



Prof. dr hab. Andrzej Kotarba
Wydział Chemii
Grupa Chemii Powierzchni i Materiałów
kotarba@chemia.uj.edu.pl

Kraków, 24.04.2021

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Tarki

p.t.: „**Synteza amoniaku na promowanych katalizatorach kobaltowych –
czułość strukturalna reakcji, działanie promotorów**”

wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej

promotor pracy: **dr hab. inż. Wioletta Raróg-Pilecka, prof. uczelni**

Opracowana przez Fritza Habera i Carla Boscha katalityczna synteza amoniaku to jedna z najważniejszych przemysłowych reakcji bezpośrednio związanych z naszym istnieniem na ziemi. Synteza amoniaku pretenduje do miana największego odkrycia w historii katalizy i to nie tylko ze względu na jej ogromne znaczenie praktyczne, lecz również z naukowego punktu widzenia. Historia badań nad katalizatorem do syntezy amoniaku sięga początków XX wieku. Jej wyznacznikiem są trzy nagrody nobla, setki opublikowanych artykułów naukowych oraz wiele opracowań książkowych, poświęconych badaniom nad zrozumieniem i optymalizowaniem tego procesu katalitycznego.

Badania nad katalizatorami do syntezy amoniaku mają również duże tradycje w polskich ośrodkach badawczych, a zespół z Politechniki Warszawskiej prowadzony przez Prof. W. Raróg-Pilecką (a wcześniej przez Prof. Z. Kowalczyka) należy do wiodących w tej tematyce w skali międzynarodowej. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Tarki wpisuje się bezpośrednio w ten nurt badań. Jest bowiem w całości poświęcona opracowywaniu nowych układów katalitycznych do syntezy amoniaku, których fazą aktywną jest promowany metaliczny



kobalt. Układy takie, jak pisze Autorka, mogą stanowić uzupełnienie, a w szerszej perspektywie, nawet alternatywę dla klasycznego katalizatora żelazowego.

Praca zawiera 152 ponumerowane strony i jest zredagowana w układzie klasycznym. Po krótkim rozdziale wprowadzającym w tematykę rozprawy (rozd. 1), Autorka formułuje cel pracy (rozd. 2), po czym przechodzi do części literaturowej (rozd. 3-4). Część eksperymentalna obejmuje podanie założeń i koncepcji pracy, preparatyki katalizatorów, metod ich charakterystyki (nie „charakteryzacji”) (rozd. 5-7). Po czym, w największym rozdziale pracy następuje prezentacja wyników (rozd. 8-10), która jest połączona z dyskusją. Pracę kończą wypunktowane wnioski oraz spisy odnośników literaturowych, próbek, tabeli i rysunków.

Ogólnie pracę czyta się bardzo przyjemnie, a zaproponowany przez Autorkę układ rozdziałów jest spójny i podąża zgodnie z wytyczoną osią logiczną. Poczulem tylko w jednym miejscu pewien niepokój i zagubienie, poszukując celu pracy w rozdziale pod takim właśnie tytułem (2. Cel pracy). Wszelkie obawy minęły jednak, gdy odnalazłem go na str. 81 (jest też anonsowany na końcu str. 57). Literaturowa część pracy została opracowana rzetelnie, a Autorce udało się dokonać zgrabnej selekcji istotnych danych i informacji. W konsekwencji wszystkie niezbędne do zrozumienia kontekstu oraz istoty pracy doniesienia są w niej omówione. W mojej opinii Autorka dołożyła wszelkich starań, aby projektowany przez nią katalizator był budowany na wiedzy (wynikającej nie tylko z badań własnych, ale i poprzednich badaczy).

Część doświadczalna pracy obejmuje opis preparatyki katalizatorów (litych i nośnikowych), a następnie wykorzystywanych w badaniach metod eksperymentalnych (strukturalnych i powierzchniowo czułych, spektroskopowych i mikroskopowych oraz zestaw metod temperaturowo-programowanych, m.in. XRD, TEM, SEM, EDS, XPS, TG-MS, BET, TPD, TPR) ze szczególnym uwzględnieniem stanowiska do pomiarów aktywności katalitycznej. *Nota bene* staje się to standardem w zaawansowanych badaniach katalitycznych. Wyniki badań są dobrze udokumentowane – zbadano kilka



serii katalizatorów o różnej zawartości promotorów (Ba i Ce). Wyznaczono szereg parametrów charakteryzujących m.in. skład pierwiastkowy i fazowy, strukturę, morfologię, dyspersję, oraz reaktywność (pomiar chemisorpcji, aktywności katalitycznej). Wyniki zaprezentowane w pracy są spójne, a ich prezentacja przejrzysta (może na niektórych rysunkach zwiększyłbym czcionkę opisów, ale to dotyczy całej pracy i jest to uwaga starzejącego się profesora, któremu ostrość wzroku wyraźnie słabnie). Uwagę zwraca wykorzystanie szerokiej gamy technik eksperymentalnych, które zostały adekwatnie dobrane do stawianych problemów, a otrzymane dzięki nim wyniki wyraźnie się uzupełniają. Również interpretacja wyników jest zrobiona porządnie (wyznaczone wartości TOF, analiza dyfraktogramów metodą Rietvelda itp.).

W mojej opinii do najciekawszych wyników, definiujących osiągnięcia recenzowanej rozprawy doktorskiej i zarazem wskazujących zawarte w niej elementy nowości, należy zaliczyć:

- wykazanie iż zwiększanie zawartości kobaltu na nośniku węglowym powyżej krytycznej wartości prowadzi do zmniejszonej dyspersji związanej ze wzrostem krystalitów, a optymalne rozmiary krystalitów kobaltu mieszczą się w zakresie 20-30 nm.

- wykazanie synergii działania promotorów ceru i baru poprzez tworzenie w trakcie aktywacji katalizatora fazy mieszanego tlenku BaCeO_3 .

- wyznaczenie optymalnej zawartości promotorów: ceru (1,1 mmol Ce/g_{Co}) i baru (1,1 – 1,6 mmol Ba/g_{Co}), oraz wykazanie, że gdy stosunek Ba:Ce >1, ujawniają się dwa efekty promocyjne: strukturalny i elektronowy.

- zaproponowanie na podstawie przeprowadzonych badań i opisanych korelacji skład-morfologia-aktywność, preparatyki promowanego cerem i barem nośnikowego katalizatora kobaltowego o zoptymalizowanym składzie.



- wykazanie adekwatności przyjętych założeń i koncepcji, które doprowadziły do opracowania katalizatora o podwyższonych parametrach użytkowych.

Nie wyobrażam sobie życia naukowego bez dyskusji, a każde solidnie przeprowadzone badania nasuwają wiele pytań. Podobnie jest i w przypadku rozprawy mgr inż. Aleksandry Tarki. Wybrane zagadnienia, które chciałbym omówić z Autorką w trakcie obrony:

1. Tytuł pracy zawiera sformułowanie „czułość strukturalna reakcji”. Jak rozumie ten termin w kontekście wyników prezentowanych w pracy? Np. jak optymalna wielkość krystalitów kobaltu jest powiązana z eksponowanymi płaszczyznami krystalograficznymi, czy restrukturyzacją powierzchni w trakcie reakcji?
2. Bardzo podobało mi się w pracy wyrażanie aktywności poprzez podanie wyznaczonych eksperymentalnie wartości TOF. Parametr ten jest jednak rzadko wyznaczany biorąc pod uwagę trudności w ustaleniu liczby centrów aktywnych. Czy Autorka wyznaczała również inne parametry kinetyczne takie jak stała szybkości reakcji, czy energia aktywacji?
3. W przypadku katalizatora żelazowego istotną rolę odgrywają warunki procesu redukcji, zwłaszcza ciśnienie parcjale pary wodnej. Ponieważ jest ona produktem reakcji, proces aktywacji prowadzi się przy ostro zdefiniowanych parametrach szybkość grzania, przepływ gazu itp. Jak to wygląda w przypadku badanych przez Autorkę katalizatorów kobaltowych?
4. Jak wykazano w pracy wielkość krystalitów kobaltowych odgrywa kluczową rolę dla ich aktywności w reakcji syntezy amoniaku. W pracy wielkość nanokrystalitów określano na podstawie poszerzenia maksimów dyfrakcyjnych (XRD) korzystając z relacji Scherrera oraz bezpośrednio z obserwacji mikroskopowych (TEM). Czy biorąc pod uwagę wielkość



krystalitów analiza Williamsona-Halla nie byłaby tutaj bardziej właściwa? Ze względu na specyfikę metody, obserwacje TEM dostarczają informacji o charakterze lokalnym. Jak wyglądały zatem histogramy wielkości krystalitów kobaltu? Ile nanocząstek poddawano analizie celem ustalenia wartości średniej? Czy na podstawie obserwacji TEM możemy coś powiedzieć o pokroju nanokrystalitów, eksponowanych powierzchniach, oddziaływaniu z podłożem węglowym itp.?

5. Proszę o komentarz dotyczący braku podawania błędów przy prezentacji wyników doświadczalnych. Czy Autorka rozważała możliwość prezentacji słupków błędów na wykresach oraz w niektórych Tabelach?

Przedstawione pytania do ewentualnej dyskusji nie mają żadnego wpływu na moją całościową bardzo pozytywną ocenę pracy. Bez wątpienia wnosi ona nowe elementy do wiedzy na temat projektowania nowej generacji katalizatorów do syntezy amoniaku. Praca stanowi też przykład bardziej ogólnego podejścia metodologicznego, w którym do opracowywania katalizatorów wykorzystuje się wyniki wielu metod eksperymentalnych. Konkurencyjne, do obecnie stosowanych, katalizatory muszą być bowiem projektowane i budowane na 'wiedzy', a droga do tego wiedzy jedynie poprzez wnikliwe zrozumienie ich działania.

Po przeczytaniu i przeanalizowaniu zawartych w pracy treści, pragnę stwierdzić, że mgr inż. Aleksandra Tarka wykazała się umiejętnością preparatyki i charakterystyki układów katalitycznych z wykorzystaniem wielu metod fizykochemicznych oraz prowadzenia wysokociśnieniowych testów katalitycznych. Wykazała również wysokie umiejętności opracowywania, interpretacji i dyskusji otrzymanych wyników. Atutem pracy są dobrze udokumentowane badania i wyznaczenie wielu parametrów eksperymentalnych pozwalających na racjonalne projektowanie nowych układów katalitycznych.



W podsumowaniu stwierdzam, że mgr inż. Aleksandra Tarka przedstawiła bardzo ciekawą rozprawę doktorską, zawierającą bez wątpienia wyniki z elementami nowości naukowej. W mojej opinii spełnia ona wymagania, zarówno formalne, jak i zwyczajowe, stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (D.U.R.P., nr 65, poz. 595, roz. 3, art. 26). Wnoszę więc do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna przy Politechnice Warszawskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie Aleksandry Tarki do publicznej obrony.

Równocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przeprowadzonych badań, ich szeroki zakres, warsztat metodologiczny (różnorodność metod badawczych, interpretacja danych na wysokim poziomie merytorycznym) oraz otrzymane wyniki, które stanowią wyraźny postęp w badaniach nad katalizatorem nowej generacji do syntezy amoniaku, wnoszę o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

A. Kotarba



Aneks

W pracy znalazłem zaledwie kilka drobnych literówek, niezręczności, czy też skrótów myślowych. Ponieważ są one nieliczne nie przeszkadzały w percepcji treści rozprawy. Moją intencją nie jest wyliczanie ich wszystkich. Podając kilka przykładów, chcę jedynie zwrócić na nie uwagę Autorki, aby pisząc kolejne dzieła naukowe, czy projekty mogła się przed nimi ustrzec:

str. 32 „...*prędkość przepływu gazu...*” (prędkość jest wektorem),

str. 67 „*Metody charakteryzacji*” (za słownikiem PWN: charakteryzacja to nadawanie czyjejs twarzy i sylwetce zewnętrznych cech innej osoby; lub rezultat takich zabiegów),

str. 105 „... *dwa piki, jeden pik ...*”, (sformułowania poprawne, ale z licytacji w brydżu, powinny być maksima),

str. 118 „...*większe cząstki (aglomeraty)*.” (aglomerat to zbiór cząstek).

oraz

str. 27 „*Metalami katalizującymi reakcję... są cztery metale przejściowe...*”,

str. 28 „... *kobalt katalizuje reakcję...*”,

str. 31 „... *katalizator żelazowy osadzonym na nośniku ...*”,

str. 41. „... *fazą aktywną katalizatorów ... są postaci metalicznej.*”

str. 56 „... *że w katalizator kobaltowy jest mniej wrażliwy...*”,

str. 97 „*Dodatkowo na powierzchni materiałów otrzymanych odpowiednio ze związków ceru i związków baru obserwuje się dodatkowo również atomy ceru i baru*”,

str. 116 „... *bar jest obserwowany jest w postaci BaCeO₃.*”