

Recenzja

Pracy doktorskiej mgr Małgorzaty Rutkowskiej

pt. "Catalytic decomposition of N_2O using a new generation of functionalized microporous and mesoporous inorganic materials"

Przedłożona do recenzji praca doktorska p. mgr. **Małgorzaty Rutkowskiej** została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w ramach programu MPD (Międzynarodowe Projekty Doktoranckie realizowane przez Fundacje na rzecz Nauki Polskiej.) Praca została wykonana pod kierunkiem dr hab. Lucjana Chmielarza, prof. UJ.

Określony w tytule temat pracy dotyczył badań nad reakcją rozkładu N_2O z użyciem katalizatorów, które stanowiły funkcjonalizowane mikro- i mezoporowate materiały nieorganiczne.

Tlenek azotu (I) przez długi czas uznawany był za substancję obojętną dla środowiska naturalnego. Najnowsze badania wykazały jego niekorzystny wpływ na środowisko. Głównymi źródłami emisji podtlenku azotu do atmosfery, związanymi z działalnością człowieka, są uprawy rolne, spalanie biomasy, spalanie paliw w silnikach spalinowych fabryki kwasu azotowego czy kwasu adypinowego.

Obecny w atmosferze N_2O absorbuje promieniowanie podczerwone, przez co zwiększa efekt cieplarniany. Jego wskaźnik GWP (z ang. Global Warming Potential) jest 310 razy większy od jednego z najpopularniejszych gazów cieplarnianych, jakim jest CO_2 . Szacuje się, że mimo stosunkowo niewielkiej emisji N_2O jego wkład w globalne ocieplenie może wynosić ok. 6%.

Biorąc to wszystko pod uwagę zrozumiąta jest konieczność opracowania odpowiednich metod, np. katalitycznych, które umożliwiłyby rozkład N_2O do azotu i tlenu. Zatem temat podjęty w ocenianej pracy doktorskiej jest jak najbardziej aktualny i stanowi ciągle wyzwanie dla naukowców zajmujących się katalizą heterogeniczną.

Celem ocenianej pracy było opracowanie i otrzymanie aktywnych i stabilnych katalizatorów umożliwiających rozkład N_2O .

Oceniana praca została przygotowana według odmiennej procedury niż tradycyjne rozprawy doktorskie. Składa się z dwóch zasadniczych części oraz załączników. W pierwszej części, na którą składa się 30 stron doktorantka przedstawiła główne tezy swojej pracy oraz wnioski końcowe. Część druga zawiera kopie sześciu publikacji, które powstały jako rezultat badań własnych prowadzonych w ramach pracy doktorskiej. Dotyczą reakcji rozkładu tlenu azotu (I) i stanowią zwartą całość, która bardzo dobrze koresponduje z tytułem pracy doktorskiej. Załączniki zawierają: oświadczenia współautorów, spis wszystkich publikacji własnych (9 pełnotekstowych, 3 w recenzowanych materiałach konferencyjnych), spis konferencji naukowych, w których prace doktorantki były prezentowane (17-krotnie na konferencjach międzynarodowych i 23-krotnie na konferencjach krajowych). Ponadto załączony został spis stypendiów naukowych (3), których p. mgr Rutkowska była beneficjentem, spis projektów naukowych, w których brała udział oraz lista otrzymanych nagród.

Przedstawiona w tej formie praca jest oczywiście jak najbardziej dopuszczalna w świetle obowiązującej ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.).

Artykuły, które stanowią postawę pracy doktorskiej zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach, takich jak: Journal of Porous Materials (IF 1,348), Catalysis Today (IF 2,98), Thermal Analysis Calorimetry (IF 1,982) czy Applied Catalysis, B: Environmental (IF 5,825).

Z przedstawionych oświadczeń współautorów publikacji mgr Rutkowskiej oraz z jej oświadczenia wynika, że była ona w dużej mierze główną autorką tych prac. Przygotowywała katalizatory, wykonywała testy katalityczne oraz odpowiednie badania ich właściwości fizykochemicznych jak również przygotowywała manuskrypty do publikacji. Jedynie w przypadku jednej z wymienionych publikacji wkład autorki w jej powstanie ograniczony był tylko do przeprowadzenia odpowiednich testów katalitycznych. Biorąc to wszystko pod uwagę stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia warunki samodzielności jakich należy oczekiwać od prac doktorskich.

Z lektury przedstawionych publikacji wynika, że doktorantka wykonała ogromną pracę doświadczalną z udziałem całej gamy różnych katalizatorów. Obiektami badań były mikro- i mezoporowate materiały takie jak mezoporowata krzemionka SBA-15 modyfikowana Rh, Cu, A., Fe, Ti, materiały tlenkowe na bazie hydrotalkitu, materiały tlenkowe typu Co-Ce-O, oraz zeolity Beta, ZSM-5 i Y. Właściwości fizykochemiczne tych

materiałów zostały określone za pomocą różnorodnych technik badawczych, które umożliwiły zbadanie:

- składu pierwiastkowego i fazowego z wykorzystaniem metod XRD i ICP;
- wielkości powierzchni właściwej oraz rozmiar porów za pomocą techniki BET;
- natury katalizatora przy użyciu metod spektroskopowych UV – Vis -DR, XPS, FTIR oraz EPR;
- redukowalności katalizatorów techniką TPR;
- morfologię powierzchni, dyspersję metalu oraz rozmiar krystalitów z zastosowaniem metody TEM, SEM i metod chemisorpcyjnych;
- kwasowości badanych układów za pomocą TPD – NH₃
- określenie aktywności katalitycznej w reakcji rozkładu N₂O.

Wnioski końcowe z przeprowadzonych prac badawczych i dyskusji otrzymanych wyników wskazują na pomyślne zrealizowanie postawionych celów pracy. Szczególnie ważne są tu wyniki i wnioski dotyczące badań z udziałem katalizatorów typu Co-Ce-O. Doktorantka stwierdziła ich bardzo wysoką aktywność w reakcji rozkładu N₂O. Szkoda jednak, że w tym przypadku nie zostały przeprowadzone testy stabilności tych katalizatorów. Gdyby była ona równie wysoka jak aktywność stwarzałoby to możliwości praktycznego zastosowania tych katalizatorów w procesie usuwania N₂O.

Chciałbym również podkreślić bardzo dobre przygotowanie części pierwszej rozprawy, w której doktorantka niezależnie od załączonych publikacji przedstawiła tezy swojej pracy. Zostało to zrobione w sposób charakterystyczny dla tradycyjnych rozpraw doktorskich, które zawierają część literaturową i doświadczalną. Z oczywistych względów zostało to zrobione w formie mocno skróconej. Niemniej na podkreślenie zasługuje sposób prezentacji zarówno wyników własnych jak i odpowiednich danych literaturowych. Zawarte rysunki i opisy są bardzo dobrze przygotowane również pod względem edytorskim.

Reasumując, uważam, że zakres wykonanych badań, a także dobór metod badawczych i sposób opracowania wyników i ich interpretacja odpowiadają oczekiwaniom, jakim sprostać powinni kandydaci do uzyskania stopnia naukowego doktora.

Jak wcześniej stwierdziłem podstawę pracy stanowi sześć artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach takich jak Applied Catalysis czy Catalysis Today. Oznacza to, że prace te zostały już wcześniej poddane procedurze oceny, przez odpowiednich specjalistów. Fakt ten tylko pozornie ułatwia recenzentowi zadanie związane z oceną pracy, a raczej go utrudnia. Dlatego, że polemika z doktorantką na temat treści zawartych w tych

publikacjach oraz sposobu prezentacji wyników jest jednocześnie polemiką z recenzentami, którzy wcześniej oceniali te prace i uznali, że spełnia ona określone wymogi.

Niemniej, jak w każdych nawet bardzo dobrych czy znakomitych pracach naukowych również w tych poddanych wcześniej procedurze oceny są elementy niejasne, dyskusyjne i polemiczne. Oczywiście nie są od tego również wolne przedstawione publikacje p. mgr Rutkowskiej.

Biorąc to pod uwagę jestem bardzo ciekaw opinii czy komentarza doktorantki w odniesieniu do następujących kwestii:

- Doktorantka stwierdziła, że badała katalizatory z przeznaczeniem ich do niskotemperaturowego rozkładu N_2O . Jednak wszystkie badania zostały przeprowadzone w zakresie temperatur 250-500°C. Dla najlepszych katalizatorów 100% konwersja została odnotowana w temperaturze 400 czy 450°C. Temperatury te raczej trudno nazwać niskimi. Czy w związku z tym należy uznać, że temat niskotemperaturowego rozkładu N_2O z udziałem materiałów, jakie doktorantka badała w swojej pracy jest tematem zamkniętym? Zamkniętym dlatego, że być może badane materiały pomimo licznych modyfikacji z różnych względów nie są w stanie zapewnić 100% konwersji N_2O , np. w temperaturach nie wyższych niż 100°C ?

- Doktorantka stwierdziła, że aktywność katalizatorów typu Rh-SBA-15 o zawartości rodu z zakresu 0,40-1,53 % w reakcji rozkładu N_2O bardzo silnie się zwiększała ze wzrostem stężenia Rh. Jednocześnie dyspersja rodu wraz ze wzrostem jego stężenia wyraźnie malała, a tzw. parametr TON (Turn-Over-Number) pozostawał praktycznie stały. Doktorantka interpretując ten wynik stwierdziła, że aktywność rodu niezależnie od tego czy występuje on z powstania małych klastrów czy dużych agregatów, jest podobna. Związku z tym nasuwają się tu dwa pytania:

1. Czy aktywność katalizatorów Rh-SBA-15 wyrażona poprzez konwersję N_2O zmieniłaby się ze wzrostem stężenia Rh w sposób mniej lub bardziej liniowy?
2. Czy należałoby oczekiwać określonego optimum stężenia użytego Rh, które gwarantowałoby najwyższą aktywność w badanej reakcji?

Szkoda, że w tych badaniach nie wykonano odpowiednich testów stabilności działania katalizatorów. Wyniki otrzymane z takich badań byłoby niezmiernie interesujące i umożliwiłyby chyba na bardziej szczegółowe poznanie mechanizmu działania tych katalizatorów w badanej reakcji.

- Produktem reakcji rozkładu N_2O jest oczywiście tlen, który jak wynika z przedstawionych w części pracy mechanizmów może zatruwać powierzchnie katalizatora dezaktywując w ten sposób katalizator. Oczywiście taką dezaktywację może powodować również tlen zawarty w strumieniu gazów reakcyjnych. Doktorantka stosowała mieszaninę reakcyjną złożoną z N_2O i tlenu oraz H_2O . Rozumiem intencję zastosowania właśnie takiego składu mieszaniny gazowej. Szkoda jednak, że dla celów porównawczych nie zostały wykonane badania, które przedstawiałyby jak zmienia się aktywność i stabilność katalizatorów, gdy strumień gazów reakcyjnych nie zawiera tlenu, a katalizatory byłyby zredukowane wcześniej w warunkach „in situ”.

- Szkoda również, że niezwykle bogate i ciekawe wyniki z pomiarów związanych z wyznaczeniem kwasowości powierzchni nie zostały w pełni wykorzystane do zinterpretowania aktywności katalizatorów w badanej reakcji.

- Niezwykle ciekawe wyniki zostały przedstawione w pracach dotyczących katalizatorów zeolitowych, aczkolwiek w odniesieniu do katalizatorów opartych na zeolicie ZSM-5 odczuwam pewien „niedosyt”. Ten rodzaj materiałów był przedmiotem zainteresowania różnych ośrodków badawczych zajmujących się katalizą pod kątem ich zastosowania w reakcji rozkładu tlenku azotu (II) oraz (I). Stwierdzono, że najwyższą aktywność w rozkładzie NO wykazuje zeolit ZSM-5 modyfikowany kationami miedzi, natomiast modyfikacja kationami żelaza zapewnia wysoką aktywność w rozkładzie N_2O . Jednocześnie stwierdzono, że szczególnie wysoką aktywność w tych reakcjach wykazują zeolity, w których uzyskano określony stopień wymiany jonowej, na ogół jest nieznacznie wyższy od tego, który wynika ze stechiometrii. Doktorantka w swojej pracy zaprezentowała wyniki odpowiednich testów w odniesieniu do katalizatorów zeolitowych ZSM-5 modyfikowanych żelazem o stałym jego stężeniu. Szkoda, że nie zostały wykonane badania, jak w zależności od stężenia jonów żelaza zmienia się aktywność katalizatorów w rozkładzie N_2O . Doktorantka próbowała tu zróżnicować właściwości katalityczne zeolitu FeZSM-5 poprzez zastosowanie różnych temperatur ich kalcynacji, ale nie było to zbyt efektywne. Ponadto katalizatory typu FeZSM-5 są tymi, na których w połowie lat dziewięćdziesiątych XX wieku stwierdzono, że w wyniku rozkładu N_2O powstaje specyficzna forma tlenu o niezwyklej reaktywności, którą nazwano alfa-tlenem (prace

Panova i współpracowników). Prace te są znane doktorantce, kilkakrotnie się ona na nie powoływała. Tym bardziej szkoda, że badając swoje katalizatory nie zweryfikowała ich działania pod kątem kreacji alfa-tlenu.

- Niezmiernie interesująco wygląda rysunek 5.8. przedstawiony na stronie 92 pracy, na którym doktorantka przedstawiła porównanie aktywności katalitycznej w reakcji rozkładu wszystkich badanych katalizatorów. Wynika z niego, że wszystkie badane grupy materiałów, z dwoma wyjątkami (katalizator Rh03SBA-15 i te oparte na strukturze Co-Ce-O) wykazywały porównywalną aktywność katalityczną niezależnie od sposobu ich otrzymania czy modyfikacji. W tym miejscu powstaje pytanie: z czym ostatecznie związana jest aktywność tych materiałów w reakcji rozkładu N_2O ?

Powyższe uwagi mają charakter polemiczny do przedstawionych w pracy zagadnień i nie wpływają na pozytywną ocenę całości pracy. Z przedstawionych wręcz znakomych osiągnięć doktorantki wynika, że jest ona niezwykle obiecującym młodym badaczem, o którym, a jestem o tym przekonany jeszcze nie raz usłyszymy.

Wniosek końcowy

Praca nie budzi żadnych istotnych zastrzeżeń zarówno pod względem formalnym, jak i merytorycznym. Wnosi wiele elementów nowości naukowej w odniesieniu do części badawczej, jak również interpretacyjnej. Analiza i interpretacja uzyskanych wyników wskazuje na dojrzałość naukową doktorantki. Otrzymane wyniki znacznie poszerzają dotychczasową wiedzę na temat reakcji rozkładu N_2O i możliwości zastosowań badanych materiałów jako katalizatorów tej reakcji

Podsumowując uważam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia całkowicie wszelkie warunki stawiane bardzo dobrym czy wręcz **wyróżniającym** się rozprawom doktorskim. Zwracam się więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr inż. **Małgorzaty Rutkowskiej** do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoką ocenę recenzowanej pracy, duże znaczenie otrzymanych wyników i niezwykle wysoki dorobek publikacyjny doktorantki **wnioskuje o jej wyróżnienie.**

I. Kocur