



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Kraków, 31.08.2020

Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr Sylwii Gudyki

pt. „Opracowanie strukturalnego katalizatora do rozkładu N_2O na podstawie funkcjonalnej korelacji: skład – morfologia - działanie”

przygotowanej w Grupie Chemii Powierzchni i Materiałów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Andrzeja Kotarby oraz dr Gabrieli Grzybek

Tlenek azotu(I), obok tlenku węgla(IV) i metanu, jest jednym z głównych gazów cieplarnianych, którego emisja przyczynia się również do uszkodzania warstwy ozonowej atmosfery ziemskiej. Do głównych źródeł N_2O należą procesy związane z rolnictwem (min. wynikające ze stosowania nawozów azotowych czy kompostowania), spalanie paliw i instalacje przemysłowe (min. produkcji kwasu azotowego(V) czy kwasu adypinowego). O ile ciężko jest kontrolować emisję związaną z działalnością rolniczą, o tyle już ograniczanie emisji tlenku azotu(I) z instalacji przemysłowych czy gazów odlotowych jest wykonalne. W tym kontekście umieścić należy podjęte przez panią mgr Sylwię Gudykę badania, których celem było opracowanie strukturalnego katalizatora na osnowie Co_3O_4 do katalitycznego rozkładu tlenku azotu(I) emitowanego z instalacji produkcyjnych HNO_3 i instalacji wentylacji szpitalnych. Należy w tym miejscu podkreślić, że obie instalacje mają różne wymagania – jak chodzi o zawartość N_2O i obecność innych związków w gazach odlotowych, a także możliwość występowania lokalnych przegrzań w instalacjach szpitalnych. Tematyka pracy doktorskiej pani Sylwii Gudyki wpisuje się w szeroki nurt badań nad układami tlenkowymi i ich zastosowań w reakcjach katalitycznych realizowanych w Zakładzie Chemii Nieorganicznej UJ.

W swojej pracy Doktorantka postawiła hipotezę badawczą zakładającą, że poprzez optymalizację składników katalizatora strukturalnego (fazy aktywnej i jej promotorów, tlenkowej fazy pośredniej oraz nośnika), zrozumienie funkcji poszczególnych jej komponentów oraz ich współdziałania można skonstruować stabilny i odporny na inhibitory katalizator

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

strukturalny o wysokiej aktywności w niskotemperaturowej reakcji rozkładu N_2O w zadanych warunkach procesu. Weryfikując postawioną hipotezę, w swojej rozprawie przedstawiła oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego i zaproponowała dwa układy katalityczne: 0,4% $K-Co_{2,6}Zn_{0,4}O_4|\alpha-Al_2O_3$ |kordieryt jako układ dedykowany do instalacji produkcyjnej HNO_3 oraz 5,9% $Pb-Co_3O_4|\alpha-Al_2O_3$ |kordieryt jako układ dedykowany do instalacji wentylacyjnej szpitali.

Rozprawę doktorską stanowi spójny tematycznie zbiór sześciu artykułów opatrzonych zwięzłym komentarzem, który wprowadza czytelnika w metodykę prowadzonych badań i przedstawia omówienie najważniejszych osiągnięć prezentowanej pracy doktorskiej. Dwie prace z prezentowanego cyklu opublikowano w *Catalysts* (Publikacja I i II), po jednej w *Applied Catalysis B: Environmental* (Publikacja III), *Catalysis Communications* (Publikacja IV), *Catalysis Today* (Publikacja V) i *Chemical Engineering Journal* (Publikacja VI).

Wszystkie z sześciu artykułów stanowiących podstawę niniejszej rozprawy są pracami wieloautorskimi. We wszystkich Doktorantka jest pierwszym autorem, w trzech (IV, V, VI) pełni dodatkowo rolę autora korespondencyjnego, udowadniając, że otrzymane wyniki potrafi upowszechniać w środowisku naukowym. Pani mgr Sylwia Gudyka wykonała większość z opisanych doświadczeń, opracowała uzyskane dane pomiarowe oraz przygotowała wstępne wersje manuskryptów. Do rozprawy dołączono oświadczenia wszystkich współautorów w/w prac, które pozwalają dodatkowo ocenić jej udział w przygotowaniu każdej z nich. Ich lektura wskazuje, że Doktorantka zdobyła bardzo solidny warsztat badawczy. Prace składające się na niniejszą rozprawę były cytowane łącznie 40 razy (27 razy bez autocytowań) (dane wg Web of Science z dnia 28.08.2020).

Celem prac I i II jest zbadanie wpływu wybranych promotorów (Na, K, Cs, Mg, Al, Pb, Bi, Ni, Zn i Ce) na aktywność spinelu kobaltowego w niskotemperaturowej reakcji deN_2O . Wskazano preferencyjną lokalizację każdej z domieszek oraz uzasadniono jak ich właściwości redoks determinują rolę w mechanizmie badanej reakcji katalitycznej.

Badania opisane w publikacji III miały na celu optymalizację syntezy układu $Ce_3O_4|\alpha-Al_2O_3$ metodą impregnacji przez użycie wodnego roztworu gliceryny. Jej obecność nie tylko poprawia zwilżalność tlenku glinu, ale również działa jako jon chelatowy dla jonów kobaltu.

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351



W konsekwencji otrzymywane kryształy Ce_3O_4 charakteryzują się jednomodalnym rozkładem wielkości (w przeciwieństwie do rozkładu bimodalnego krystalitów Ce_3O_4 uzyskanych z fazy wodnej) i eksponują preferencyjnie ściany (100), które są bardziej odporne na zatrucie H_2O w warunkach reakcji katalitycznej.

Praca IV opisuje poszukiwania najbardziej aktywnego katalizatora $K-Co_{3-x}Zn_xO_4|\alpha-Al_2O_3|$ kordieryt do procesu deN_2O . Optymalizowano stosunek Co:Zn oraz zawartość promotora K. Opisane wyniki mają bezpośrednie przełożenie aplikacyjne, badane układy testowano bowiem przy użyciu mieszanki gazów jaka odpowiada warunkom w instalacji produkcyjnej kwasu azotowego w technologii *end-of-pipe*.

W ostatniej pracy z cyklu, VI, rozpatrywana jest możliwość wytwarzania układu $Co_3O_4|\alpha-Al_2O_3|$ kordieryt, w którym fazę aktywną (Co_3O_4) otrzymano metodą syntezy spalenkowej. Układ taki porównany jest z analogicznym, w którym stosowano metodę impregnacji na mokro. Moje szczególne zainteresowanie wzbudził fragment dotyczący szacowania stopnia wykorzystania fazy aktywnej katalizatora.

Wnikliwa lektura wprowadzenia literaturowego oraz publikacji I – VI nasuwa kilka pytań:

1. Zastanawiam się, na ile domieszka Pb w niewielkich ilościach występuje w badanym układzie w rozproszeniu atomowym (jak zaznaczono na str. 30), a na ile tworzy ona jednak drobne krystality PbO_2 , których rozmiar jest jednak zbyt mały, aby były widoczne przy użyciu techniki XRD. Bardzo proszę o komentarz na ten temat w trakcie obrony pracy doktorskiej.
2. Doktorantka postuluje, że stosunkowo duże różnice w aktywności katalizatorów promowanych K, Bi i Pb w układzie modelowym oraz w mieszance odpowiadającej warunkom instalacji HNO_3 czy wentylacji szpitalnych mogą być związane ze zwiększoną podatnością promotorów powierzchniowych na adsorpcję tlenków azotu. Czy Doktorantka ma pomysł, w jaki sposób zweryfikować tę hipotezę?
3. Czy próbowano uzyskać układ promowany równocześnie cynkiem i ołowiem?

Powyższe pytania nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny pracy pani mgr Sylwii Gudyki. Realizując projekt doktorski, a także granty pozyskane z Narodowego Centrum Nauki, którymi kierowała (projekt Preludium 12 pt. „Opracowanie strukturalnego katalizatora do rozkładu N_2O



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

na podstawie funkcjonalnej korelacji: skład – morfologia – działanie” i Etiuda 7 pod tym samym tytułem) dowiodła umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Współautorstwo pozostałych sześciu artykułów, nie wchodzących do zbioru stanowiącego podstawę pracy doktorskiej, pokazują, że mgr Sylwia Gudyka posiada szeroką wiedzę teoretyczną w dziedzinie będącej przedmiotem rozprawy doktorskiej.

Na wyróżnienie zasługuje bardzo staranna struktura tekstu pracy i estetyczna warstwa graficzna. W treści znajdują się jedynie nieliczne potknięcia językowe. Z obowiązku recenzenta napomknę jedynie o przejęzyczeniu na str. 7, gdzie tlenki metali ziem alkalicznych nazwane są tlenkami metali ziem rzadkich.

Stwierdzam zatem, że przedstawiona mi rozprawa doktorska pani mgr Sylwii Gudyki pt. „Opracowanie strukturalnego katalizatora do rozkładu N_2O na podstawie funkcjonalnej korelacji: skład – morfologia - działanie” spełnia warunki określone w art. 13 ustęp 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669) i wnoszę o dopuszczenie mgr Sylwii Gudyki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę szeroki zakres badań, ich wartość poznawczą i aplikacyjną, w szczególności opracowanie dwóch kompozycji katalizatora strukturalnego do zastosowań przemysłowych, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pani mgr Sylwii Gudyki.

dr hab. Dorota Rutkowska-Żbik