę oddziaływań kwasów z powierzchnią nośnika przy wykorzystaniu spektroskopii w podczerwieni i analizy termicznej. Opisane w dalszej części rozdziału wyniki badań potwierdziły możliwość uzyskania w ten sposób wysokiej dyspersji nanocząstek CeO_2 . Porównano m.in. własności układów $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ otrzymanych poprzez osadzanie nanocząstek tlenku ceru na powierzchni niemodyfikowanego i funkcjonalizowanego Al_2O_3 . Wykorzystano szereg technik eksperymentalnych takich jak rentgenowska dyfraktometria proszkowa, mikroskopia elektronowa, temperaturowo-programowana redukcja, pomiary podatności magnetycznej. Wykazano, że optymalne własności materiałów można osiągnąć przy zastosowaniu kwasu dekanowego. W ten sposób funkcjonalizowany nośnik wykorzystywany był do osadzania nanocząstek tlenku ceru modyfikowanego rutenem i rodem. Można jednak, w tym miejscu zwrócić uwagę, iż według autorki pracy o wysokiej dyspersji osadzonych nanocząstek CeO_2 decydowały cechy hydrofobowe nośnika. Trudno z tym stwierdzeniem polemizować, natomiast w literaturze pojawiają się czasami tezy, iż efekt ten może być bezpośrednio związany ze zmianami lepkości powierzchni funkcjonalizowanego nośnika, obecnością tzw. „zawad przestrzennych” lub silnych oddziaływań ograniczających migrację i spiekanie nanocząstek w początkowym etapie syntezy materiałów.

W kolejnej części pracy opisano i poddano dyskusji wyniki badań fizykochemicznych dotyczących dwóch serii materiałów otrzymanych na bazie modyfikowanego tlenku ceru rutenem i rodem o różnej ich zawartości, osadzanych na powierzchni czystego i funkcjonalizowanego nośnika. Zastosowanie spektroskopii Ramana, spektroskopii fotoelektronów oraz wyżej wymienionych technik badawczych pozwoliło na zebranie bogatego materiału eksperymentalnego. Wpływ rutenu i rodu na wielkość nanocząstek, ich morfologię, strukturę krystaliczną, udział jonów Ce^{3+}/Ce^{4+} w sieci, a także sposób osadzania domieszkowanego tlenku na powierzchni tlenku glinu odnoszono do wyników badań prezentowanych w literaturze. W następnych dwóch rozdziałach przedstawiono wpływ wygrzewania katalizatorów w atmosferze utleniającej i redukcyjnej na ich właściwości fizykochemiczne. Próbkę poddawano obróbce termicznej, następnie analizowano zjawiska zachodzące na różnych etapach wygrzewania, w tym zmianę wielkości nanocząstek, zmiany strukturalne CeO_2 , tworzenie nowych faz (m.in. powierzchniowych glinianów ceru), tworzenie i rozkład tlenku rutenu, formowanie się nanocząstek rodu. Wykazano, m.in. iż modyfikacja składu tlenku ceru może prowadzić do interesujących zmian właściwości materiałów, w tym, np. „rozfazowania” tlenku ceru domieszkowanego rutenem i tworzenie dużych krystalitów RuO_2 podczas wygrzewania w atmosferze utleniającej, amorfizacji i rozpraszania CeO_2 na nośniku w trakcie wygrzewania w atmosferze wodoru. Szczegółowe wyniki badań redukowalności przy wykorzystaniu m.in. temperaturowo-programowanej redukcji prezentowane w następnym rozdziale pozwoliły na sformułowanie interesujących modeli przemian nanocząstek CeO_2 domieszkowanych rutenem lub rodem, zachodzących w wysokich temperaturach na powierzchni tlenku glinu. Wykazano także, iż zastosowanie funkcjonalizowanego kwasem dekanowym nośnika glinowego pozwala na zmniejszenie wielkości osadzanych nanocząstek modyfikowanego tlenku ceru, a tym samym zwiększenie intensywności przemian utleniająco-redukujących. Stwierdzono również, iż zwiększenie zawartości rutenu i rodu prowadzi do poprawy redukowalności jonów ceru. Silniejszy efekt zmian redukowalności odnotowano po wprowadzeniu rutenu. Są to ciekawe zjawiska, które jak sądzę będą mogły być w przyszłości wykorzystywane do opracowania precyzyjnych metod syntezy katalizatorów o ściśle zdefiniowanych cechach. Uzyskane wyniki badań bezpośrednio wiążą się z wynikami badań aktywności i stabilności katalizatorów prezentowanych w kolejnych rozdziałach rozprawy. Mają więc nie tylko dużą wartość poznawczą, ale także i aplikacyjną.

Właściwości katalityczne uzyskanych materiałów omawiano na przykładzie dwóch ważnych z praktycznego punktu widzenia procesów, tj. utleniania sadzy oraz propanu. Ze

względem na różny stan skupienia analizowanych wyjściowych substancji zastosowano odmienne sposoby realizacji badań. W pierwszym przypadku badania katalityczne polegały na przygotowaniu próbki mieszaniny katalizatora i sadzy, którą następnie umieszczano w reaktorze i wygrzewano w przepływie powietrza. Stopień konwersji obliczano na podstawie zmian masy wyjściowej próbki przy zastosowaniu metody termograwimetrycznej. Natomiast w przypadku utleniania propanu, mieszanina gazów przepływała przez złożę katalizatora, a stopień konwersji wyznaczano przy wykorzystaniu chromatografii gazowej. W obu procesach pomiary realizowano kilkakrotnie stosując w kolejnych cyklach tą samą próbkę katalizatora. Próbki katalizatorów po procesie analizowano pod kątem zmian strukturalnych, zmian wielkości, a nawet kształtu krystalitów, migracji poszczególnych pierwiastków. Wykazano m.in. wysoką aktywność otrzymanych katalizatorów zarówno w reakcji utleniania sadzy oraz propanu. Stwierdzono wzrost aktywności katalizatorów ze wzrostem zawartości domieszek, a także poprawę aktywności po osadzeniu nanocząstek tlenków na powierzchni funkcjonalizowanego nośnika. Większą aktywność obserwowaną dla układów modyfikowanych rutenem wiązano ze wzrostem mobilności tlenu w strukturze CeO_2 . Badania jednocześnie ujawniły zmiany zachodzące podczas pracy katalizatorów skutkujące obniżeniem ich aktywności. Wiązano je ze zmianami strukturalnymi, tworzeniem krystalitów RuO_2 lub zmianami morfologii nanocząstek CeO_2 , wynikających m.in. z ekspozycji na mniej aktywne płaszczyzny krystalograficzne. Uzyskane wyniki badań odnoszono do danych publikowanych w literaturze. Drobną uwagę jaką w tym miejscu można zgłosić to brak bardziej szczegółowych informacji na temat właściwości badanej sadzy, czy też brak bardziej wyczerpującej analizy zjawisk zachodzących na poziomie molekularnym podczas utleniania sadzy oraz propanu. Zdaję sobie jednak sprawę, że są to aspekty wykraczające nieco ponad zakres niniejszej rozprawy i będą mogły być przedmiotem dalszych prac.

Kluczowym elementem pracy jest podsumowanie zawierające syntetyczny opis uzyskanych wyników oraz wnioski końcowe, logicznie wypływające z dyskusji zaprezentowanych wyników badań.

Praca generalnie napisana jest poprawną polszczyzną, w sposób przejrzysty i estetyczny. Z formalnego punktu widzenia można odnotować kilka nieprecyzyjnych określeń, takich jak np.

- str. 68 - „adsorpcja zanieczyszczeń z powietrza takich jak np. węglany”, zapewne chodziło o adsorpcję CO_2 powodującego wytworzenie węglanów,

- str. 20 - brak jednoznacznego opisu symbolu Δz_k w równaniu (1),

- str. 26 - „...adsorbat reaguje z tlenem obecnym w aktywnym podłożu i wraz z nim desorbuje z powierzchni CeO_2 ”, powinno raczej być „...adsorbat reaguje z tlenem obecnym w aktywnym podłożu i powstały produkt desorbuje z powierzchni CeO_2 ”.

- drobne błędy edytorskie, m.in. stawianie przecinka przed spójnikiem „oraz”. Są to jednak błędy nie mające wpływu na całościowy obraz pracy i jej wartość merytoryczną.

Reasumując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr. inż. Karoliny Ledwy stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata, potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, a tym samym spełnia w pełni wszystkie warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003 Nr 65, poz. 595 z późn. zm.) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261), wnoszę o dopuszczenie Pani mgr. inż. Karoliny Ledwy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o **wyróżnienie rozprawy doktorskiej**. Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Ledwy ma wysoką wartość naukową. Przygotowana została w sposób staranny. Badania zostały dobrze zaplanowane i przeprowadzone z wykorzystaniem szeregu zaawansowanych technik eksperymentalnych. Potwierdzeniem wysokiej jakości badań oraz uzyskania wartościowych wyników są artykuły naukowe już opublikowane lub przesłane do druku do renomowanych czasopism o bardzo wysokim współczynniku wpływu (np. aktualne współczynniki IF czasopism, w których opublikowano artykuły wynoszą odpowiednio: *Applied Surface Science* – 5,155, natomiast *Applied Catalysis B* - 14,229). Warto zwrócić uwagę, iż według zestawienia zamieszczonego na końcu pracy wyniki badań prezentowane były także w formie wystąpień ustnych i posterów na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych. Potwierdzeniem wysokiej jakości pracy badawczej oraz aktywności naukowej Pani mgr inż. Karoliny Ledwy jest także udział w szkoleniach i warsztatach, a także realizacja projektów badawczych. Pani mgr inż. Karolina Ledwa była kierownikiem dwóch grantów wewnętrznych INTiBS PAN dla doktorantów obejmujących zagadnienia rozprawy doktorskiej oraz dodatkowo kierownikiem grantu NCN Preludium 12 (nr UMO-2016/23/N/ST4/03177), a także wykonawcą w grantie NCN: SONATA 11 (nr DEC-2016/21//D/ST5/01638).

dr hab. Wojciech Gac, prof. UMCS