



Politechnika Łódzka  
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szykowska

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Grzegorza Słowika zatytułowanej:  
„Morfologia i właściwości katalityczne nanomateriałów kobaltowo-  
niklowych w reakcji reformingu parowego etanolu” wykonanej  
w Zakładzie Technologii Chemicznej Uniwersytetu Marii Curie –  
Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja  
Machockiego

Recenzja została opracowana na zlecenie (L.dz.573/WCHD/18)  
Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie–Skłodowskiej  
z dnia 26.06.2018 r.

## WSTĘP

Zagadnienie, którym zajął się mgr Grzegorz Słowik w swojej pracy doktorskiej stanowi ważny element aktualnych zainteresowań chemików na świecie dotyczących nowych źródeł energii. Wodór jest jednym z ważnych pro-ekologicznych i wysokoenergetycznych nośników energii. Idea utleniania wodoru w ogniwach paliwowych typu PEM polega na łączeniu wodoru z paliwa z tlenem z powietrza, a produktami reakcji są energia elektryczna, ciepło oraz woda. Obecnie w zastosowaniu wodoru i ogniw paliwowych widzi się wielką szansę na ograniczenie emisji do środowiska takich związków jak: tlenki azotu, tlenki węgla, węglowodory.

Tematyka badawcza podjęta w rozprawie doktorskiej jest więc jak najbardziej uzasadniona i aktualna, ale również bardzo ważna zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i praktycznego.

Głównym celem pracy było otrzymanie aktywnych i stabilnych katalizatorów kobaltowych, niklowych i kobaltowo-niklowych o różnym składzie fazy aktywnej oraz określenie wpływu i roli promotora potasowego w tych katalizatorach osadzonych na nośniku nano-CeO<sub>2</sub> w reakcji reformingu parowego etanolu (SRE) dla otrzymywania wodoru zasilającego ogniwa paliwowe typu PEM.

## **STRUKTURA ORAZ TREŚĆ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

Oceniana rozprawa doktorska liczy 300 stron maszynopisu. Jej układ jest klasyczny, obejmuje wstęp i cele pracy, przegląd literaturowy z podsumowaniem przeglądu oraz część doświadczalną zawierającą przedstawienie własnych badań eksperymentalnych. Następne rozdziały stanowią: podsumowanie i dyskusję wyników, wnioski końcowe, obszerny wykaz 330 cytowanych odnośników literaturowych oraz dorobek naukowy Doktoranta. Rozprawa jest udokumentowana w postaci 213 rysunków i 13 tabel.

Część literaturowa (82 strony) została opracowana bardzo starannie i rzetelnie w oparciu o bogatą literaturę źródłową. Doktorant przedstawił wpływ warunków reformingu parowego etanolu na produkcję wodoru, szczegółowo opisał badane dotychczas w tym procesie katalizatory kobaltowe, niklowe oraz bimetaliczne katalizatory kobaltowo-niklowe. Dużo miejsca poświęcił nośnikowi CeO<sub>2</sub> w katalizatorach reformingu parowego etanolu, alkalicznym promotorom, dezaktywacji katalizatorów poprzez depozyt węglowy i spiekanie. Przedstawił również wpływ struktury i morfologii katalizatorów na procesy katalityczne.

Część literaturowa jest spójna i stanowi dobre wprowadzenie do części doświadczalnej. Doktorant dokonał przeglądu aktualnego stanu wiedzy w kompetentny sposób, z dobrze dobraną i aktualną literaturą przedmiotu. Można jedynie zarzucić, że jest ona zbyt obszerna, co nadaje tej części pracy w pewnej mierze charakter monograficzny.

W części doświadczalnej zostały omówione: procedury przygotowania katalizatorów, metodyka pracy oraz zastosowane techniki pomiarowe. Analiza materiału doświadczalnego wskazuje na dobre opanowanie umiejętności eksperymentalnych przez Doktoranta.

Autor w badaniach katalizatorów kobaltowych, niklowych oraz bimetalicznych kobaltowo-niklowych osadzonych na tlenku ceru, promowanych i niepromowanych potasem przeznaczonych do reformingu parowego etanolu wykorzystał nowoczesne techniki badawcze: XRF, XRD, TPR, transmisyjną oraz skaningową mikroskopię elektronową (TEM, SEM) w połączeniu ze spektroskopią dyspersji energii

promieniowania rentgenowskiego (EDS), spektroskopię Ramana oraz referencyjny układ reaktorowy przeznaczony do analizy aktywności, selektywności i stabilności układów katalitycznych. Na uznanie zasługuje doskonałe i pomysłowe zaplanowanie i wykonanie eksperymentów oraz głęboka i wnikliwa interpretacja wyników uzyskanych tak różnymi metodami.

Należy tutaj podkreślić, że wszystkie części opiniowanej dysertacji doktorskiej są przygotowane bardzo starannie, zarówno pod względem językowym, jak i graficznym. Zauważone w pracy usterki redakcyjne czy też stylistyczne są nieliczne.

## **OCENA MERYTORYCZNEJ STRONY ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

Oceniając merytorycznie wyniki i dyskusję stwierdzam, że praca zawiera dużą liczbę wyników dobrze udokumentowanych w postaci licznych rysunków i tabel, zinterpretowanych i przedyskutowanych na wysokim poziomie. Pozwoliły one na wyciągnięcie istotnych wniosków posiadających dużą wartość i cechy nowości naukowej. Trudno wymienić w recenzji wszystkie osiągnięcia udokumentowane w tak obszernej i dobrej pracy, a do najważniejszych osiągnięć zaliczam:

- Wykazanie, że spośród badanych katalizatorów najlepsze właściwości katalityczne (aktywność, selektywność i stabilność) w izotermicznym ( $420^{\circ}\text{C}$ ) reformingu parowym etanolu przy stosunku molowym etanolu do wody równym  $1/9$  i  $1/12$  wykazywał niepromowany monometaliczny katalizator niklowy ( $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ ). Katalizator ten może być zastosowany do otrzymywania gazu bogatego w wodór do zasilania ogniw paliwowych typu PEM.
- Stwierdzenie, że większą stabilność i selektywność reformingu parowego etanolu uzyskuje się przy stosowaniu większego nadmiaru pary wodnej (stosunku etanolu do wody równemu  $1/12$  niż  $1/9$ ).
- Stwierdzenie, że promotor potasowy we wszystkich katalizatorach tlenkowych był bardzo dobrze zdyspergowany na całej ich powierzchni. Redukcja katalizatora nie zmieniła rozproszenia potasu w katalizatorze.
- Zidentyfikowanie w tlenkowych katalizatorach kobaltowych i niklowych faz aktywnych w postaci odpowiednio tlenku kobaltu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oraz tlenku niklu  $\text{NiO}$ .
- Stwierdzenie, że dodatek promotora potasowego do katalizatora kobaltowego i niklowego ( $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$  i  $10\text{Co}/\text{CeO}_2$ ) obniżał temperaturę aktywacji redukcji wodorem fazy aktywnej.
- Wykazanie, że fazy aktywne tlenku niklu ( $\text{NiO}$ ) i tlenku kobaltu ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ulegały redukcji, odpowiednio do metalicznego niklu ( $\text{Ni}^0$ ) oraz metalicznego kobaltu ( $\text{Co}^0$ ), a w bimetalicznych katalizatorach kobaltowo-niklowych powstawał aktywny nano-stop

Co-Ni lub stop homogeniczny, którego skład zależał od zawartości kobaltu i niklu w poszczególnych katalizatorach.

- Ustalenie warunków pomiarowych dla uzyskania zgodności mierzonych średnich wielkości krystalitów za pomocą metod TEM, chemisorpcji wodoru i XRD.
- Wykazanie, że monometaliczne katalizatory niklowe są bardziej stabilne i wykazują większą selektywność tworzenia metanu niż ich odpowiedniki kobaltowe. Początkowa selektywność tworzenia wodoru jest nieco większa w obecności katalizatorów kobaltowych, lecz z biegiem czasu trwania procesu SRE zależność ta zmienia się zdecydowanie na korzyść katalizatorów niklowych.
- Ustalenie, że wielkości krystalitów metalicznej fazy aktywnej badanych katalizatorów promowanych potasem po redukcji były większe niż wielkości krystalitów odpowiednich świeżych katalizatorów.
- Pokazanie, że wielkość krystalitów fazy aktywnej ma znacznie większy wpływ na selektywność SRE oraz ilość tworzącego się podczas reakcji depozytu węglowego, niż dodatek promotora alkalicznego do katalizatora. Zwiększenie krystalitów fazy aktywnej zwiększa tworzenie się depozytu węglowego i szybszą dezaktywację katalizatora w procesie SRE.
- Ustalenie zasadniczej różnicy w rodzaju depozytu węglowego na katalizatorach niklowych i kobaltowych. Na katalizatorach niklowych tworzą się głównie krótkie i cienkie lub długie i grube depozyty włókniste, w zależności od tego czy katalizator jest niepromowany czy promowany potasem, a na katalizatorach kobaltowych przeważa depozyt niewłóknisty.

## **UWAGI**

Rozprawę mgr Grzegorza Słowika traktuję jako bardzo dobrą i jest to podsumowanie rzetelnej pracy badawczej. Przedstawione poniżej uwagi należy traktować jako dyskusyjne, nie obniżające mojej bardzo pozytywnej oceny rozprawy. Wśród nich można wymienić:

- brak streszczenia pracy w języku polskim i angielskim;
- brak spisu symboli i akronimów używanych w pracy. W pracy używane symbole i akronimy nie zawsze są wyjaśnione;
- podpisy pod rysunkami oraz nazwy tabel, jako równoważniki zdań, błędnie opatrzone są kropkami na końcu;
- mało precyzyjne podpisy pod rysunkami 170, 174, 176;

- brak informacji nt. powiększeń oraz zastosowanego detektora przy zdjęciach SEM (rys. 199, 201);
- Dlaczego brak jest w pracy analiz HRTEM, chociażby dla wybranych katalizatorów niklowych, kobaltowych oraz promowanych kobaltem po 100 h pracy w reformingu parowym etanolu? Wyniki takie przedstawione są szczegółowo tylko dla katalizatorów po 24 h pracy w SRE;

Jak każda praca badawcza również rozprawa doktorska nasuwa pewne problemy i pytania na przyszłość. Jednym z nich jest nadal potrzebne głębsze uzasadnienie dotyczące warunków mniejszego tworzenia depozytu węglowego, głównego truciciela katalizatorów. Problem nie jest łatwy, ale nadal należałoby nad nim pracować. Recenzowana praca robi pewien krok naprzód w tym kierunku.

### **PODSUMOWANIE RECENZJI**

W podsumowaniu stwierdzam, że wysoko oceniam zaangażowanie, zdolności i inwencję naukowo-badawczą mgr Grzegorza Słowika jako eksperymentatora i autora recenzowanej rozprawy. Praca zawiera bardzo bogaty i interesujący materiał doświadczalny. Wysoko oceniam wartość naukową przedstawionych w dysertacji wyników, ich dyskusję i wnioski. Doktorant opracował katalizator niklowy, który może być zastosowany w praktyce w ogniwach paliwowych.

Doktorant posiada bardzo duży dorobek publikacyjny. W dorobku związanym z pracą doktorską: jest współautorem 3. artykułów z tzw. listy filadelfijskiej o łącznym IF = 14,02 oraz rozdziału „Podstawy mikroskopii elektronowej i jej wybrane zastosowania w charakterystyce katalizatorów nośnikowych” oraz 13 wystąpień konferencyjnych (ustnych i posterowych) o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Na pozostały dorobek składa się współautorstwo 29 artykułów o IF=83,59, 1 monografii, 1 zgłoszenia patentowego, 59 prezentacji konferencyjnych.

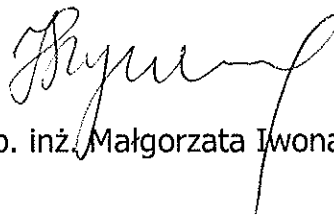
Na podkreślenie zasługuje udział mgr Grzegorza Słowika w 4 projektach naukowych oraz 4 wartościowych szkoleniach.

### **WNIOSEK KOŃCOWY**

Z przekonaniem stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Grzegorza Słowika zatytułowana „Morfologia i właściwości katalityczne nanomateriałów kobaltowo-niklowych w reakcji reformingu parowego etanolu” spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami).

Praca spełnia wymagania stawiane bardzo dobrym rozprawom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę zakres, poziom oraz istotne znaczenie wykonanych badań, które moim zdaniem przekraczają zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim oraz bardzo dużą aktywność naukową Doktoranta stawiam wniosek o wyróżnienie opiniowanej pracy doktorskiej.



prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szynkowska

Łódź, dn. 15 października 2018 r.