

Kraków, 11.11.2016



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr inż. Natalii Miniajłuk**

p.t.: „**Mieszane tlenki La-Mn jako katalizatory spalania
rozcieńzonego metanu**”

wykonanej w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw

na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej

promotorzy pracy: **Prof. dr hab. inż. Janusz Trawczyński**

Prof. dr hab. Mirosław Zawadzki

Wydział Chemii

Tematyka i cel pracy

Katalityczne spalanie metanu w ostatnim okresie stanowi obszar intensywnych badań, jest bowiem najbardziej efektywną metodę ograniczania emisji tego gazu do atmosfery. Metan uznawany jest za jeden z najważniejszych gazów cieplarnianych, którego współczynnik ocieplenia globalnego (GWP) określono na ponad 20-krotnie wyższy w porównaniu z przypisywanym dwutlenkowi węgla. Dlatego też, pomimo niskiego stężenia metanu w powietrzu atmosferycznym, jego wpływ na zjawiska klimatyczne uznaje się za znaczący. Implikuje to regulacje prawne dotyczące jego emisji i konieczność jej ograniczenia ze źródeł antropogenicznych, takich jak kopalnie węgla kamiennego, wysypiska śmieci, produkcja rolna, czy też przeróbka biomasy.

Proces katalitycznego spalania metanu wymaga pokonania kilku istotnych ograniczeń, wynikających głównie z natury chemicznej cząsteczki metanu i związanej z tym jej trudnej aktywacji oraz niskiego stężenia metanu w typowych źródłach emisji. Obecnie brak jest rozwiązań technologicznych, które umożliwiłyby efektywne katalityczne spalanie metanu o stężeniach rzędu 1% w uzasadnionym ekonomicznie oknie temperaturowych na układach katalitycznych

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

niezawierających metali szlachetnych. W tym kontekście poszukuje się konkurencyjnych układów katalitycznych, które będą stosunkowo tanie, aktywne, przyjazne dla środowiska i stabilne w warunkach procesu.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Natalii Miniajluk wpisuje się właśnie w ten aktualny nurt badawczy. Poświęcona jest zarówno zagadnieniom poznawczym, jak i praktycznym. Opisanie w niej badania dotyczą bowiem nowych ścieżek syntezy mieszanych tlenków o strukturze perowskitu, ustalenia korelacji pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi (skład, domieszkowanie, struktura, morfologia) a aktywnością katalityczną oraz opracowania aktywnych faz katalizatorów spalania rozcieńczonego metanu.

Opis ogólny

Praca zawiera 169 ponumerowanych stron i została zredagowana w układzie klasycznym. Po wstępie (rozd. 1), wprowadzającym w tematykę i kontekst rozprawy, następuje część literaturowa (rozd. 2) prezentująca zagadnienia związane z budową cząsteczki metanu, specyfiką źródeł emisji metanu w Polsce, układami katalitycznymi ze szczególnym uwzględnieniem przeglądu tlenków mieszanych. W rozdziale 3 następuje sformułowanie celu ogólnego oraz szczegółowych celów operacyjnych pracy doktorskiej. W kolejnym rozdziale poświęconym pracom eksperymentalnym opisano metody syntezy badanych materiałów perowskitowych, aparaturę i metody zastosowane do ich charakterystyki i testów katalitycznych (rozd. 4). Największy rozdział pracy poświęcony jest prezentacji uzyskanych wyników wraz z ich dyskusją (rozd. 5). Rozdział ten został podzielony na pięć podrozdziałów zgodnie z najważniejszymi podjętymi w pracy wątkami tematycznymi. W rozdziale 6 znajduje się zwięzłe dwustronicowe podsumowanie w postaci 9-ciu wypunktowanych wniosków końcowych. Pracę kończy spis odnośników literaturowych zawierający 184 pozycje (Literatura cytowana). Do pracy dołączono informacje dotyczące dorobku naukowego Doktorantki, wystąpień konferencyjnych, odbytych szkoleń, udziałów w projektach oraz otrzymanych stypendiów i nagród (rozd. 8 – 12).

Uwagi szczegółowe

Literaturowa część pracy została opracowana solidnie. Autorka dokonała właściwej selekcji informacji, niezbędnych do zrozumienia kontekstu przeprowadzonych w pracy badań oraz danych literaturowych dotyczących współczesnych trendów w badaniach nad katalizatorami i mechanizmami dopalania metanu. W części eksperymentalnej znaleźć można zwięzły, ale wystarczający opis metod syntezy perowskitów, zastosowanej aparatury i technik badawczych oraz procedur pomiarowych. Podkreślić należy, że Autorka wykorzystwała szeroki warsztat eksperymentalny obejmujący: charakterystykę strukturalną (XRD), morfologiczną (SEM/TEM), adsorpcyjną BET, TPD-O₂ i CO₂, właściwości kwasowo-zasadowe (rozkładu cyklohesanolu), skład powierzchni (XPS), redukowalność (TPR-H₂) oraz aktywność katalityczną w docelowej reakcji spalania metanu.

W pracy opisano systematycznie przeprowadzone badania dla kilku serii tlenków mieszanych o strukturze perowskitu, analizując wpływ różnych czynników na ich aktywność katalityczną. W szczególności zbadano wpływ: metody syntezy (LaMnO₃ i La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃), rodzaju kationu w pozycji B (LaMnO₃, LaFeO₃, LaCoO₃), rodzaju kationu w pozycji A (La_{0,8}M_{0,2}MnO₃, M = Sr, Mg, Ca, Ba, przy czym domieszkowanie jonami strontu przeprowadzono w szerokim zakresie stężeń) na aktywność katalityczną. Wyniki są stosunkowo dobrze udokumentowane, ich prezentacja jest metodycznie poprawna i w większości klarowna, szata graficzna rysunków i wykresów poprawna. Założenia przyjęte do interpretacji wyników są racjonalne, a ich dyskusja zasadniczo spójna.

Do najciekawszych wyników i osiągnięć pracy należy zaliczyć:

1. Opracowanie i wykonanie syntez serii tlenków mieszanych o zróżnicowanym składzie i strukturze perowskitu kilkoma metodami, ze szczególnym uwzględnieniem metody solwotermalnej z dodatkiem glikolu etylenowego, prowadzącej do najaktywniejszych układów katalitycznych.

2. Wykonanie systematycznych badań na wielu preparatach i uzyskanie zbioru dobrze udokumentowanych wyników dotyczących charakterystyki strukturalnej i powierzchniowej faz perowskitowych oraz ich reaktywności powierzchniowej.
3. Wykazanie szeregu zależności pomiędzy składem chemicznym faz perowskitowych, stężeniem reaktywnych form tlenu na powierzchni oraz mobilnością jonów tlenkowych w strukturze a ich aktywnością katalityczną.
4. Poszerzenie wiedzy podstawowej w zakresie domieszkowania faz perowskitowych i mechanizmu katalitycznego spalania metanu na badanych układach modelowych, które może posłużyć do racjonalnego projektowania skutecznych katalizatorów utleniania metanu.

W pracy natrafiłem na drobne błędy, nieścisłości, literówki, czy też niezrozumiałe zdania (zaczynając od pierwszego zdania pracy, str. 8), jednakże zasadniczo nie wpływają one na odbiór przesłania merytorycznego. Nie jestem purystą językowym, ale z obowiązku recenzenta muszę wspomnieć, że w całej pracy błędnie zapisane są nazwiska obcojęzyczne np. Eleya-Rideala, Marsa-van Krevelena, Bronsteda, Goldschmidta, itd. (w pracy np. str. 23, 28, 35, Eley-Riedel'a, Mars'a-van Krevelen'a, Bronsted'a, Goldschmidt'a).

Zauważone niedociągnięcia i elementy problematyczne, które chciałbym przedyskutować z Autorką w trakcie obrony:

1. Wykres na rys. 32 (str. 81) jest niejasny. Nie wiadomo co znajduje się na osi rzędnych opisanej jako „właściwości fizykochemiczne”.
2. Podane w tabeli 43 wartości średniego rozmiaru krystalitów nie zgadzają się z wartościami powierzchni właściwej (tabela 44). Jakie jest wyjaśnienie braku korelacji pomiędzy tymi parametrami?
3. Przy analizie widm XPS pojawia się określenie „teoretyczny skład powierzchni” (np. w tabelach 23, 33). Teoretyczny skład powierzchni będzie silnie zależał od

eksponowanych płaszczyzn krystalograficznych. Jakie terminacje sieci perowskitów Autorka brała pod uwagę?

4. Autorka w kilku miejscach stwierdza, że aktywność katalityczną można powiązać z obecnością powierzchniowego tlenu α . Czy na podstawie zebranego materiału doświadczalnego można narysować wykres: aktywność katalityczna - stężenia tlenu α , który zilustrowałby tę zależność?

Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawione uwagi dyskusyjne oraz drobne niedociągnięcia nie mają istotnego wpływu na moją całościową pozytywną ocenę pracy. Bez wątpienia zawiera ona nowe elementy dotyczące wiedzy na temat syntezy aktywnych katalitycznie tlenków mieszanych oraz ich aktywności w utlenianiu metanu. Autorka wykazała się umiejętnościami zarówno syntezy, jak i wykorzystania w badaniach metod służących do charakterystyki materiałów tlenkowych. Niewątpliwy atut pracy stanowią systematyczne badania dużej liczby preparatów (o zmiennym składzie, morfologii, sposobie otrzymywania), czyniąc wyniki dobrze udokumentowanymi.

W podsumowaniu stwierdzam, że mgr inż. Natalia Miniajluk przedstawiła rozprawę doktorską, zawierającą interesujące wyniki z elementami nowości naukowej. W mojej opinii spełnia ona wymagania formalne i zwyczajowe, stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (D.U.R.P., nr 65, poz. 595, roz. 3, art. 26). Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

A. Kotarba