



Prof. dr hab. Wojciech Gac
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3
20-031 Lublin

Lublin, dn. 28.11.2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Agaty Suchory
z tytułu „Fluorek magnezu jako składnik strukturotwórczy w katalizatorach
niklowych otrzymanych metodą strącaniową i metodą spaleniową. Preparatyka,
charakterystyka fizykochemiczna i aktywność katalityczna w reakcji metanizacji CO₂”**

Rozprawa doktorska Pani mgr Agaty Suchory z tytułu „**Fluorek magnezu jako składnik strukturotwórczy w katalizatorach niklowych otrzymanych metodą strącaniową i metodą spaleniową. Preparatyka, charakterystyka fizykochemiczna i aktywność katalityczna w reakcji metanizacji CO₂**” została wykonana pod opieką prof. UAM dr hab. Mariusza Pietrowskiego w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Tematyka rozprawy doktorskiej dobrze wpisuje się w wyzwania współczesnej nauki i gospodarki związane z koniecznością podejmowania działań na rzecz ograniczenia negatywnych zmian klimatu wywołanych emisją gazów cieplarnianych. Rozprawa doktorska odnosi się do ważnego kierunku działań obejmujących opracowanie nowych katalizatorów, umożliwiających przekształcanie ditlenku węgla do wartościowego produktu chemicznego i nośnika energii jakim jest metan. Celem rozprawy doktorskiej było otrzymanie nowego typu nośnikowych katalizatorów niklowych na bazie fluorku magnezu oraz zbadanie ich właściwości fizykochemicznych i katalitycznych w reakcji metanizacji CO₂. Na uwagę zasługuje fakt, iż proponowany skład katalizatorów metanizacji CO₂ oraz ich właściwości fizykochemiczne bezpośrednio odnoszone do tej reakcji katalitycznej nie były wcześniej szeroko dyskutowane w literaturze naukowej.

Strona formalna rozprawy zgodna jest z wymaganiami określonymi w artykule 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Rozprawa doktorska ma formę pisemnej monografii naukowej, zawiera wydzieloną część literaturową, mającą charakter autorskiego przeglądu literatury oraz części opisujące metodykę badań, uzyskane wyniki badań i ich dyskusję. Części te poprzedzone są spisem treści oraz krótkim wstępem. Na końcu rozprawy zaprezentowano najważniejsze wnioski wypływające z przeprowadzonych badań. Do rozprawy dołączony został spis odnośników literaturowych. Rozprawa zawiera również jej streszczenie przygotowane w języku angielskim. Dodatkowo w rozprawie zamieszczone zostały informacje o dorobku naukowym doktorantki. Rozprawa liczy 157 stron, zawiera liczne rysunki i tabele z poprawnie stosowaną ich numeracją odpowiadającą poszczególnym rozdziałom. Przy tak obszernej pracy trudno uniknąć drobnych błędów językowych, które jednak nie wpływają w zasadniczy sposób na wartość merytoryczną całej rozprawy, np. stosowanie kropki zamiast przecinka jako separatora dziesiętnego w zapisie liczb, brak odstępu między liczbą a jednostką, pomyłkowe oznaczenie podrozdziałów w rozdziale 3.2. jako 3.3.1 i 3.3.2. Chociaż kolejność poszczególnych części rozprawy nie budzi większych zastrzeżeń, sądzę że bardziej poprawne byłby zamieszczenie informacji na temat celu prowadzonych badań na początku rozprawy lub przed rozdziałem opisującym zastosowane metody syntezy i badania katalizatorów. Jednym ze szczegółowych celów rozprawy była właśnie synteza nowego typu katalizatorów, a nie tylko analiza ich właściwości fizykochemicznych.

Wartość merytoryczna rozprawy. Pierwsza część rozprawy ma charakter autorskiego przeglądu literatury. Pierwszy z rozdziałów prezentuje wybrane zagadnienia dotyczące fluorków metali, ich budowy, właściwości, metod otrzymywania i zastosowania w katalizie. Przedmiotem zainteresowania doktorantki były w szczególności fluorki magnezu i niklu. Doktorantka wskazała na rosnące zainteresowanie fluorkami metali oraz na stosunkowo skąpe na tym tle informacje literaturowe na temat budowy i zastosowania binarnych fluorków magnezu i niklu w katalizie. Warto dodać, iż duży wkład w rozwój tej dziedziny wiedzy wniósł zespół badawczy z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pewnym mankamentem powyższego rozdziału jest moim zdaniem brak bardziej szczegółowej dyskusji na temat stanu powierzchni katalizatorów typu MgF_2 - NiF_2 , złożonej roli grup hydroksylowych, które potencjalnie mogą wpływać zarówno na proces formowania się faz MgO , NiF_2 , NiO lub metalicznego niklu, jak również determinować przebieg reakcji katalitycznych. Dlatego stwierdzenie, że podczas kalcynacji na powierzchni MgF_2 tworzą się wakancje anionowe jest zbyt dalekim uogólnieniem i wymaga doprecyzowania.

Rozdział 2.2 prezentuje wybrane informacje na temat praktycznego zastosowania reakcji metanizacji tlenków węgla w kontekście technologii „Power-to-Gas” (Energia do Gazu). Sądzę, że dla lepszego zrozumienia poruszanych kwestii, rozdział ten mógłby być zamieszczony dopiero po rozdziale 2.3 zatytułowanym „Reakcja metanizacji CO₂”. Procesy opisywane w rozdziale 2.2. cechują się wysokim poziomem gotowości technologicznej. Postęp w tej dziedzinie jest stosunkowo szybki, dlatego stwierdzenie zamieszczone na stronie 32, iż „Obecnie komercyjnie dostępne są trzy technologie metanizacji CO₂ (...)”, oparte głównie na danych z 2016 roku, może dzisiaj wydawać się już nieaktualne. Rozdział 2.3 prezentuje szczegółowe informacje na temat termodynamiki reakcji metanizacji CO₂, składu chemicznego i właściwości różnych grup katalizatorów, wpływu promotorów na ich aktywność i selektywność w reakcji metanizacji CO₂, informacje na temat metod syntezy i wybranych zjawisk dezaktywacji katalizatorów. Omówiono również wybrane mechanizmy reakcji metanizacji CO₂. Jest to interesujący fragment rozprawy, wskazujący na umiejętność doboru treści, świadczący o dużej wiedzy doktorantki w tym temacie.

W rozdziale 2.4. omówiono wybrane zagadnienia dotyczące wytwarzania materiałów metodą spaleniową. Zamieszczone zostały przykłady katalizatorów metanizacji tlenków węgla otrzymane metodami spaleniowymi. Rozdział ten stanowi wprowadzenie do stosowanych przez doktorantkę metod syntezy nowych katalizatorów na bazie fluorków metali. Sądzę, że w tym miejscu warto byłoby wspomnieć o innych metodach znajdujących obecnie szerokie zastosowanie, np. metodzie pirolizy natryskowo-płomieniowej. Chociaż, w rozprawie zaprezentowano schematycznie kierunki przemian prekursorów, jakie mogą zachodzić podczas syntezy katalizatorów niklowych w atmosferze powietrza i gazu obojętnego, analiza tych zjawisk od strony chemicznej nie została omówiona wystarczająco klarownie. W rozprawie zastosowano uproszczone metody opisu procesów chemicznych poprzez wyznaczanie, tzw. ujemnej lub dodatniej wartościowości składników mieszaniny reakcyjnej, pełniących rolę odpowiednio utleniacza i reduktora. Sądzę, że warto byłoby zaprezentować najważniejsze przemiany chemiczne lub zjawiska fizyczne zachodzące podczas syntezy.

Część eksperymentalną rozprawy rozpoczyna rozdział opisujący zastosowane przez doktorantkę metody syntezy katalizatorów oraz stosowane metody badawcze, następnie omówiono wyniki badań fizykochemicznych i katalitycznych oraz przedstawiono ich dyskusję. Przedmiotem badań w rozprawie doktorskiej były dwie serie katalizatorów na bazie fluorków binarnych magnezowo-niklowych, otrzymane metodą strącaniową oraz spaleniową - bazującą na trifluorooctanie magnezu. Doktorantka wskazała na zastosowanie nowatorskich i oryginalnych, nie publikowanych wcześniej metod syntezy katalizatorów oraz wykorzystanie

tego rodzaju katalizatorów w reakcji metanizacji CO₂. Oprócz optymalizacji metod syntezy katalizatorów MgF₂-NiF₂ cele badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej obejmowały, m.in. ich charakterystykę fizykochemiczną, określenie właściwości katalitycznych w reakcji metanizacji CO₂, identyfikację wpływu różnych cech fizykochemicznych katalizatorów na właściwości katalityczne w reakcji metanizacji CO₂. Zaprezentowane wyniki badań wnoszą istotne elementy nowości naukowej, związane zarówno z opracowaniem nowych metod syntezy katalizatorów, jak również poznaniem ich właściwości strukturalnych, powierzchniowych i katalitycznych. W rozprawie można dostrzec jednak drobne błędy lub nieścisłości, które chciałbym nieco dokładniej omówić.

Jak wspominałem wyżej, szkoda że informacje o stawianych celach badań zamieszczono dopiero w rozdziale następującym po rozdziale opisującym metody syntezy katalizatorów. Trudno w pełni zgodzić się z twierdzeniem zawartym na stronie 81 rozprawy, iż „szkieletowy układ katalityczny MgF₂-Ni” jest pomysłem nieznanym w świecie nauki, gdyż jak wynika z danych literaturowych, katalizatory niklowe z fluorkiem magnezu były m.in. przedmiotem wcześniejszych badań zespołu, z którym współpracowała doktorantka podczas realizacji swojej rozprawy.

W pierwszej serii katalizatorów zakładany stosunek molowy Ni:Mg wynosił odpowiednio 0.3, 1.0 i 3.0. Dodatkowo otrzymano katalizatory monometaliczne. Chociaż zaprezentowano interesujące informacje, to dyskusja na temat zjawisk zachodzących podczas ich syntezy jest jednak mało precyzyjna. Na przykład nie jest jasne czy równanie reakcji chemicznej zamieszczone na stronie 70 oddaje rzeczywisty przebieg złożonych reakcji chemicznych zachodzących w fazie wodnej. Jeśli tak to należałoby uzgodnić odpowiednio jego stechiometrię. Według informacji zamieszczonych w części eksperymentalnej katalizatory po etapie syntezy były redukowane. W tej postaci poddawano je badaniom przy wykorzystaniu różnych metod eksperymentalnych. Wyjątek stanowią badania TPR-H₂, w których stosowano próbki katalizatorów po etapie suszenia. Warto zwrócić uwagę na to, iż oznaczanie zawartości pierwiastków w próbkach, które w różnym stopniu ulegają redukcji może prowadzić do pojawienia się rozbieżności w stosunku do zakładanego składu chemicznego. Według danych zaprezentowanych w tabeli 5.1 zawartość Ni w katalizatorach otrzymanych metodą strącania rosła stopniowo od 27,39 do 98,53 %wag. Natomiast tabela 5.4 prezentuje odmienne dane, według których zawartość Ni dla tych samych katalizatorów zmieniła się od 22,13 do 43,08 %wag., a następnie malała do 22,13 %wag. Jest to zaskakujący wynik, gdyż katalizator oznaczony symbolem Ni100 według omawianych danych powinien zawierać po redukcji niemal wyłącznie nikiel. Sądzę, że kwestia ta wymaga dokładniejszego wyjaśnienia, zwłaszcza

że oznaczone zawartości metali wykorzystywane były do obliczenia powierzchni (właściwej) niklu.

Dla katalizatorów pierwszej serii zaprezentowano interesujące wyniki badań mikrostrukturalnych i struktury porowatej przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowej oraz niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Wykazały one ważną rolę MgF_2 jako czynnika strukturalnego zapewniającego ograniczenie procesów spiekania krystalitów niklu. Sądzę, że warto w przyszłości rozszerzyć zakres stosowanych metod, np. wykorzystując transmisyjną mikroskopię elektronową. W opisie techniki TPR- H_2 wskazano, iż podczas badań stosowany był układ usuwający parę wodną ze strumienia gazu kierowanego do detektora, która powstawała jako efekt redukcji katalizatorów. Jednocześnie przebieg krzywych TPR interpretowano jako efekt redukcji fluorku niklu, w domyśle konsumpcji wodoru prowadzącej do wytworzenia metalicznego niklu. Natomiast nie wskazano jaki był drugi produkt reakcji redukcji. Moim zdaniem, na podstawie przeprowadzonych badań trudno jednoznacznie przyjąć tezę, iż konsumpcja wodoru wynikała jedynie z redukcji NiF_2 . W rozprawie założono, że w trakcie syntezy katalizatorów metodą strącania i ich dalszej obróbki termicznej (suszenia) powstają jedynie fluorki magnezu i niklu (MgF_2 , NiF_2), wykluczając możliwość tworzenia się silnie zdyspergowanych faz tlenkowych niklu lub magnezu. Sądzę, że w przyszłości kwestie te mogą być przedmiotem dalszych badań.

W rozprawie zaprezentowano interesujące, nie publikowane wcześniej wyniki badań XRD katalizatorów otrzymanych metodą strącania, redukowanych odpowiednio w temperaturach 400 i 500°C. W części literaturowej wskazano, iż rozmiary komórek elementarnych fluorków niklu i magnezu są bardzo zbliżone, ale wielkość komórki elementarnej NiF_2 jest nieznacznie większa niż MgF_2 . Natomiast w części eksperymentalnej podano, że niemożliwe jest odróżnienie refleksów pochodzących od obu fluorków, ponieważ występują one w niemal identycznych położeniach. Sądzę, że bardziej szczegółowa analiza kształtu i położenia pików dyfrakcyjnych pozwoliłaby lepiej poznać budowę katalizatorów i zjawiska zachodzące podczas ich redukcji. W rozprawie zaprezentowano także interesujące wyniki badań zasadowości powierzchni tego typu katalizatorów, wskazujące na systematyczny wzrost mocy centrów zasadowych przy jednoczesnym zmniejszaniu całkowitej ich ilości ze wzrostem zawartości Ni. Pierwszy z tych efektów jest szczególnie interesujący, zwłaszcza że dobrze koresponduje ze wzrostem wielkości powierzchni właściwej katalizatorów i zmniejszeniem wielkości krystalitów MgF_2 . Sądzę, że mogą one być przedmiotem dalszych szczegółowych badań, np. dotyczących sposobu adsorpcji CO_2 i formowania się odpowiednich

powierzchniowych cząstek, natury centrów zasadowych i ich udziału w przebiegu elementarnych etapów reakcji katalitycznych.

Wyniki badań właściwości katalitycznych zaprezentowane w rozdziale 5 poprzedzono szczegółowym opisem metodyki badań. Zapewne przez pomyłkę nie wszystkie istotne równania w rozdziale 3 były konsekwentnie numerowane. Można tutaj także dostrzec pewne błędy językowe. Sądzę, że bardziej poprawnym terminem opisującym możliwość zawęglania katalizatorów jest „bilans węglowy” zamiast stosowanego w rozprawie „balans węglowy”. Badania aktywności i selektywności katalizatorów prowadzono w zakresie temperatur 250-500°C stosując dwie wybrane wartości objętościowego natężenia przepływu mieszaniny reakcyjnej. Przeprowadzone badania ujawniają interesujące właściwości tej nowej grupy katalizatorów. Wskazano, iż wzrost zawartości Ni w katalizatorach bifluorkowych powoduje systematyczny wzrost stopnia konwersji CO₂ i selektywności do metanu w zakresie niskich temperatur, a efekt poprawy aktywności można uzyskać poprzez obniżenie obciążenia katalizatorów. Szczegółową korelację wyników odpowiednich właściwości fizykochemicznych i katalitycznych zawarto dopiero w rozdziale 5.3 po omówieniu drugiej serii katalizatorów. W tym miejscu warto podkreślić, iż rozprawa prezentuje nowe wyniki badań. Sądzę, że ich interpretacja wymaga jednak dalszej bardziej pogłębionej analizy, która mogła by lepiej wyjaśnić, np. rolę miejsc aktywnych niklu, natury centrów zasadowych, a w dalszej perspektywie umożliwić pełniejsze poznanie mechanizmu reakcji uwodornienia CO₂ biegnącej w obecności katalizatorów fluorowych otrzymanych metodą strącania.

Dużą wartość poznawczą prezentują wyniki badań uzyskane dla katalizatorów magnezowo-niklowych otrzymanych nowatorską metodą spaleniwą, zakładającą użycie trifluorooctanu magnezu jako reduktora i źródła MgF₂ oraz azotanu niklu jako utleniacza i źródła niklu. W tej serii katalizatorów zakładany stosunek molowy Ni:Mg wynosił odpowiednio 1:1; 1:2 oraz 2:1. Dla wybranych układów analizowany był wpływ obecności dodatkowych czynników utleniających i redukujących, wprowadzanych do wyjściowej mieszaniny surowców. Dyskusję zjawisk zachodzących podczas syntezy wzbogacono materiałami fotograficznymi. Zamieszczono także odnośniki do materiałów multimedialnych prezentujących burzliwy przebieg syntezy katalizatorów. Chociaż doktorantce nie udało się zaobserwować systematycznego wpływu dynamiki zachodzących procesów na właściwości katalizatorów, a uzyskane wyniki mają charakter raczej pogładowy, mogą w przyszłości posłużyć jako punkt startowy do badań kinetycznych, bardziej precyzyjnego wyznaczenia rzeczywistej temperatury obróbki cieplnej i pełniejszego wyjaśnienia zjawisk zachodzących podczas syntezy materiałów metodą spaleniwą.

Przeprowadzone badania ujawniły, iż zastosowana metoda prowadzi do powstania katalizatorów o złożonym składzie fazowym, a ich właściwości katalityczne są pochodną wielu czynników, m.in. związanych z warunkami ich syntezy, ilością poszczególnych reagentów, warunkami redukcji. Uzyskano szereg wartościowych wyników badań dotyczących zarówno właściwości strukturalnych, powierzchniowych i katalitycznych opracowanych katalizatorów. Podobnie jednak jak w przypadku wyżej omawianej grupy katalizatorów, można zwrócić uwagę na pewne niedoskonałości tej części rozprawy. Właściwości katalizatorów były badane po ich redukcji prowadzonej w temperaturze 500°C. W związku z tym mogły pojawić się pewne nieścisłości związane z oznaczeniem rzeczywistej zawartości Ni i Mg, zależne od stopnia redukcji katalizatorów, będącego m.in. efektem różnych warunków syntezy. Aspekt ten nie był szerzej omówiony w rozprawie. Doktorantka wskazała jedynie dobrą zgodność rzeczywistego składu katalizatorów z zakładaną zawartością metali.

Złożoną naturę otrzymanych katalizatorów dobrze ilustrują wyniki badań ich redukowalności, analiza składu fazowego i wielkości krystalitów przy zastosowaniu metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) po etapie ich kalcynacji i redukcji, jak również wyniki badań struktury porowatej i wielkości powierzchni właściwej oraz zasadowości powierzchni katalizatorów. W związku z tym dużym wyzwaniem było określenie czynników determinujących aktywność i selektywność katalizatorów w reakcji metanizacji CO₂. W rozprawie wydzielono rozdział poświęcony korelacji pomiędzy odpowiednimi cechami katalizatorów, a ich aktywnością – wyrażaną przez konwersję CO₂. Dla katalizatorów pierwszej serii stwierdzono, m.in. wzrost ich aktywności ze wzrostem zawartości niklu, wielkości powierzchni aktywnej i dyspersji krystalitów. Natomiast dla drugiego typu katalizatorów wskazano, że dobra zgodność zmian aktywności korespondowała jedynie ze zmianami zasadowości powierzchni. Z tym stwierdzeniem nie do końca można się zgodzić, gdyż aktywność tej serii katalizatorów również rosła ze wzrostem powierzchni niklu. Szkoda, że w tym miejscu nie podano liczbowych wskaźników korelacji, nie określono także aktywności odnoszonej do pojedynczego centrum aktywnego (np. TOF), nie wyznaczono energii aktywacji lub nie przeprowadzono szerszej dyskusji w odniesieniu do aktualnych danych literaturowych. Sądzę, że zebrany bogaty materiał doświadczalny stanowi podstawę do dalszej pogłębionej analizy oraz przygotowania dobrych artykułów naukowych.

Reasumując pragnę stwierdzić, iż otrzymana do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Agaty Suchory zatytułowana „Fluorek magnezu jako składnik strukturotwórczy w katalizatorach niklowych otrzymanych metodą strącaniową i metodą spalenią. Preparatyka, charakterystyka fizykochemiczna i aktywność katalityczna w reakcji metanizacji

CO₂” spełnia wymogi zawarte w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Agaty Suchory do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.



prof. dr hab. Wojciech Gac