



Kraków, 20.07.2023 r.

Dr hab. inż. Anna Micek-Ilnicka
Instytut Katalizy i Fizykochemii im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana mgr Camillo Hudego

p.t.

**Nanostrukturalne katalizatory na bazie spinelu kobaltowego:
relacja pomiędzy strukturą a właściwościami redokсовymi
i katalitycznymi w procesach z udziałem małych cząsteczek
o znaczeniu środowiskowym**

Celowość podjęcia tematu

Praca doktorska wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w ramach Interdyscyplinarnych Środowiskowych Studiów Doktoranckich „Fizyczne, Chemiczne i Biofizyczne Podstawy Nowoczesnych Technologii i Inżynierii Materiałowej” pod opieką promotorską prof. dr hab. Zbigniewa Sojki z Wydziału Chemii UJ i dr hab. Jakuba Szlachetko, prof. UJ z Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska podejmuje ważny, aktualny problem usuwania z atmosfery małych cząstek: metanu, podtlenku azotu(I) oraz tlenku węgla(II), będących w 25 % przyczyną efektu cieplarnianego. W tym celu Autor zaproponował zastosowanie metod katalitycznych do konwersji wspomnianych cząsteczek na cząsteczki o obniżonej szkodliwości dla środowiska przy użyciu jako katalizatorów nisko-kosztowych, domieszkowanych spineli kobaltowych. Celem badań było określenie wpływu struktury i właściwości elektronowych tych spineli

na ich aktywność katalityczną w reakcji utleniania CH_4 , rozkładzie N_2O i konwersji CO w obecności nadmiaru H_2 (proces CO-PROX)

Charakterystyka i ocena rozprawy

Rozprawa liczy 241 strony. Część literaturowa, obejmująca 36 stron, zawiera obszerny wstęp, szczegółowy opis metodologiczny eksperymentów i jasno sformułowany cel badań. Autor opisuje, znane z literatury, reakcje katalityczne służące do usuwania gazów cieplarnianych i dokonuje przeglądu katalizatorów stosowanych do ich utylizacji. W części doświadczalnej można wyróżnić trzy wyraźne części, poświęcone kolejno zastosowaniu jako katalizatora 1) niedomieszkowanego spinelu kobaltowego, 2) spinelu domieszkowanego nieredoksydowymi jonami litu, boru i powierzchniowo domieszkowanego potasem oraz 3) spinelu mieszanego. W każdej części Doktorant przeprowadza charakterystykę poszczególnych grup spineli, opisuje przebieg ich syntez, przedstawia ich szczegółową charakterystykę fizykochemiczną i mierzy aktywność tych grup spineli we wspomnianych reakcjach katalitycznych. Dysertację kończy rozdział z najważniejszymi wnioskami. Przegląd literatury jest obszerny, obejmuje 260 pozycji, dotyczących omawianej tematyki. Poprawny dobór cytowań świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Pana mgr Camillo Hudego do prowadzenia zaplanowanych badań eksperymentalnych i dyskusji ich wyników. Do rozprawy dołączone jest pięć aneksów zawierających między innymi spis odczynników i mieszanek gazów użytych podczas pracy laboratoryjnej, warunki eksperymentalne prowadzenia poszczególnych reakcji, wyniki obliczeń limitów dyfuzji wewnętrznej i zewnętrznej przy użyciu oprogramowania EuroKIN i analiza składu fazowego spineli mieszanych.

Wybór katalizatora wyjściowego do badań katalitycznego usuwania małych cząstek utleniaczy i reduktorów został przeprowadzony bardzo trafnie. Jako katalizator referencyjny Doktorant wybrał spinel kobaltowy Co_3O_4 , co umożliwiło mu pracę z materiałem, którego domieszkowanie pozwala w sposób kontrolowany sterować właściwościami redoksydowymi i morfologią katalizatorów, z zachowaniem struktury spinelu. Do realizacji wyznaczonego celu Doktorant zastosował różne metody syntezy katalizatorów (spaleniową, strąceniową, hydrotermalną i impregnację na sucho), których przebieg opisał w sposób nadzwyczaj szczegółowy. Przeprowadzona wnikliwa



charakterystyka fizykochemiczna tych materiałów wymagała zastosowania szerokiego wachlarza technik spektroskopowych i sorpcyjnych. Do określenia mechanizmów badanych reakcji katalitycznych Doktorant zastosował reagenty znaczone izotopami.

Na szczególne wyróżnienie zasługują następujące trzy rozdziały rozprawy doktorskiej: Rozdział 7.1, Rozdział 9.1.2, Rozdział 9.2. Wyniki zestawione w Rozdziale 7.1 dotyczą tzw. badań przesiewowych niezbędnych do wybrania katalizatorów o zdefiniowanej morfologii ziaren. Rozdział ten świadczy o przemyślanym sposobie prowadzenia syntez spinelu Co_3O_4 . Doktorant zsyntetyzował pięć materiałów spinelowych. Dokładnie prześledził procesy ich krystalizacji stosując komplementarnie technikę XRD, spektroskopię FTIR i spektroskopię Ramana i metodę termogravimetryczną połączoną ze spektroskopią masową. W ten sposób wybrał dwa preparaty wyjściowe do domieszkowania. Następnie Autor opisuje efekty dotowania Co_3O_4 nieredoksydowymi jonami litu lub/i boru, w różnych stosunkach molowych do kobaltu. Wybór litu i boru uzasadnia ich niskim promieniem jonowym w stosunku do jonów kobaltu.

Kolejny wyróżniający się rozdział to Rozdział 9.1.2 zawierający interpretację graficzną (Tabela 9.2) przesiewowych testów katalitycznych dla katalizatorów dotowanych jonami litu i boru w utlenianiu CH_4 i CO , rozkładzie N_2O . Autor nad wyraz czytelnie przedstawił graficznie oraz zinterpretował merytorycznie temperaturowe profile trzech reakcji katalitycznych. Wśród, z pozoru identycznych przebiegów wydzielił przebiegi najbardziej odbiegające od przebiegu na niedomieszkowanym Co_3O_4 oraz dla 50% konwersji substratu oznaczył odstęp temperaturowy pomiędzy testowanym katalizatorem, a niedomieszkowanym spinelem. Doktorant wyciągnął wniosek, że w utlenianiu CH_4 i CO oraz w rozkładzie N_2O dodatek domieszki w postaci boru powoduje spadek aktywności spinelu Co_3O_4 , co skutkuje przesunięciem profili w kierunku wyższych temperatur od 92 °C do 325 °C. W reakcjach utleniania dla katalizatorów dotowanych litem zaobserwował spadek ich aktywności w stosunku do wyjściowego spinelu. Wyjątek stanowi reakcja rozkładu N_2O , w której udział katalizatorów dotowanych litem wpływa korzystnie na aktywność katalityczną, profile temperaturowe przesuwały się w kierunku niższych temperatur o wartość ok. 50 °C. Przeprowadzona



w sposób szczegółowy interpretacja testów katalitycznych pozwoliła na zaproponowanie mechanizmów wspomnianych trzech reakcji. Autor stwierdza, że w utleniania CH_4 istotną rolę odgrywają zarówno tetra- jak i oktaedryczne jony kobaltu. Z kolei w utlenianiu CO Doktorant zakłada reakcję z powierzchniowymi dwuatomowymi formami tlenu prowadzącą do utworzenia pośrednich form węglanowych lub reakcję z monoatomowymi formami zaadsorbowanego tlenu. Katalizatory domieszkowane litem w rozkładzie N_2O zachowują się odmienne od katalizatorów domieszkowanych borem. Korzystny wpływ litu na aktywność wytłumaczono w oparciu o niezależne pomiary pracy wyjścia. Wprowadzenie litu do spinelu powoduje obniżenie pracy wyjścia, co skutkuje podwyższeniem poziomu Fermiego. Powyższe badania przesiewowe serii katalizatorów z litem i borem pozwoliły wybrać do dalszych badań układy domieszkowane litem jako układy posiadające dużą możliwość modyfikacji ich właściwości redoks.

Trzecim, rozdziałem świadczącym o dużej dojrzałości naukowej doktoranta, jest Rozdział 9.2 dotyczący rozważań o prawdopodobnym mechanizmie wbudowywania się jonów litu do struktury spinelu. Autor, stosując komplementarne techniki: spektroskopię QMS, metodę XAS i XPS, rozważa różne ścieżki domieszkowania spinelu litem. Na uwagę zasługują również rozważania poczynione przez Doktoranta w badaniach redoksowej reakcji deN_2O . Finalnie Autor stwierdza, że reakcja ta, choć z pozoru prosta, natomiast „złożoność” jej mechanizmu jest znaczna.

Ostatnią grupą badanych spineli były spiniele mieszane z heterojonami Mn, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, scharakteryzowane pod kątem składu fazowego, chemicznego i dystrybucji heterokationów w Co_3O_4 . Szczególnie ciekawą analizę ich aktywności przeprowadzono dla procesu PROX (*preferential oxidation*) zachodzącym na powierzchni tych katalizatorów podczas utleniania CO w strumieniu H_2 . Wyznaczono korelację pomiędzy szybkością konwersji reagentów, selektywnością, a pracą wyjścia. Wykazano, że aktywność katalityczna spineli mieszanych jest związana zarówno z lokalizacją heterokationów w pozycjach okta- i tetraedrycznych jak i z charakterem redoksowym i parametrami strukturalnymi. Według danych literaturowych główna ścieżka utleniania przebiega zgodnie z mechanizmem Marsa van Krevelena (MvK). Dzięki zastosowaniu przez Doktoranta, w testach katalitycznych procesu PROX, reagentów znaczących izotopowo



określono udział w tej reakcji mechanizmu zarówno MvK jak i Langmuira-Hinshelwooda. Niezależnie wykonane pomiary IR *in situ* reakcji PROX wykazały powstawanie produktów przejściowych w postaci różnych form węglanowych pełniących istotną rolę w tym mechanizmie. Uzyskane wyniki są bardzo wartościowe i wnoszą nowe informacje o mechanizmie reakcji CO-PROX.

Rozprawa doktorska przygotowana przez Pana mgr Camilla Hudego zawiera kilka oryginalnych osiągnięć, które z pewnością można określić jako elementy nowości naukowej. **Do najistotniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej zaliczam przede wszystkim:**

- 1) opracowanie, w pełni kontrolowanej, hydrotermalnej syntezy kryształów Co_3O_4 prowadzącej do otrzymania homogenicznych krystalitów o morfologii bądź heksaedrycznej, bądź oktaedrycznej oraz prześledzenie mechanizmu ich wzrostu,
- 2) określenie, na podstawie badań izotopowych, udziałów mechanizmów Eleya-Rideala i/lub Langmuira-Hinshelwooda oraz mechanizmu Marsa van Krevelena w poszczególnych zakresach temperaturowych reakcji utleniania metanu na spinelach o wspomnianej morfologii,
- 3) zaproponowanie mechanizmu reakcji CO-PROX katalizowanej przez spinele kobaltowe domieszkowane różnymi heterojonami, w szczególności określenie udziału poszczególnych typów mechanizmów w przebiegu reakcji z udziałem tych spineli, w tym prekursorskie wyjaśnienie roli powierzchniowych jonów węglanowych,

Podczas czytania rozprawy nasuwa się kilka pytań i uwag:

- 1) Doktorant zastosował bardzo bogaty zestaw zaawansowanych metod badawczych (około 21 technik badawczych): XRF, XPS, XAS, RS, IR, XRD SAED, TPSR, SEM, HR-TEM/STEM/EDX/SAD, TGA, TPD, , TPR, TPO i TPSR oraz pomiary przewodnictwa elektrycznego i pracy wyjścia oraz pomiary powierzchni właściwej. Zastosowanie tak szerokiej gamy technik pomiarowych i wykonanie tak wielu badań zarówno fizykochemicznych jak i katalitycznych na pewno wymagało współpracy innych osób, stąd też proszę o doprecyzowanie, które badania wykonywał Doktorant samodzielnie lub jaki był udział Doktoranta w poszczególnych badaniach?

- 2) w Rozdziale 6.2.4. pojawia się pojęcie „chłonność wodna” wyrażona w ml H₂O/g. Według mnie znacznie zgrabniej byłoby użyć określenia „chłonność wody”, „nasiąkliwość wagowa” czy „pojemność sorpcyjna tlenu na wodę”,
- 3) w rozważaniach komentujących Rysunek 8.1 (strona 73) Autor pisze o dwóch maksimach redukcji katalizatorów „1”-„5”, najwyraźniej została wykonana dekonwolucja profili H₂-TPR, której nie przedstawiono w rozprawie, proszę o uzupełnienie tego braku,
- 4) czy zestawione w Tabeli 9.1 stosunki [Li]/[Co] i [B]/[Co] zostały obliczone na podstawie ilości preparatów użytych do syntezy spineli, czy są obliczone na podstawie oddzielnej analizy ilościowej?

Pozwolę sobie jeszcze na kilka drobnych uwag:

- na stronie 107 Autor analizując rysunek 9.7a i 9.7b, dotyczący badań serii katalizatorów o różnej zawartości litu w spinelu Co₃O₄, wysuwa wniosek, że spinel charakteryzujący się najniższą pracą wyjścia równocześnie osiąga 50% konwersję N₂O w najniższej temperaturze. Natomiast zgodnie z Rys. 9.7 najniższą pracą wyjścia uzyskano dla katalizatora dla którego T_{50%} wyniosła ok. 405 °C, podczas gdy w całej serii katalizatorów najniższa temperatura odpowiadająca 50% konwersji wynosi ok. 390 °C.
- zbędne jest podawanie rozwinięcia powierzchni preparatów spinelowych w m²/g z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku.
- dlaczego w oprogramowaniu do spektrometru FTIR wybrano akurat 64 skany, a nie 100 skanów?
- na Rysunku 6.1., prezentującym zestaw do pomiarów przewodnictwa metodą bezkontaktową pominięto oznaczenie ①, które powinno pokazywać rurkę kwarcową z termoparą.
- o schemacie poglądowym (Rys. 9.20) rozkładu cząsteczki N₂O na katalizatorze Autor pisze, że składa się z 3 wirtualnych etapów, skąd wzięło się określenie „wirtualnych”

Podsumowanie



Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została świetnie zaplanowana i ciekawie napisana. Treść rozdziałów dotyczących badań przesiewowych świadczy o umiejętności Doktoranta w planowaniu eksperymentów. Rozprawa posiada bardzo systematyczną analizę wyników testów katalitycznych i logiczną ich interpretację. Przedstawione w niej badania naukowe odznaczają się oryginalnością. Założone cele pracy zostały w pełni zrealizowane. Na podkreślenie zasługuje strona graficzna rozprawy, wykresy i schematy zamieszczone w rozprawie są na bardzo wysokim poziomie edytorskim. Zobowiązana jestem jednak wspomnieć, że w rozprawie znalazło się sporo potknięć gramatycznych związanych z błędną deklinacją, których pozwolę sobie nie wymieniać.

Rozprawę doktorską Pana mgr Camillo Hudego oceniam bardzo wysoko. Recenzowana rozprawa jest napisana nad wyraz umiejętnie, wyniki zaawansowanych i żmudnych eksperymentów są precyzyjnie opisane. Zaproponowana przez Doktoranta strategia prowadzenia pomiarów i ich interpretacja jest zawsze bardzo dobrze przemyślana. Wyraźnie widać, że Doktorant posiada umiejętność wyciągania wniosków w oparciu o kompleksową analizę wyników uzyskanych z kilku metod badawczych.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska przygotowana przez Pana mgr Camillo Hudego spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim opisane w Ustawie z 20 lipca 2018 roku *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (D.U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i występuję z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgr Camillo Hudego do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim. Równocześnie uwzględniając niezwykle wysoki poziom naukowy recenzowanej rozprawy, jej oryginalność oraz biorąc pod uwagę fakt, że jej efektem jest znaczny dorobek publikacyjny Doktoranta, na który składa się 10 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, w dwóch publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem, wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr Camillo Hudego.