

Kraków, 06.12.2023

Prof. dr hab. Andrzej Kotarba
Zespół Chemii Powierzchni i Materiałów
kotarba@chemia.uj.edu.pl
tel. 12 686 25 09



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr Agaty Suchory**

p.t.: „**Fluorek magnezu jako składnik strukturotwórczy w katalizatorach niklowych otrzymanych metodą strącaniową i metodą spalenią. Preparatyka charakterystyka fizykochemiczna i aktywność katalityczna w reakcji metanizacji CO₂**”

wykonanej w Zakładzie Technologii Chemicznej

na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

promotor pracy: prof. UAM **dr hab. Mariusz Pietrowski**

Wydział Chemii

Tematyka i cel pracy

Katalityczny proces uwodornienia CO₂ do metanu nazywany metanizacją dwutlenku węgla, został opisany ponad sto lat temu przez Paula Sabatiera. *Nota bene* w literaturze, na cześć tego katalityka, proces ten nazywany jest reakcją Sabatiera. W literaturze przedmiotu dostępnych jest wiele prac dotyczących termodynamiki, kinetyki, mechanizmów oraz poszukiwania układów katalitycznych, które uczynią proces ten racjonalnym ekonomicznie. Zważywszy na współczesną energetyczną sytuację w skali globalnej oraz europejską politykę makroekonomiczną, transformacja CO₂ do CH₄ znajduje się w centrum zainteresowania nie tylko w zakresie nauki podstawowej ale również, a może nawet przede wszystkim, czysto aplikacyjnej. W dzisiejszych czasach proces ten bowiem jest uważany za jeden z kluczowych,

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

ponieważ nie tylko pozwala ograniczyć emisję CO₂ do atmosfery, ale również może być źródłem metanu zastępującego gaz ziemny. W szerszej perspektywie może zatem przyczynić się do lepszego zarządzania zasobami energetycznymi oraz do poprawy warunków panujących w środowisku naturalnym.

Fakty te stanowią silną motywację to prowadzenia badań nad projektowaniem i optymalizacją nowych układów katalitycznych. Współczesne badania katalityczne mają też ambicje poszukiwania funkcjonalnych zależności pomiędzy składem-strukturą-morfologią i reaktywnością. Zrozumienie takich korelacji dostarcza bowiem przesłanek do racjonalnego projektowania katalizatorów o wysokich parametrach użytkowych (aktywność, selektywność, stabilność).

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Agaty Suchory wpisuje się w te trendy badawcze. Poświęcona jest głównie zagadnieniom związanym z opracowywaniem ścieżek preparatyki katalizatorów MgF₂-Ni, ich charakterystyce fizykochemicznej i badaniu aktywności w reakcji metanizacji tlenku węgla(IV).

Opis ogólny

Praca zawiera 156 stron i jest zredagowana w formie klasycznej dysertacji doktorskiej z podziałem na siedem głównych części. Po krótkim rozdziale wprowadzającym (rozdz. 1) następuje część literaturowa (rozdz. 2.1-2.4), w której można znaleźć wprowadzenie w tematykę rozprawy, uwzględniające w szczególności charakterystykę badanych materiałów, analizę termodynamiczną i kinetyczną oraz przegląd katalizatorów i mechanistycznych ścieżek procesu metanizacji CO₂. Ostatni rozdział części literaturowej poświęcony jest syntezie spaleniuwej, którą Autorka wykorzystywała,

obok metody strąceniowej, do syntezy katalizatorów. W części eksperymentalnej (rozdz. 3.1-3.4) opisana jest preparatyka katalizatorów, przedstawione są zastosowane metody badawcze wykorzystane do charakterystyki struktury i powierzchni opracowywanych katalizatorów oraz testy katalityczne.

W rozdziale 4 Autorka definiuje główne cele pracy, i związany z tym zakres prac badawczych. Część 5 pracy poświęcona została prezentacji wyników oraz ich interpretacji połączonej z dyskusją. Po czym następuje rozdział 6 Wnioski, w którym dokonano podsumowania przeprowadzonych w pracy badań. W rozdziale 7 podano dorobek naukowy Autorki. Pracę kończy spis odnośników literaturowych zawierający 330 pozycji.

Uwagi szczegółowe

Tekst pracy czyta się dobrze, a zaproponowany przez Autorkę układ rozdziałów jest spójny. Może jedynie cel pracy umieściłbym zaraz po części literaturowej ponieważ z niej bezpośrednio wynika, a nie po części eksperymentalnej, ale nie psuje to osi logicznej całości. Literaturowa część pracy została opracowana solidnie. Autorka dokonała rzetelnego przeglądu literaturowego i selekcji informacji, niezbędnych do zrozumienia kontekstu prezentowanych w pracy badań. Analizując zawartość części eksperymentalnej, zauważyć należy, że Autorka wykorzystwała ograniczony warsztat eksperymentalny w obliczu stawianych problemów naukowych, obejmujący m.in.: charakterystykę składu (ICP-MS), struktury (XRD), morfologii (SEM/EDX), właściwości adsorpcyjnych (BET, TPD-CO₂), oraz redukowalności (TPR-H₂) i aktywności katalitycznej (detekcja chromatograficzna). Ogólnie praca napisana jest poprawnie i czyta się ją dobrze, aczkolwiek muszę przyznać, że przedstawianie schematów, wykresów i rysunków

zawierających na zmianę teksty w języku polskim i angielskim nie znajduje u mnie uzasadnienia. Z szacunku dla czytelnika powinno jednak być jednorodnie. Ponadto, niektóre rysunki, a w szczególności te znajdujące się w dyskusji wyników (Rysunki 5.28-5.35), a zatem bardzo ważne, były dla mnie za mało czytelne. Opisy zarówno osi, jak i symboli na rysunkach mają za małą czcionkę dla komfortowej analizy prezentowanych danych.

Do najważniejszych osiągnięć pracy należy zaliczyć:

1. Opracowanie i wykonanie syntez dwoma metodami (strąceniową oraz spaleniową) nowych układów katalitycznych typu MgF_2-Ni . (Proces syntezy spaleniowej został bardzo dobrze udokumentowany poprzez nagrane filmy.)
2. Przeprowadzenie systematycznej charakterystyki fizykochemicznej syntezowanych układów katalitycznych metodami XRD, SEM/EDX, BET, TPD- CO_2 , TPR- H_2 oraz testów aktywności katalitycznej reakcji metanizacji tlenku węgla(IV).
3. Przeprowadzenie analizy korelacyjnej pomiędzy aktywnością katalityczną i wybranymi parametrami charakteryzującymi skład i powierzchnię opracowanych katalizatorów. Analizy te mogą okazać się przydatne w projektowaniu i optymalizacji nowych układów katalitycznych.
4. Opracowanie aktywnych katalizatorów i wykazanie, iż katalizatory otrzymane metodą spaleniową wykazują znacząco wyższe aktywności niż katalizatory otrzymane metoda strąceniowa.
5. Wykazanie roli MgF_2 w stabilizowaniu krystalitów niklu zapobiegając ich spiekaniu w podwyższonej temperaturze.

W trakcie czytania rozprawy natrafiłem na kilka drobnych niezręczności, czy też skrótów myślowych. Intencją moją nie jest wyliczanie ich wszystkich. Podając kilka przykładów, chcę jedynie zwrócić uwagę Autorki, aby opisując kolejne wyniki swoich prac badawczych mogła się przed nimi ustrzec:

str. 27 *"Z otrzymanych struktur wykazali, że ..."*,

str. 32 *"... prędkość reakcji"*: prędkość jest wielkością wektorową powinno być: szybkość reakcji,

str. 43 i 48 *„Katalizator o bardzo wysokim obciążeniu niklem..”*

str. 58 nie zrozumiałem rys. 2.36 ponieważ jest nieczytelny,

str. 70 i 72 niespójność w nagłówkach kolumn w Tabelach 3.3 i 3.4: wzory chemiczne $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i skróty typu TFO.Mg czy Az.Ni

str. 79 *„... układ chromatograficzny oparty o chromatograf ...”*

w pracy pojawia się też kilka anglicyzmów, jak np. dystrybucja pierwiastków, piki redukcji, pik niskotemperaturowy, a na str. 27 zamiast spójnika „i” pojawił się nawet angielski „and”.

Zauważone elementy problematyczne, które chciałbym przedyskutować z Autorką w trakcie obrony:

1. Czy Autorka rozważyła możliwość zastosowania analizy Rietvelda do określenia składu fazowego syntezowanych układów katalitycznych?
2. Str. 90. Do oszacowania średniego rozmiaru krystalitów stosowano wzór Scherrera. Wielkość krystalitów może odgrywać kluczową rolę w aktywności katalitycznej. Czy zastosowanie analizy Williamsona-Halla nie byłoby tutaj bardziej właściwe? Jaką metodą można potwierdzić czy szacowane wielkości krystalitów są poprawne?
3. Str. 127-131. Podczas analizy korelacyjnej Autorka wyraża aktywność katalityczną poprzez konwersję, natomiast nie podaje dla jakiej temperatury. Na jakiej podstawie wybrano temperaturę do porównania, i czy dla innej temperatury obserwowane trendy

wyglądają podobnie? Czy Autorka mogłaby zaproponować inne parametry, które bardziej precyzyjnie wyrażają ilościowo aktywność katalityczną?

4. Czy Autorka może zaproponować hipotezy badawcze tłumaczące wyższą aktywność katalizatorów syntezowanych metodą spalenkową?

Podsumowanie i wniosek końcowy

Pracę cechuje dobry poziom naukowy. Przedstawione uwagi dyskusyjne nie mają zasadniczego wpływu na moją pozytywną ocenę pracy. Zawiera ona nowe elementy wiedzy dotyczące syntezy katalizatorów typu MgF_2-Ni , oraz ich aktywności w reakcji metanizacji CO_2 . Autorka wykazała się umiejętnościami zarówno syntezy, jak i wykorzystania w badaniach metod służących do charakterystyki struktury i powierzchni opracowanych materiałów katalitycznych, oraz zbadania ich aktywności.

Podsumowując, mgr Agata Suchora przedstawiła rozprawę doktorską, zawierającą wyniki z wyraźnymi elementami nowości naukowej. W mojej opinii przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania formalne i zwyczajowe, stawiane pracom doktorskim w dyscyplinie nauki chemiczne, określone przez art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

