

## RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr inż. Natalii Miniajłuk**

p.t.: „**Mieszane tlenki La-Mn jako katalizatory spalania rozcieńczonego 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**

Całkowite utlenienie metanu z wykorzystaniem katalizatorów heterogenicznych jest procesem ważnym i bardzo perspektywicznym. Pozwala na znaczne obniżenie temperatury reakcji w porównaniu ze spalaniem płomieniowym, przez co praktycznie eliminuje emisję do atmosfery szkodliwych tlenków azotu. Umożliwia utlenienie metanu w mieszaninach o niskim stężeniu tego gazu (powietrze powentylacyjne kopalń węgla kamiennego, wysypiska śmieci). Coraz bardziej realne wprowadzenie technologii opartych na spalaniu katalitycznym w celu wykorzystania ogromnych ilości metanu emitowanego przez kopalnie (w Polsce blisko 1 mld m<sup>3</sup>, z czego jedynie ok. 20% wychwytywanego w instalacjach odmetanowania) ma istotne znaczenie ekonomiczne (produkcja energii, ograniczenie kosztów emisji do atmosfery CO<sub>2</sub>), jest również ważne dla ochrony środowiska ze względu na rolę metanu w zwiększaniu efektu cieplarnianego.

Katalizatory tlenkowe o strukturze perowskitu uważane są za najbardziej obiecującą alternatywę układów katalitycznych opartych na metalach szlachetnych (Pd, Pt).

Wybór obszaru badawczego i tematu rozprawy mgr inż. Natalii Miniajłuk jest więc trafny i uzasadniony aktualnością i potencjalną możliwością praktycznego wykorzystania wyników pracy. Podstawowym jej celem było określenie wpływu metody syntezy mieszanych tlenków LaBO<sub>3</sub> (B = Mn, Co, Fe) oraz La<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; Me = Sr, Ca, Mg, Ba) o strukturze perowskitu na ich właściwości fizykochemiczne oraz katalityczne w reakcji utleniania metanu. Praca została wykonana w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej w zespole kierowanym przez prof. dr hab. inż. Janusza Trawczyńskiego, w ścisłej współpracy z Oddziałem Chemii

Nanomateriałów i Katalizy INTiBS PAN we Wrocławiu, z którego wywodzi się współpromotor pracy – prof. dr hab. Mirosław Zawadzki.

Praca liczy 169 ponumerowanych stron i ma układ typowy dla rozpraw doktorskich. Składa się ze wstępu, części literaturowej, celu i zakresu pracy, części doświadczalnej, wyników i dyskusji, wniosków oraz cytowanej literatury (184 pozycje, w większości oryginalne artykuły naukowe opublikowane w XXI w.). W ostatnim rozdziale autorka przedstawiła swój dotychczasowy, bardzo znaczący dorobek naukowy, obejmujący współautorstwo 4 publikacji (+ 3 wysłane do druku) w czasopismach z bazy JCR, 1 zgłoszenie patentowe, kilkanaście doniesień konferencyjnych oraz czynny udział w realizacji trzech projektów badawczych.

Struktura pracy i proporcje między poszczególnymi rozdziałami są właściwe.

W części literaturowej doktorantka omówiła właściwości metanu, problemy związane z emisją tego gazu do atmosfery, mechanizmy spalania lotnych węglowodorów, typy katalizatorów spalania metanu ze szczególnym uwzględnieniem złożonych układów tlenkowych, a także metody syntezy mieszanych tlenków o strukturze perowskitu oraz właściwości tlenkowych układów La-Mn. Opracowanie to stanowi dobre wprowadzenie do dalszych części pracy. Szkoda jedynie, że doktorantka nie przedstawiła, choćby krótko, literaturowego stanu wiedzy n.t. właściwości układów  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  tym bardziej, że były bardzo istotnym elementem przeprowadzonych badań. Zabrakło również krytycznej analizy, porównującej wady i zalety dwóch podstawowych typów katalizatorów spalania metanu opartych na metalach szlachetnych albo układach tlenkowych.

W części metodycznej autorka omówiła metody i warunki preparatyki badanych katalizatorów oraz, w bardzo zwięzły sposób, metody i procedury badawcze stosowane w pracy. Na podkreślenie i uznanie zasługuje wykorzystanie dużej liczby zaawansowanych metod i technik instrumentalnych dla scharakteryzowania właściwości badanych katalizatorów, m.in. XRD,  $\text{SSA}_{\text{BET}}$ , SEM, TEM,  $\text{TPRH}_2$ ,  $\text{TPD}_{\text{O}_2}$ ,  $\text{TPD}_{\text{CO}_2}$ , XPS, określenie właściwości kwasowo-zasadowych metodą rozkładu cykloheksanolu.

Zakres badań był bardzo szeroki i obejmował wybór optymalnej metody preparatyki katalizatorów  $\text{LaMnO}_3$  oraz  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ , a w dalszej kolejności, po wyborze metody solwotermalnej, preparatykę pozostałych katalizatorów i określenie wpływu:

- i/ rodzaju metalu w pozycji B perowskitów  $\text{LaBO}_3$  (B = Mn, Co, Fe),
- ii/ stopnia zastąpienia lantanu strontem układzie  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5),
- iii/ rodzaju rozpuszczalnika zastosowanego w solwotermalnej preparatyce katalizatorów  $\text{LaMnO}_3$  oraz  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ,



iv/ rodzaju metalu (Me = Sr, Ba, Ca, Mg) częściowo ( $x = 0,2$ ) zastępującego lantan w układzie  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ ,

na właściwości fizykochemiczne i/lub katalityczne w reakcji spalania metanu w mieszaninie gazowej, zawierającej 0,6 % obj.  $\text{CH}_4$ .

Doktorantka spreparowała bardzo dużą liczbę próbek katalizatorów oraz przeprowadziła wiele badań ich właściwości, z wykorzystaniem wyszczególnionych wyżej metod badawczych. Przedstawiła je w sposób właściwy i czytelny oraz podjęła próbę interpretacji i dyskusji wyników, co nie było zadaniem łatwym, biorąc pod uwagę ich mnogość oraz fakt, że nie zawsze były spójne i zgodne z oczekiwaniami, wynikającymi z analizy dostępnej literatury. Na szczególną uwagę zasługuje pogłębiona analiza wyników XRD, obejmująca określenie układu krystalograficznego, grupy przestrzennej oraz parametrów sieciowych badanych próbek oraz analiza tekstury katalizatorów w oparciu o wyniki SEM i TEM. Bardzo interesujące było również podjęcie kompleksowych badań, zmierzających do określenia zróżnicowanych form tlenu oraz wartościowości manganu w badanych katalizatorach, mających istotny wpływ na ich aktywność. Doktorantka wykorzystwała w tym celu wyniki badań  $\text{TPR}_{\text{H}_2}$ ,  $\text{TPD}_{\text{O}_2}$ , XPS oraz zasadowości próbek. Choć niektóre tezy są bardzo dyskusyjne, autorka pracy wykazała się umiejętnością prowadzenia badań na dobrym poziomie naukowym z wykorzystaniem różnorodnych, trudnych metod badawczych a także umiejętnością interpretacji uzyskanych wyników oraz ich racjonalnej dyskusji. Pewien niedosyt pozostawiają wnioski, zaprezentowane na końcu rozprawy. Są one w większości bardzo ogólne i nie oddają ogromu wykonanej pracy oraz bogactwa i różnorodności uzyskanych wyników. Za najistotniejsze, doktorantka uznała:

- wytypowanie metody solwotermalnej, z wykorzystaniem jako rozpuszczalnika glikolu etylenowego, jako optymalnej dla otrzymania aktywnych w reakcji spalania metanu katalizatorów  $\text{LaMnO}_3$ ,
- powiązanie wysokiej aktywności  $\text{LaMnO}_3$  z powierzchnią właściwą katalizatora, podatnością na redukcję oraz występowaniem reaktywnych form elektrofilowego tlenu,
- określenie korelacji pomiędzy elektroujemnością metalu w pozycji B w katalizatorach  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$   $\text{LaFeO}_3$  a ich aktywnością w reakcji spalania metanu,
- zaskakujący, sprzeczny z większością doniesień literaturowych, negatywny wpływ częściowego zastąpienia lantanu strontem a w jeszcze większym stopniu jonami innych wapniowców (Ca, Ba, Mg), na aktywność odpowiednich katalizatorów w reakcji spalania metanu.

Najbardziej dyskusyjnym elementem jest dokonany na podstawie wyników rozdziału 5.1., kluczowy dla dalszej części pracy wybór metody solwotermalnej, jako optymalnej dla preparatyki pozostałych katalizatorów, ponieważ:

- dane zawarte w tabeli 17 zdają się wskazywać, że aktywność katalizatora  $\text{LaMnO}_3$  otrzymanego metodą spalania chemicznego jest co najmniej taka sama jak aktywność katalizatora otrzymanego metodą solwotermalną. W przypadku katalizatorów o składzie  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  przewaga otrzymanego metodą spalania chemicznego jest już bardzo wyraźna,
- wiązanie aktywności wymienionych powyżej katalizatorów z ilością desorbowanego tlenu lub wielkością powierzchni właściwej jest nieprzekonujące. W przypadku katalizatorów otrzymanych metodą solwotermalną mniej aktywny katalizator  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  uwalnia więcej tlenu niż znacznie aktywniejszy  $\text{LaMnO}_3$  a dla katalizatorów otrzymanych metodą spalania chemicznego efekt jest odwrotny (tabela 13). Natomiast powierzchnie właściwe analogicznych katalizatorów otrzymanych obiema metodami różnią się nieznacznie, praktycznie są takie same,
- uszeregowanie aktywności katalizatorów w zależności od metody preparatyki w oparciu o  $T_{50\%}$  jest wyborem arbitralnym. Gdyby wziąć pod uwagę  $T_{10\%}$  lub  $T_{90\%}$  kolejność byłaby inna.

W sumie można odnieść wrażenie, że autorce z jakichś powodów zależało na uznaniu metody solwotermalnej za najwłaściwszą do syntez pozostałych katalizatorów. Owo pisanie „na tezę” i prawie całkowite zignorowanie w dyskusji obiecujących właściwości katalizatorów otrzymanych metodą chemicznego spalania stanowi dość istotne uchybienie pracy. Z drugiej jednak strony świadczy o rzetelności doktorantki. Mogła bowiem nie umieszczać w pracy wyników, odnoszących się do tych katalizatorów, nie dając w ten sposób okazji recenzentowi do krytycznych uwag.

W rozprawie można znaleźć więcej, na ogół niezbyt istotnych uchybień, np.:

- opisy maksimów pochłaniania wodoru tego samego profilu  $\text{TPR}_{\text{H}_2}$  katalizatora  $\text{LaMnO}_3$  otrzymanego metodą solwotermalną na rys. 24 i 38 różnią się ( $380\text{ }^\circ\text{C}$  i  $790\text{ }^\circ\text{C}$  na str. 68 wobec  $375\text{ }^\circ\text{C}$  i  $820\text{ }^\circ\text{C}$ );
- stwierdzenie, że katalizator wytworzony metodą pirolizy par charakteryzuje się małą podatnością na redukcję, wobec stosunkowo niewielkich różnic w położeniu maksimów (odpowiednio  $397\text{ }^\circ\text{C}$  i  $849\text{ }^\circ\text{C}$ ), w porównaniu z katalizatorami otrzymanymi innymi metodami, jest nieuprawnione;



- dla katalizatorów, w których możliwe jest powstawanie węglanów w wyniku oddziaływań z CO<sub>2</sub>, wyniki TPD<sub>CO2</sub> są niemiernodajne,
- dane odnoszące się do struktury układów La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5) podane na stronach 99 i 114 są niespójne.

Pod względem formalnym rozprawa doktorska mgr inż. Natalii Miniajluk nie wzbudza większych zastrzeżeń. Edycja jest staranna. Trochę kłopotu sprawia odczytanie nakładających się, narysowanych bardzo cienkimi liniami profili (np. TPR). Praca napisana jest poprawnym językiem. Drobne błędy, przede wszystkim literowe, nie mają znaczenia. Niefortunne jest moim zdaniem, użyte już w tytule pracy określenie *katalizatory spalania rozcieńczonego metanu*. Wprawdzie krótko i wiadomo o co chodzi ale jednak nie brzmi najlepiej.

Przedstawione uwagi dyskusyjne bądź krytyczne nie umniejszają wartości merytorycznej rozprawy, która wnosi szereg istotnych elementów do wiedzy o budowie i właściwościach złożonych układów tlenkowych o strukturze perowskitu, w aspekcie ich potencjalnego wykorzystania jako katalizatorów spalania metanu w mieszaninie, zawierającej niewielkie ilości tego gazu.

Reasumując stwierdzam z przekonaniem, że rozprawa mgr inż. Natalii Miniajluk spełnia wymagania, stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, wobec czego **wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej autorki do publicznej obrony.**

