



## RECENZJA

rozprawy doktorskiej **Pani mgr Agaty Suchory**

pt. "Fluorek magnezu jako składnik strukturotwórczy w katalizatorach niklowych otrzymanych metodą strąceniową i metodą spaleniową. Preparatyka, charakterystyka fizykochemiczna i aktywność katalityczna w reakcji metanizacji CO<sub>2</sub>".

*(wykonana na podstawie uchwały Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza z dnia 20.10.2023)*

### **1. Informacje ogólne**

Praca poświęcona jest tematyce opracowania formuły aktywnego, selektywnego i stabilnego katalizatora heterogenicznego dla procesu selektywnego uwodornienia ditlenku węgla do metanu (reakcja metanizacji CO<sub>2</sub>). W szczególności opracowano strąceniową i spaleniową metodę syntezy katalizatorów niklowych zawierających fluorek magnezu, który pełni rolę czynnika strukturotwórczego. Katalizatory scharakteryzowano szerokim wachlarzem technik fizykochemicznych i zbadano katalitycznie metodą ciągłą w reaktorze przepływowym.

Reakcja metanizacji CO<sub>2</sub> jest znana od ponad 120 lat, jednak w dalszym ciągu cieszy się niesłabnącym zainteresowaniem wynikającym z możliwości jej zastosowania na różnych nowych kierunkach aplikacyjnych. Jednym z obiecujących przykładów jest magazynowanie nadwyżek energetycznych, np. produkowanych z odnawialnych źródeł energii (OZE). W takim scenariuszu z OZE produkowany jest w procesie elektrolizy wodór, który następnie jest konwertowany z ditlenkiem węgla do metanu w reakcji metanizacji. Aktualnie technologie metanizacji o różnej skali produkcji są oferowane przez szereg firm zachodnich i z dalekiego wschodu. Większość bazuje na odmiennych konstrukcjach reaktora/ów oraz katalizatorach nośnikowanych na osnowie niklu. Niezwykle istotny jest dobór formuły katalizatora zapewniającej wysokie przereagowanie ditlenku węgla do metanu w jednym „przejściu” przez reaktor/reaktory oraz stabilność pracy w długim okresie czasu. Z przemysłowego punktu widzenia ważna jest też cena katalizatora. Właśnie z tego względu, pomimo tego że znane są choćby rutenowe katalizatory cechujące się dużo większą aktywnością, w praktyce

przemysłowej powszechnie używane są dużo tańsze katalizatory niklowe. Zwykle nikiel osadzony jest na nośniku  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  i dotowany składnikami wpływającymi na poprawę właściwości katalitycznej i wydłużenie czasu stabilnej pracy. Niniejsza praca doktorska Pani mgr Agaty Suchory wpisuje się w nurt w dalszym ciągu aktualnych badań nad poprawą właściwości katalizatorów na osnowie niklu. Doktorantka pod opieką promotora Profesora Mariusza Pietrowskiego rozwijała oryginalną tematykę zastosowania metody syntezy spaleniowej do preparatyki katalizatorów dedykowanych dla procesu metanizacji ditlenku węgla.

## **2. Ocena formalna**

Recenzowana praca doktorska ma formę klasyczną, tj. składa się z części literaturowej, eksperymentalnej oraz wyników i dyskusji połączonych razem. Całość dopełniają umieszczone w odpowiednich miejscach pracy słowa kluczowe, spis treści, streszczenia pol./ang., podsumowania rozdziałów, wnioski, cytowana literatura oraz prezentacja dorobku Doktorantki. Do pracy dołączono również bardzo klarowną tabelę (Tabela X) podsumowującą właściwości fizykochemiczne i katalityczne obu serii katalizatorów i linki do filmów zarejestrowanych podczas preparatyki metodą spaleniową, a także płytę CD z pracą, wspomnianą tabelą X i zdjęciami oraz zestawienia mikroobrazów SEM-EDS dla katalizatorów obu serii. Pod względem objętości, praca doktorska liczy łącznie 156 stron. Proporcje części literaturowej do badawczej wyważono prawidłowo, czyli ok 1:3. Praca została napisana starannie, zrozumiałym językiem naukowym z niewielką liczbą potknięć edytorskich. Szkoda tylko, że Doktorantka w przypadku niektórych rysunków i tabel w części literaturowej nie zdecydowała się je przetłumaczyć na język polski (np. z dopiskiem do odnośnika „na podstawie”). Przydałoby się również w całej pracy zastosować identyczne formatowania tabel. Jakkolwiek, niewielkie edycyjne niedociągnięcia nie obniżają mojej pozytywnej oceny merytorycznej osiągnięć badawczych.

## **3. Ocena merytoryczna**

W części literaturowej Doktorantka przedstawiła informacje powiązane wyłącznie z tematem rozprawy doktorskiej. Stopień uszczegółowienia oraz treść opisanych zagadnień literaturowych jest adekwatna do przeprowadzonych w późniejszej części badań własnych. Syntetycznie przedstawiono opis właściwości fizykochemiczne i sposoby preparatyki fluorków metali o strukturze typu rutylu. W części literaturowej pojawił się również ciekawy rozdział na temat technologii wykorzystujących do magazynowania energii chemicznej nośniki takie jak metan (rozdział 2.2.). W rozdziale tym jednak brakło dyskusji na temat sprawności magazynowania energii w wodorze oraz innych chemicznych magazynach energii, która niestety dla większości technologii bazujących na zielonym wodorze (pochodzącym z elektrolizy) nie jest zbyt wysoka. W opisie literaturowym znalazły się również informacje na temat chemizmu reakcji metanizacji, opis termodynamiczny oraz kompendium

dotyczące stosowanych katalizatorów heterogenicznych. Szczególną uwagę Doktorantka poświęciła katalizatorom na osnowie niklu opisując mechanizm reakcji metanizacji, wpływ nośnika, sposobu preparatyki oraz formy katalizatora na jego właściwości katalityczne (aktywność/selektywność/stabilność). Ostatni podrozdział w części literaturowej dotyczy aktualnego stanu wiedzy związanej z metodą spaleniową.

W część eksperymentalnej pracy opisano sposoby preparatyki dwóch serii katalizatorów, użyte techniki badawcze do ich charakterystyki fizykochemicznej oraz procedury pomiarów katalitycznych. Preparatykę katalizatorów metodę strąceniową i spaleniową opisano w stopniu wystarczającym do ich odtworzenia w innych laboratoriach. Również użyte techniki fizykochemiczne opisano dostarczając niezbędnych informacji dla eksperymentatora. Jedynie w opisie do analizy chromatograficznej reagentów reakcji metanizacji CO<sub>2</sub> zabrakło informacji o użytym gazie nośnym. Czy gazem nośnym był hel? Ponadto, na stronie 79, w opisie separacji reagentów na GC wspomniano, iż na kolumnie z żelem krzemionkowym usuwano lekkie węglowodory C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. Czy obserwowano powstawanie takowych w warunkach reakcji ?

Po części eksperymentalnej (rozdział 4) Doktorantka zdefiniowała cel główny, hipotezę badawczą oraz cele szczegółowe. Za główny cel uznała opracowanie syntezy nikolowych katalizatorów metanizacji ditlenku węgla stabilizowanych strukturalnie fluorkiem magnezu. W tym samym akapicie przedstawiona została również hipoteza badawcza związana z wzajemnym zastępowaniem się kationów magnezu i niklu w układach typu XYF<sub>2</sub>, co według Doktorantki powinno się przyczynić do wygenerowania nowych centrów aktywnych w reakcji metanizacji CO<sub>2</sub>. Rozdział kończą wypunktowane cele szczegółowe dotyczące obu serii katalizatorów.

W kolejnej części (rozdział 5) przedstawiono wyniki badań i dyskusję. Rozdział ten został podzielony na trzy podrozdziały poświęcone w kolejności: charakterystyce katalizatorów strąceniowych, dalej spaleniowych oraz analizie korelacyjnej pomiędzy właściwościami katalitycznymi a strukturą syntezowanych katalizatorów. Dyskusję w podrozdziałach poprzedzają wyjaśnienia dotyczące nowatorstwa oraz genezy podjętej przez Doktorantkę tematyki fluorków i metody spaleniowej w syntezie katalizatorów metanizacji.

Podrozdział 5.1 poświęcony katalizatorom otrzymanym metodą strąceniową rozpoczyna analiza chemiczna techniką ICP zmineralizowanych próbek na podstawie której ustalono rzeczywisty skład katalizatorów. W dalszej części podrozdziału klasycznymi metodami fizykochemicznymi (SEM-EDS, sorpcja azotu, TPD-CO<sub>2</sub>, TPR-H<sub>2</sub>, XRD, chemisorpcja wodoru) scharakteryzowano odpowiednio strukturę i dystrybucję pierwiastków, porowatość, zasadowość, redukowalność, skład fazowy, a także dyspersję niklu oraz wielkość powierzchni cząstek metalicznych. W końcowej części podrozdziału przedstawiono aktywność katalityczną całej serii katalizatorów otrzymanych metodą strąceniową w funkcji temperatury przy dwóch różnych obciążeniach (GHSV). Analiza części badawczej związanej z

charakterystyką fizykochemiczną i katalityczną doprowadziła mnie do kilku uwag oraz pytań, na które chciałbym uzyskać odpowiedź:

- Na rysunku 5.2 zamieszczono mikroobrazy SEM dla próbki Ni100 oraz mapę pierwiastków Ni i O (linie K), natomiast w opisie na stronie 85 jest mowa o tym, iż rysunek ten wskazuje na brak fluoru w próbce Ni100. Proszę o wyjaśnienie czy obok niklu i tlenu oznaczano również fluor. Czy nie lepiej byłoby pokazać pełną analizę EDS do zgrubnego oszacowania składu pierwiastkowego, np. jak dla próbki MgNi25 na rysunku 5.1?

- Szkoda, że nie zdecydowano się porównać map pierwiastków (również te z pyty DVD) na jednym rysunku tak by wizualnie wykazać przy jakiej zawartości niklu zanika jednorodna dystrybucja poszczególnych pierwiastków na poziomie mikrometrycznym. Szacowana na podstawie analizy XRD (z równania Scherrera) wielkość kryształitów dla próbek serii strąceniowej MgNix mieści się w zakresie 20-80 nm. Ciekaw jestem jednorodności dystrybucji Ni na poziomie nanometrycznym. Przydałoby się przynajmniej dla jednego materiału wykonać mikroobrazowanie TEM z analizą EDS.

- Jak zauważyła Doktorantka temperatura 500°C standardowo stosowana do preredukcji nośnikowanych katalizatorów niklowych wodorem jest niewystarczająca do całkowitego zredukowania Ni<sup>2+</sup> w katalizatorach serii MgNix. Czy próbowano zbadać jak podwyższenie temperatury preredukcji z 500°C np. do 550 i 600°C wpływa na właściwości katalityczne? Czy niepełna redukcja NiF<sub>2</sub> może mieć wpływ na wielkość kryształitów oszacowanych na podstawie badań XRD oraz zmierzoną wielkość powierzchni Ni w pomiarach chemisorpcji wodoru?

- Badania katalityczne wskazują, że ze wzrostem temperatury zmniejsza się procent analizowanego węgla (tzw. balans węgla zmniejsza się). Czy próbowano oszacować jaka masa węgla odkłada się na katalizatorze po procesie, np. na podstawie analizy termogravimetrycznej lub techniką TPO?

Zdecydowanie więcej uwagi Doktorantka poświęciła spaleniu metodzie preparatyki stanowiącej jej centrum zainteresowań badawczych. Początek podrozdziału 5.2 poświęcony jest optymalizacji warunków syntezy. Wstępnie wykonano bardzo dużą liczbę badań katalitycznych dla katalizatorów sporządzonych z różnych prekursorów w szerokim zakresie proporcji utleniacz/reduktor(paliwo). Na podstawie wyników badań wstępnych wybrano dwa utleniacze i dwa paliwa, na bazie których syntezowano siedem katalizatorów, spośród których trzy były ubogie, a cztery bogate w reduktor. Przebieg procesu spaleniu syntezy udokumentowano w postaci filmów i zdjęć poklatkowych. Dalszy fragment podrozdziału 5.2 dotyczący analiz fizykochemicznych otrzymanych siedmiu katalizatorów metodą spaleniu została opisany, w takiej samej kolejności jak poprzedni Rozdział 5.1 poświęcony katalizatorom strąceniowym. Przy czym, wzbogacony został o dodatkowe analizy fizykochemiczne, np. kompleksowe analizy SEM i EDS (Rys.5.16), ilościowe zestawienia TPR-H<sub>2</sub> (Rys.5.17B), korelacje pomiędzy wielkości kryształitów i składem (Rys.5.20), a także o badania

stabilności katalitycznej w funkcji czasu prowadzenia reakcji metanizacji ditlenku węgla. Analiza tego podrozdziału prowadzi również do kilku uwag i pytań, wypunktowanych poniżej.

- W przypadku serii katalizatorów otrzymanych techniką spaleniową (podobnie jak strąceniową) krzywe TPR wskazują, że temperatura 500°C nie jest wystarczająca do redukcji próbek 1200, 1180, 1184 i 1182. W szczególności trzy ostatnie z wyżej wymienionych katalizatorów są „niedoredukowane” ze względu na duży udział fazy spinelowej typu  $MgNiO_2$ . Czy podniesienie temperatury preredukcji wodorem miało by wpływ na właściwości katalityczne w reakcji metanizacji  $CO_2$ ?

- Jaka dodatkowo (obok wykonanych) technika badawcza byłaby przydatna do oceny różnic centrów niklowych w funkcji składu i sposobu preparatyki (XPS, Raman, mikroobrazowanie TEM, UV-Vis DRS)?

- W badaniach TPD- $CO_2$  desorpcję prowadzono do temperatury maksymalnej 450°C, a następnie ok 30 minut izotermicznie w tej temperaturze. W przypadku niektórych próbek (np. 1184 na rys. 5.22) duże maksimum desorpcji formowało się w zakresie izotermicznym. Dlaczego nie zdecydowano się na podniesienie maksymalnej temperatury desorpcji np. do temperatury najwyższej w jakiej prowadzono testy katalityczne (500°C) albo do temperatury 700°C, co byłoby uzasadnione dla materiałów zawierających MgO. Dekonwolucja krzywych dla procesu z narostem temperatury i izotermicznym wygrzewaniem może nie dawać właściwego obrazu zmian zasadowości.

- Czy w trakcie badań katalitycznych obserwowano zmiany temperatury w złożu? Ze względu na silnie egzotermiczny charakter metanizacji spodziewałbym się skoku temperatury w złożu katalizatora szczególnie w testach, w których proporcja szkło:katalizator=1.

Po analizie każdej z serii z osobna w podrozdziale 5.3. przeprowadzono analizę korelacyjną, której celem było znalezienie związku pomiędzy wynikami analiz fizykochemicznych i katalitycznych. Poszukiwanie korelacji przeprowadzono osobno w obu seriach katalizatorów oraz sumarycznie szukając wspólnego mianownika decydującego o aktywności obu serii. Zweryfikowano zarówno wpływ powierzchni właściwej, zawartości całkowitej niklu, dyspersji i powierzchni cząstek niklu, zawartości fazowej Ni i  $MgNiO_2$  w katalizatorze, a także redukowalności na stopień konwersji ditlenku węgla. Zestawione korelacje nie dały jednoznacznej odpowiedzi, które z czynników ma globalny wpływ właściwości katalityczne w reakcji metatezy  $CO_2$ . Niemniej jednak, z porównania wyników w seriach wyłania się pewna zależność, np. w serii katalizatorów „strąceniowych” istotna jest zawartość niklu, jego dyspersja i powierzchnia cząstek, natomiast w serii katalizatorów „spaleniowych” głównie zasadowość. Niewątpliwie, obserwacja Doktorantki, że seria katalizatorów otrzymanych metoda spaleniową wymyka się z ogólnie zaakceptowanych korelacji w literaturze ma swoją przyczynę w wysokiej temperaturze osiąganey w trakcie syntezy. Wysoka temperatura ma zapewne duży wpływ na spiekanie co sprawia, że część niklu pozostaje niedostępna dla reagentów lub/i jest nieaktywna. Brak korelacji może też być spowodowany różnicami w oddaleniu reakcji od stanu równowagi na porównywanych katalizatorach. Stopień konwersji ditlenku węgla dla niektórych katalizatorów serii

spaleniowej (np. 1200, 1180) zestawiony w korelacjach jest bardzo blisko równowagowego, zaś dla innych np. Mg100 lub 2100 jest bardzo oddalony od stanu równowagi. W przypadku najbardziej aktywnych oznacza to, że katalizatory te pracują w zasadzie w stanie równowagi.

Chciałbym w tym miejscu nadmienić, że przedstawiona praca zawiera dobrze opisany materiał badawczy. Moje powyższe uwagi i zapytania mają charakter polemiczny. Ciąg zaproponowanych eksperymentów jest logiczny, a uzyskane wyniki poprawnie zinterpretowane. Niewątpliwie za najbardziej cenne osiągnięcie Doktorantki można uznać opracowanie formuły i sposobu preparatyki katalizatora na osnowie niklu, który umożliwia w jednym przejściu przez reaktor w temperaturze 350 °C (przy proporcji CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1/4, p=1bar) uzyskać 85,5 % stopień przereagowania CO<sub>2</sub> przy selektywności do metanu wynoszącej 100 %. Wynik ten jest porównywalny z najlepszymi katalizatorami niklowymi opisywanymi w literaturze. Wspomniane osiągi katalityczne wraz z laboratoryjnie stwierdzoną stabilnością pozwalają sądzić, że otrzymany katalizator jest obiecującym kandydatem do dalszych badań aplikacyjnych (np. związanych ze zwiększeniem skali produkcji, badaniami wytrzymałości mechanicznej i testy stabilności długoterminowej w reakcji metanizacji).

Uważna lektura pracy wykazała uchybienia natury edytorskiej. Dostrzeżone błędy wypunktowałem poniżej.

- Niektóre rysunki i tabele zostały w części literaturowej skopiowane z opisami angielskimi bez tłumaczenia, np. tabela 2.1., rysunki 2.13, 2.14, 2.18, 2.19 i 2.20 etc. Ponadto, przydałoby się również przyjąć jeden typ formatowania tabel i rysunków w całej pracy.

- Opis badań TPR (str.74) i TPD (str.75) użyty detektor to cieplno-przewodnościowy (Thermal conductivity detector).

- Szyk zdań, np. na str. 36 (ostatni akapit) „Ważnym parametrem mającym wpływ na ...ma także stosunek H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.”

- Str. 101 (przedostatni akapit) „Wzrost obciążenia..” powinno być „Zmniejszenie obciążenia...”, gdyż w tym eksperymencie zwiększając naważkę katalizatora z 25 do 100 mg zmniejszono obciążenie z 35 000 na 20 000 h<sup>-1</sup>.

- W opisie do Rys. 5.27 zabrakło temperatury. Wyczytać to można wprost z ostatniego zdania na stronie 125. Podobnie w podrozdziale 5.3 dotyczącym analizy korelacyjnej (np. w pierwszym akapicie) przydałoby się wspomnieć, że zestawienia dla obu serii zostały skorelowane dla wyników katalitycznych uzyskanych w dwóch różnych temperaturach.

- Na stronie 131 w opisie do Rys 5.34. jest „... ze stężeniem centrów kwasowych...” powinno być „... ze stężeniem centrów zasadowych...”

Z dołączonego do pracy doktorskiej dorobku naukowego wynika, że Doktorantka jest współautorem 3 publikacji, z czego jedna jest wprost powiązana z metodą spaleniową stanowiącą główną tematykę pracy doktorskiej. Przypuszczam, że brak w dorobku opublikowanych wyników badań związanych z katalizatorami niklowymi otrzymanymi metodą spaleniową podyktowany jest koniecznością uzyskania wcześniej ochrony patentowej. Świadczyć o tym mogą dwa patenty dotyczące sposobu otrzymywania katalizatora niklowego, których współautorem jest Doktorantka, a które udzielono w roku 2020 i 2022. Ponadto, swoje wyniki badań Doktorantka prezentowała aktywnie (osobiście) na 3 naukowych konferencjach zagranicznych. Istotny w dorobku jest też staż w ośrodku badawczym Université de Lille, we Francji, który odbył się w ramach projektu HighChem.

#### **4. Podsumowanie**

Recenzowana praca doktorska Pani mgr Agaty Suchory przedstawia badania stanowiące oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Doktorantka przeprowadziła szereg syntez, badań fizykochemicznych oraz testów katalitycznych osiągając cel jakim było opracowanie formuły wysoce aktywnego i selektywnego katalizatora dla procesu metanizacji ditlenku węgla. Wykazała się bardzo dobrym przyswojeniem metod badawczych stosowanych do analizy fizykochemicznej materiałów w katalizie heterogenicznej oraz w ocenie ich przydatności katalitycznej.

Mając na uwadze powyższe stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska w pełni spełnia kryteria stawiane kandydatom w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020r poz.85 z późn. zm.). Wniosuję więc do Radę Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Agaty Suchory do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

