

Ocena rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Słowika

pt: "Morfologia i właściwości katalityczne nanomateriałów kobaltowo-niklowych w reakcji reformingu parowego etanolu".

Systematyczny wzrost zapotrzebowania na energię we współczesnym świecie oraz widoczne ograniczenia w dostępie do paliw kopalnych, oraz niekorzystne środowiskowe skutki ich spalania, powodują konieczność poszukiwania nowych źródeł paliw odnawialnych. Jednym z obiecujących paliw odnawialnych jest wodór, który prócz najwyższej wartości energii na jednostkę masy, spala się wytwarzając jedynie wodę. Wśród różnych metod otrzymywania wodoru szczególnie obiecujące są metody foto-katalitycznego rozkładu wody z wykorzystaniem energii słonecznej. Niestety, ciągle nierozwiązanym problemem pozostaje opracowanie katalizatora o odpowiedniej wydajności i cenie. Inną interesującą metodą wytwarzania wodoru jest katalityczny reforming alkoholi, a zwłaszcza etanolu. Zaletą procesu jest wykorzystanie surowca odnawialnego, łatwo dostępnego bioetanolu, a także to, iż z jednego mola C_2H_5OH można otrzymać aż 6 moli H_2 . Kluczowym problemem w tym przypadku jest znalezienie katalizatora spełniającego wyśrubowane parametry odnośnie do aktywności, selektywności, stabilności oraz ceny. Praca doktorska mgr. Słowika poświęcona jest temu właśnie, ważnemu i aktualnemu problemowi. Warto podkreślić, że praca wykonana została pod kierunkiem Pana prof. Andrzeja Machockiego w Zakładzie Technologii Chemicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, w Zespole, który ma wieloletnie doświadczenie, i bardzo bogaty dorobek naukowy, w dziedzinie katalizy nośnikowej na metalach przejściowych.

Formalna ocena rozprawy

Oceniana rozprawa jest bardzo obszerna i zawiera 300 stron podzielonych na 14 rozdziałów. Rozdział pierwszy zawiera ogólny wstęp do tematyki rozprawy oraz sformułowanie jej celów. Rozdziały 2-4 to szczegółowy i wyczerpujący przegląd literatury, podsumowujący aktualny stan wiedzy w zakresie katalitycznego reformingu parowego etanolu. Własne wyniki badań, ich dyskusja

oraz wnioski zawarte są w rozdziałach 5-12, a rozprawę uzupełnia spis cytowanej literatury oraz przedstawienie dorobku naukowego doktoranta.

Pod względem edytorskim rozprawa przygotowana jest bardzo starannie. Szata graficzna rozprawy jest na wysokim poziomie. Rysunki, a zwłaszcza obrazy mikroskopowe mają odpowiednią rozdzielczość, wystarczającą do rzetelnej analizy. Język i styl rozprawy są na ogół poprawne, choć zdarzają się potknięcia, zwłaszcza w przeglądzie literatury, gdzie Doktorant niekiedy nieprecyzyjnie tłumaczy zwroty z prac oryginalnych. Najbardziej rażące przykłady zebrałem w załączniku do recenzji. W podsumowaniu mogę stwierdzić, że formalna strona rozprawy nie budzi zastrzeżeń, a strona graficzna zasługuje na wyróżnienie.

Merytoryczna ocena rozprawy

Wstęp i cele pracy (rozdział 1)

Autor krótko przedstawił aktualne problemy związane z rosnącym zapotrzebowaniem energetycznym oraz ograniczoną dostępnością paliw kopalnych, a także opisał jedną z opcji ich przewyciężenia z wykorzystaniem wodoru jako nośnika energii. Na tym tle Doktorant sformułował cele swojej pracy jako dogłębne zbadanie układów Co-Ni/CeO₂ o różnym składzie fazy aktywnej, promowanych lub nie za pomocą potasu, jako katalizatorów reakcji parowego reformingu etanolu, jednego z perspektywicznych procesów wytwarzania wodoru z paliw odnawialnych. W szczególności celem pracy było powiązanie właściwości katalitycznych układów (aktywności, selektywności i stabilności) z ich zaawansowaną charakterystyką mikrostrukturalną. Wynikiem pracy powinno być zdaniem Autora otrzymanie dobrego katalizatora do reformingu etanolu dla otrzymywania wodoru zasilającego ogniwa paliwowe typu PEM. Postawione cele były bardzo ambitne, biorąc pod uwagę mnogość i złożoność czynników determinujących właściwości katalityczne.

Przegląd literatury (rozdziały 2-4)

Ta część pracy jest bardzo obszerna (80 stron) i zawiera (łącznie ze wstępem) 280 odnośników do prac oryginalnych. Przegląd obejmuje najważniejsze składniki procesu katalitycznego reformingu parowego etanolu, tj. zestawienie możliwych reakcji chemicznych i wpływ warunków procesu na ich przebieg, stosowane katalizatory (przede wszystkim zawierające kobalt i nikiel), rolę nośnika (CeO₂) oraz promotorów (metale alkaliczne), a także problem stabilności procesu (dezaktywacja katalizatorów). Oddzielny rozdział poświęcony został zagadnieniu wpływu struktury i morfologii katalizatorów na procesy katalityczne. Mnogość i aktualność cytowanych prac świadczy o rozległej wiedzy Doktoranta w dziedzinie, której dotyczy rozprawa. Wydaje się jednak, że przy tak dużej

liczbie odnośników korzystne, z punktu widzenia czytelnika, byłoby zebranie ich w postaci tabel z podziałem na składnik aktywny oraz nośnik. Autor mógłby być także bardziej konsekwentny decydując się na wyodrębnienie katalizatorów osadzonych na CeO₂. Pozwoliłoby to uniknąć licznych powtórzeń.

Dla porządku zauważam, że w bibliografii Doktorant pominął dwie prace bezpośrednio związane z tematyką rozprawy: Dai et al., „Hydrogen production from ethanol steam reforming over Co-Ni/CeO₂ catalysts prepared by coprecipitation”, *Adv. Mater. Res.* 724-725 (2013) 729; oraz Konsokakis et al., „Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming (ESR) over CeO₂ Supported Transition Metal (Fe, Co, Ni, Cu) Catalysts: Insight into the Structure-Activity Relationship”, *Catalysts* 6 (2016) 39.

Własne badania eksperymentalne (rozdziały 5 - 10)

Katalizatory Ni, Co i Ni-Co/CeO₂ badane w rozprawie otrzymano prostą metodą impregnacji nośnika roztworem azotanów metali aktywnych. W przypadku układów promowanych potasem gotowe katalizatory impregnowano powtórnie roztworem azotanu potasu. Brak jest niestety uzasadnienia wyboru metody preparatyki, stosowanych zawartości metali aktywnych (sumarycznie 10% wag.) oraz poziomu domieszkowania potasem (2% wag.). Można domniemywać, że wskazówką były wyniki wcześniejszych badań prowadzonych w Zespole. Autor opisał krótko całą gamę stosowanych metod badawczych, skupiając się na metodach transmisyjnej mikroskopii elektronowej, stanowiących główne narzędzie charakterystyki mikrostruktury.

Charakterystyka fizykochemiczna

Niewątpliwie jednym z cenniejszych wyników pracy jest staranna i wszechstronna charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych katalizatorów zarówno w formie tlenkowej (po syntezie), aktywowanej (zredukowanej) jak i po pracy w reaktorze. Warto podkreślić wykorzystanie przez Doktoranta wielu, dobrze dobranych i uzupełniających się metod badawczych, zarówno makro (XRD, XRF, pomiary adsorpcyjne, termo-grawimetria, termo-programowana redukcja, spektroskopia Ramana) jak i mikroskopowych (SEM, (S)TEM, EDS). Docenić należy, iż Doktorant wykorzystał możliwość pomiarów XRD i TEM próbek zredukowanych, bez ich uprzedniego kontaktu z powietrzem atmosferycznym. Jest to ważne szczególnie w przypadku katalizatorów zawierających metale o dużym powinowactwie to tlenu jak kobalt. Bardzo użyteczne okazało się również wykorzystanie szybkiej transformaty Fouriera i filtracji w przestrzeni odwrotnej do wyznaczania wielkości krystalitów faz z obrazów HRTEM.

Spśród wielu ważnych uzyskanych wyników chciałbym wyróżnić:

1. Wykazanie, że dodatek promotora potasowego obniża temperaturę redukcji wodorem fazy aktywnej w katalizatorach Ni/CeO₂ i Co/CeO₂.
2. Wykazanie, iż w katalizatorach bimetalicznych po redukcji występują dobrze zdyspergowane nanocząstki Co-Ni.
3. Opracowanie wiarygodnej procedury pomiaru dyspersji niklu i kobaltu osadzonych na CeO₂ za pomocą chemisorpcji wodoru z wykorzystaniem bezpośrednich danych uzyskanych metodą mikroskopii elektronowej.
4. Wykazanie, iż wraz z dodatkiem niklu maleje rozmiar krystalitów fazy metalicznej w układach Co-Ni.

Aktywność, selektywność i stabilność katalizatorów w reformingu parowym etanolu

Doktorant zebrał bardzo bogaty i unikalny materiał doświadczalny w zakresie badań aktywności katalitycznej dobrze scharakteryzowanych układów Co-Ni/CeO₂ w reakcji parowego reformingu etanolu. Wykonane najpierw pomiary temperaturowej zależności konwersji i selektywności katalizatorów o różnym składzie, przy dwóch stosunkach etanol/woda 1/9 oraz 1/12, umożliwiły wyznaczenie minimalnej temperatury reakcji (420 °C) zapewniającej jednocześnie 100%, początkową konwersję etanolu i wysoką selektywność do wodoru. W tej temperaturze Doktorant przeprowadził podstawowe 24 godzinne, a także wydłużone 100 godzinne testy katalityczne. Spośród wielu ważnych wyników za najciekawsze uważam:

1. Wykazanie, iż obecność niklu w katalizatorach bimetalicznych Co-Ni/CeO₂ poprawia stabilność układu w parowym reformingu etanolu, a najlepsze właściwości (aktywność, selektywność i stabilność) wykazuje katalizator Ni/CeO₂.
2. Wykazanie związku między spadkiem aktywności katalizatorów Co-Ni/CeO₂ a wzrostem selektywności do aldehydu octowego.
3. Pokazanie, iż wprowadzenie promotora potasowego nie poprawia właściwości katalitycznych układów Co-Ni/CeO₂.
4. Wykazanie, iż podniesienie temperatury reakcji do 580 °C poprawia stabilność i selektywność do wodoru katalizatorów kobaltowych i niklowych w reakcji reformingu etanolu.

Charakterystyka katalizatorów użytych w reformingu parowym etanolu

Wartościową częścią pracy są wszechstronne badania mikrostruktury katalizatorów po testach katalitycznych, które umożliwiły identyfikację faz aktywnych w reakcji oraz wyjaśnienie procesów odpowiedzialnych za dezaktywację (zmniejszenie aktywności i zmiany selektywności) katalizatorów. Szczególną rolę odegrały tu techniki mikroskopii elektronowej (głównie transmisyjnej) ujawniające

bezpośrednio morfologię i mikrostrukturę osadów węglowych, odpowiedzialnych w głównej mierze za dezaktywację. Cennym uzupełnieniem, oprócz wykorzystanej spektroskopii Ramana, byłaby moim zdaniem metoda termo-programowanego utleniania (TPO), która umożliwiła dość dokładną, jakościową i ilościową ocenę depozytów węglowych w skali makro. Najważniejsze wyniki uzyskane to:

1. Identyfikacja faz krystalicznych niklu i kobaltu aktywnych w procesie reformingu parowego etanolu.
2. Wykazanie, iż osad węglowy występuje w różnych formach: włóknistej (o różnej morfologii oraz uporządkowaniu) oraz otulającej (bezpostaciowej oraz grafitowej). Co ważne, rodzaj osadu, a nie jego ilość, decyduje o szybkości dezaktywacji.
3. Wykazanie, iż tworzący się osad włóknisty modyfikuje cząstki fazy aktywnej (usuwanie z nośnika i zmiana ich wielkości), a także rozkład przestrzenny promotora potasowego. Oba te procesy mogą powodować zmianę aktywności i selektywności w reakcji reformingu.

Dyskusja wyników i wnioski (rozdziały 11 – 12)

W rozdziale 11 Doktorant podsumował bardzo bogaty materiał doświadczalny, przedstawiony szczegółowo w rozdziałach poprzednich, i przeprowadził dyskusję wyników w oparciu o własne przemyślenia oraz o literaturę przedmiotu. Dyskusja wyników jest na ogół wnikliwa, a wnioski są dobrze udokumentowane. W przypadku tak obszernego materiału doświadczalnego muszą się jednak pojawić wątpliwości, co do proponowanej dyskusji i interpretacji wyników. Większość drobnych uwag przekazuję w załączniku, natomiast kilka wymieniam poniżej, licząc na ustosunkowanie się do nich w trakcie publicznej obrony:

1. Autor wielokrotnie porównuje ze sobą średnie wielkości cząstek uzyskane różnymi metodami (XRD, chemisorpcja wodoru, TEM). W pracy zabrakło moim zdaniem jasnego rozróżnienia pojęć cząstki (pomiar z chemisorpcji) oraz krystalitu (HRTEM, XRD). Ponadto, przy porównaniu takim powinno się uwzględnić odmienne sposoby definiowania średniego rozmiaru.
2. Jaka jest dokładność stosowanej w pracy identyfikacji faz krystalicznych z obrazów HRTEM? Różnice w odległościach międzypłaszczyznowych między Ni (111), Co (111) i stopów Ni-Co są rzędu 0.02 Å, a więc mogą mieścić się w granicach błędu pomiaru [J.O. Malm, M.A. O'Keefe, *Ultramicroscopy* 68 (1997) 13].
3. Brak jest próby wyjaśnienia ciekawej obserwacji, że obecność promotora potasowego przyspiesza spiekanie fazy metalicznej w trakcie redukcji.

4. Dyskusyjna jest moim zadaniem interpretacja obrazów HRTEM katalizatora Co/CeO₂ po reakcji reformingu. Obecność krystalitów CoO jest wątpliwa, natomiast bardziej prawdopodobna jest obecność heksagonalnej fazy kobaltu (która jest przecież termodynamicznie stabilną formą kobaltu w warunkach normalnych). Odróżnienie regularnej fazy CoO i heksagonalnej fazy Co na podstawie obrazów HRTEM, przypadkowo zorientowanych cząstek, jest trudne ze względu na podobne wartości odległości międzypłaszczyznowych. Wyróżnikiem mogłyby być prążki (111) CoO (2,44 Å), lecz tych akurat nie obserwowano w badanych próbkach. W przypadku interpretacji obrazów HRTEM bardziej złożonych układów zastosowana analiza jedynie szerokości prążków sieciowych jest niewystarczająca i może prowadzić do błędów.

5. Brakuje pogłębionej dyskusji nad mechanizmem tworzenia włóknistego depozytu węglowego. Od czasu opublikowania pracy Rostrup-Nielsen w roku 1984 [220] pojawiło się wiele nowych propozycji uwzględniających np. rolę węglików metali, „rozpuszczania” atomów metalu w tworzącym się włóknie węglowym, itp.

Podsumowując stwierdzam, iż mgr G. Słowik wykonał olbrzymią pracę eksperymentalną porządkując i w istotny sposób wzbogacając wiedzę na temat struktury układów Co-Ni/CeO₂ i ich właściwości katalitycznych w reakcji parowego reformingu etanolu. Doktorant ustalił również optymalny skład katalizatora oraz warunki jego pracy, najbardziej odpowiednie dla wysokiej aktywności, stabilności i selektywności do wodoru, niezbędne dla zastosowań w obszarze ogniwo paliwowych. Pan mgr G. Słowik wypełnił tym samym założone cele swojej pracy doktorskiej. Mimo tego, jako czytelnik pracy odczułem pewien niedosyt. Oczekiwałbym, iż dysponując tak zaawansowaną aparaturą (myślę głównie o mikroskopii elektronowej) Doktorant mógł pokusić się o „głębszą” analizę mikrostruktury badanych układów.

Wnioski końcowe

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Grzegorza Słowika jest wartościowym wkładem do rozwoju wiedzy o mikrostrukturze i aktywności katalitycznej nanomateriałów kobaltowo-niklowych, interesujących jako katalizatory dla reakcji reformingu etanolu. Sformułowanie problemu badawczego, sposób jego rozwiązania jak również przedstawienia i dyskusji wyników wskazują na umiejętność prowadzenia przez Autora pracy naukowej. Potwierdzeniem tego jest opublikowanie części wyników rozprawy w trzech pracach oryginalnych w dobrych czasopiśmie międzynarodowych i jednej pracy przeglądowej, a także ich prezentacja ustna na konferencjach naukowych. Złożoność problemu naukowego jak również wielość stosowanych metod badawczych spowodowały, iż w ocenie rozprawy znalazły się także wątpliwości

oraz uwagi polemiczne i krytyczne. W większości mają one charakter dyskusyjny i nie wpływają znacząco na ocenę rozprawy.

Uważam, że rozprawa doktorska pt. "Morfologia i właściwości katalityczne nanomateriałów kobaltowo-niklowych w reakcji reformingu parowego etanolu" autorstwa mgr. Grzegorza Słowika spełnia wszystkie warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w Art. 13 ust.1 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14.03.2003 (z późniejszymi zmianami). Wnioskuje o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów postępowania w procesie ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora.



