

Prof. zw. dr hab. Jacek M. Rynkowski  
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej  
Politechniki Łódzkiej  
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Łódź, 2013.12.18

## O C E N A

rozprawy habilitacyjnej oraz dorobku naukowego **dr inż. Rafała J. Wróbla** pt.:  
**„Aktywność katalityczna układów M-tlenek ceru (M=Pt,Pd,Cu) w reakcji utlenienia tlenku węgla”**

Dr inż. Rafał J. Wróbel ukończył w 1999 r. studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. W latach 2000-2004 odbył studia doktoranckie na macierzystym wydziale zakończone obroną pracy doktorskiej pt. „Badanie procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza”. Promotorem rozprawy był Pan prof. dr hab. Walerian Arabczyk. Od 2004 r. pracuje w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, początkowo na stanowisku asystenta, a od 2005 r. adiunkta.

### Ocena rozprawy habilitacyjnej

Przedstawioną do recenzji rozprawę habilitacyjną stanowi monografia p.t.: **„Aktywność katalityczna układów M-tlenek ceru (M=Pt,Pd,Cu) w reakcji utlenienia tlenku węgla”** wydana w 2013 roku przez Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie (ISBN 978-83-7663-149-3). Praca liczy 145 ponumerowanych stron. Bibliografia obejmuje 204 pozycje literaturowe. Rafał J. Wróbel jest jedynym autorem monografii. Tematyka rozprawy jest ważna i aktualna. Mimo prostej budowy cząsteczki tlenku węgla, mechanizm jego utleniania na powierzchni katalizatorów jest złożony, a towarzyszące reakcji zjawiska mają fundamentalne znaczenie dla rozwoju wiedzy o chemii powierzchni. Odkrycie oscylacyjnego charakteru reakcji utleniania CO na platynie było jednym z głównych osiągnięć, za które G. Ertl otrzymał w 2007 r. nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. Monografia Habilitanta, poprzez przedstawione w dalszej recenzji najważniejsze osiągnięcia, wnosi nowe, istotne elementy do wiedzy o oddziaływaniach metali, szczególnie platyny i palladu z  $\text{CeO}_2$  - jednym z najważniejszych składników tzw.

warstwy *washcoat* monolitycznych trójfunkcyjnych katalizatorów samochodowych, będącej w istocie nośnikiem fazy aktywnej, składającej się z metali szlachetnych – Pt, Pd oraz Rh. Wprowadzenie w końcu ubiegłego wieku  $\text{CeO}_2$  do warstwy *washcoat*, umożliwiło znaczne zawężenie tzw. okna $\lambda$ , a tym samym pozwoliło na znakomite zwiększenie selektywności reakcji unieszkodliwiania toksycznych związków zawartych w spalinach - redukcji  $\text{NO}_x$  oraz utlenienia CO i węglowodorów. Stało się tak dzięki szczególnej zdolności  $\text{CeO}_2$ , polegającej na uwalnianiu lub magazynowaniu tlenu, w zależności od składu mieszaniny gazowej, wpływającej na katalizator. Prace nad modyfikacją i udoskonaleniem katalizatorów TWC są ciągle w centrum zainteresowania naukowców, w związku z czym nowe informacje, dotyczące natury i charakteru oddziaływań  $\text{CeO}_2$  z metalami szlachetnymi, mają bardzo duże znaczenie, zarówno poznawcze, jak i praktyczne. Najwartościowsze osiągnięcia pracy, zdaniem recenzenta, dotyczą modelowych badań reakcji utleniania CO na tzw. odwrotnych układach  $\text{CeO}_x/\text{Pt}$  (111),  $\text{CeO}_x/\text{Pd}$  (111). Tego rodzaju badania pozwalają na precyzyjne określenie natury oddziaływań metalu z  $\text{CeO}_x$ . Do najpoważniejszych osiągnięć pracy można zaliczyć:

- zaproponowanie mechanizmu redukcji tlenku ceru tlenkiem węgla w wyniku procesu spillover CO z platyny na  $\text{CeO}_2$  oraz przedstawienie modeli odpowiednich procesów redoxowych w układzie  $\text{CeO}_x/\text{Pt}$  (111),
- opracowanie metody miareczkowania powierzchni monokryształów Pt(111) oraz Pd(111) tlenkiem węgla, umożliwiającej określenie stopnia pokrycia metalu tlenkiem ceru poniżej monowarstwy,
- zidentyfikowanie drugiego obszaru bistabilności w reakcji utleniania CO na powierzchni Pt(111) związanego z dodatkowym przejściem fazowym na powierzchni metalu,
- zidentyfikowanie oraz opracowanie metody oznaczania tlenu podpowierzchniowego w monokryształach Pd(111) na podstawie analizy przejścia KLL Augera,
- wykazanie podwyższonej aktywności katalitycznej powierzchni Pt(111) oraz Pd(111) na skutek modyfikacji struktury elektronowej metali w pobliżu wysepek tlenku ceru.

Wyniki badań katalizatorów proszkowych Pt/ $\text{CeO}_2$  mają nieco mniejsze znaczenie. Warto pamiętać, że w realnych katalizatorach TWC,  $\text{CeO}_2$  jest bardzo ważnym ale nie jedynym składnikiem warstwy „*washcoat*”. Kluczowe znaczenie ma także  $\text{ZrO}_2$ , który wywiera bardzo istotny wpływ na zwiększenie zdolności redox  $\text{CeO}_2$  jak również stan i dyspersję metalicznej fazy aktywnej. Być może szersze spojrzenie na naturę nośnika w katalizatorach TWC warto było choćby krótkiego omówienia w części literaturowej monografii.

Trzeba podkreślić, że osiągnięcie zamierzonych celów rozprawy wymagało znakomitego warsztatu badawczego, biegłości w posługiwaniu się oraz interpretacji wyników otrzymanych przy pomocy bardzo trudnych metod badawczych, przede wszystkim wysokopróżniowych technik spektroskopowych, umiejętności preparatyki i przygotowania monokryształów oraz opracowania procedur ich oczyszczania.

Od strony edytorskiej praca nie wzbudza żadnych zastrzeżeń. Jest napisana jasno, bardzo dobrym językiem, prezentowane tezy przedstawione są przekonująco. Pomimo, że sama rozprawa jest dziełem monoautorskim, oparta jest w dużym stopniu na 6 pracach opublikowanych w czasopismach *Vacuum*, *J.Phys.Chem C (2)*, *Surf.Sci.(2)* oraz *Annal. UMCS, Chemistry* oraz trzech przygotowywanych do druku. Wszystkie prace są współautorskie, co jest zrozumiałe, biorąc pod uwagę doświadczalny charakter prezentowanych badań oraz fakt, że stanowią one w dużym stopniu efekt współpracy Habilitanta z Katedrą Chemii Fizycznej Uniwersytetu Otto von Guericke w Magdeburgu. Sumaryczny IF prac cytowanych w monografii wynosi **14,621** (wg średniej 5 letniej), zaś liczba punktów wg listy MNiSW **144**. Współautorzy prac, w dołączonych oświadczeniach, potwierdzają duży udział dr Rafała Wróbla we wspólnych publikacjach, także tych przygotowywanych do druku i wyrażają zgodę na wykorzystanie ich w rozprawie habilitanta. Brak jest oświadczenia współautora trzech ważnych publikacji - dr Yu. Suchorskiego. Wprawdzie dr Stefan Becker, w swoim oświadczeniu, precyzuje także udział dr Suchorskiego, szkoda jednak, że dr Rafał Wróbel nie poprosił bezpośrednio tego współautora o stosowny dokument. Oświadczenie, że stracił z nim kontakt, jest mało przekonujące.

Nie ulega jednak wątpliwości, że duży udział Habilitanta w koncepcji badań, interpretacji wyników oraz przygotowaniu publikacji, jest bezsporny a w części prac dominujący.

Reasumując tę część recenzji, mogę z przekonaniem stwierdzić, że dr Rafał Wróbel przedstawił bardzo dobrą, reprezentującą wysoki poziom naukowy monografię, która bez wątpienia spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom habilitacyjnym.

### **Ocena działalności naukowej oraz całości dorobku Habilitanta**

Początkowy okres działalności naukowej dr inż. Rafała Wrobla związany jest z różnymi aspektami badań nad optymalizacją katalizatorów żelazowych reakcji syntezy amoniaku – wiodącej tematyki naukowej promotora prac magisterskiej i doktorskiej Habilitanta – prof. dr hab. Waleriana Arabczyka. Zajmował się m.in. badaniami struktury krystalicznej i właściwości azotków żelaza oraz modelowaniem procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza. W ramach tej tematyki opublikował razem ze swoim promotorem kilka prac, m.in. w *Sol. State Phenom.* oraz był współtwórcą

patentu. Podczas 3 miesięcznego stażu, który odbył w czasie studiów doktoranckich w Leibnitz Institute for Solid State and Materials Research, zajmował się nadprzewodnikami wysokotemperaturowymi  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . Współpracował z wieloma pracownikami naukowymi macierzystego Wydziału oraz Katedry Chemii Fizycznej Uniwersytetu w Magdeburgu, gdzie spędził w sumie 4 lata. Wynikiem współpracy były publikacje, dotyczące m.in. fotokatalizy, właściwości cieczy jonowych, właściwości i zastosowania nanomateriałów, np. nanorurek węglowych, nanoproszków  $\text{ZrO}_2$ , cienkich warstw  $\text{ZrO}_2/\text{Si}(111)$ , czerni węglowej, kompozytów  $\text{TiC}/\text{C}$  oraz  $\text{TiN}/\text{C}$  i in. Całkowity dorobek naukowy dr inż. Rafała Wróbla (po doktoracie zaznaczony pogrubioną czcionką) stanowi 26 (**23**) publikacje, w tym 25 (**22**) w czasopismach monitorowanych przez *Thompson Reuters Master Journal List*. Biorąc pod uwagę krótki okres publikowania (10 lat), dorobek taki należy uznać za dobry. Wyniki badań były przedstawiane w formie 27(**21**) doniesień konferencyjnych, w materiałach brak danych odnośnie charakteru tych wystąpień. Dr inż. Rafał Wróbel przedstawił 8 wykładów (w tym 4 na zaproszenie) na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Przez kilka lat czynnie uczestniczył w koordynowanym przez prof. dr hab. Helmuta Weiβa projekcie europejskim *Surface active sites and emission control catalysis* w ramach Piątego Programu Ramowego.

Wszechstronne zainteresowania naukowe oraz szeroka współpraca świadczą o wysokich kompetencjach i kwalifikacjach Habilitanta i dowodzą, że jest atrakcyjnym partnerem w realizacji konkretnych zadań badawczych. Wiąże się to także ze zdolnościami inżynierskimi i projektowymi, czego świadectwem są m.in. modyfikacja konstrukcji termowagi oraz konstrukcja instalacji do badań aktywności katalitycznej. Na podkreślenie i uznanie zasługuje również fakt, że tematyka rozprawy habilitacyjnej jest całkowicie inna, niż rozprawy doktorskiej. Pomimo, że tematyka związana z katalizatorami żelazowymi pozostała bliska Habilitantowi, o czym świadczy kilka prac na ten temat opublikowanych w ostatnich latach, zdecydował się na podjęcie zupełnie nowego zadania. Z innych aktywności dr inż. Rafała Wróbla należy wymienić organizację przetargów na zakup aparatury naukowej i opieka nad nią, współudział w organizacji kilku konferencji naukowych, opracowanie stron internetowych Instytutu oraz konferencji oraz kierowanie Polsko-Niemieckim Laboratorium Badania Ciała Stałego.

Na duże uznanie zasługuje także ciągłe dążenie dr inż. Rafała Wróbla do podnoszenia swych kwalifikacji zawodowych i naukowych poprzez ukończenie wielu kursów doskonalenia zawodowego oraz kursów internetowych, organizowanych przez znakomite jednostki naukowe, w tym legendarny *Massachusetts Institute of Technology*.

### **Działalność dydaktyczna**

Dr inż. Rafał Wróbel jest aktywnym nauczycielem akademickim. Prowadzi różnego typu zajęcia (wykłady, ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne). Do najważniejszych osiągnięć w tym zakresie należy zaliczyć przygotowanie i prowadzenie wykładów z przedmiotów *Fizykochemia powierzchni* oraz *Techniki badania produktów nieorganicznych*, pełnienie funkcji promotora pomocniczego w dwóch przewodach doktorskich oraz opiekę nad czterema pracami dyplomowymi.

### **Podsumowanie i wniosek końcowy**

Staranna analiza przedstawionych do recenzji materiałów skłania mnie do wniosku, że dr inż. Rafał Wróbel:

- przedstawił rozprawę habilitacyjną w istotny sposób poszerzającą wiedzę o przebiegu i mechanizmie reakcji utleniania tlenku węglach na modelowych katalizatorach typu metal – tlenek ceru, w szczególności układach  $\text{CeO}_x/\text{Pt}$  (111) oraz  $\text{CeO}_x/\text{Pd}$ ,
- jest bardzo zdolnym, ambitnym i twórczym naukowcem i nauczycielem akademickim,
- posiada znaczący dorobek naukowy, opublikowany w bardzo dobrych czasopismach, w większości zagranicznych,
- posiada umiejętność prowadzenia efektywnej współpracy naukowej, zarówno krajowej, jak i zagranicznej.

**Stwierdzam więc z przekonaniem, że dr inż. Rafał J. Wróbel spełnia wszystkie wymagania, stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego przez 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 (D.U.R.P., nr 65/03, poz. 595 ze zm.), wobec czego wnoszę do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Go do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.**

**Prof. dr hab. Jacek Rynkowski**