

*Załącznik nr 3 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego*

## AUTOREFERAT

Dr Gabriela Grzybek  
Zakład Chemii Nieorganicznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Kraków 2024

## Załącznik 3

### Autoreferat

#### Spis treści

1. Imię i nazwisko.....	2
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne.....	2
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych...	2
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (dz. u. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).....	3
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego oraz spis publikacji wchodzących w jego skład.....	3
4.2. Wprowadzenie.....	6
4.3. Szczegółowy opis osiągnięcia.....	8
4.3.1. Tematyka badawcza pracy habilitacyjnej.....	8
4.3.2. Cel naukowy.....	13
4.3.3. Metodyka badawcza.....	13
4.3.4. Szczegółowe omówienie osiągniętych wyników.....	16
4.3.4.1. Opracowanie katalizatora do rozkładu podtlenku azotu.....	16
4.3.4.2. Opracowanie katalizatora do produkcji wodoru na drodze reformingu parowego etanolu.....	24
4.3.5. Podsumowanie.....	31
4.3.6. Bibliografia.....	33
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.....	38
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.....	44
6.1. Działalność dydaktyczna.....	44
6.2. Działalność organizacyjna.....	45
6.3. Popularyzacja nauki.....	46
7. Inne ważne informacje, dotyczące kariery zawodowej.....	47

1. Imię i nazwisko: **Gabriela Grzybek**
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

**2012** Stopień naukowy **doktora** nauk chemicznych, z wyróżnieniem, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, promotor prof. dr hab. Andrzej Kotarba, tytuł rozprawy: „*Modyfikowane katalizatory spinelowe do niskotemperaturowego rozkładu  $N_2O$* ”.

**2008** Dyplom **magistra chemii**, z wyróżnieniem, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, promotor prof. dr hab. Andrzej Kotarba, tytuł rozprawy: „*Wpływ promotorów alkalicznych na aktywność katalityczną spinelu kobaltowego w reakcji rozkładu  $N_2O$* ”.

#### Studia podyplomowe

**2009** Studia Podyplomowe *Matematyka z elementami informatyki*, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, Kraków, tytuł pracy dyplomowej „*Zastosowanie równań różniczkowych w kinetyce reakcji chemicznych*”, Świadectwo nr WFIF/1157/2009.

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

**2014 – obecnie** **Adiunkt** w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii UJ, w Grupie Chemii Powierzchni Materiałów pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Kotarby.

**2012 –2014** **Asystent** w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii UJ, w Grupie Chemii Powierzchni Materiałów pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Kotarby.

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

#### 4.1. TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO ORAZ SPIS PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W JEGO SKŁAD

Tytuł osiągnięcia naukowego:

---

Opracowanie efektywnych układów katalitycznych  
**promotor alkaliczny-kobaltowa faza aktywna- nośnik tlenkowy**  
 na podstawie korelacji **struktura-powierzchnia-aktywność**

---

Cykl 10 powiązanych tematycznie artykułów naukowych (**H1-H10**) będących podstawą osiągnięcia naukowego:

**[H1]: Gabriela Grzybek\***, Paweł Stelmachowski, Sylwia Gudyka, Paulina Indyka, Zbigniew Sojka, Noelia Guillén-Hurtado, Veronica Rico-Pérez, Agustin Bueno-López, Andrzej Kotarba *Strong dispersion effect of cobalt spinel active phase spread over ceria for catalytic N<sub>2</sub>O decomposition: The role of the interface periphery*, Applied Catalysis B: Environmental 180 (2016) 622–629.

IF<sub>2022</sub> = 22,1; IF<sub>ro</sub> = 9,446; MEiN<sub>2024</sub> = 200; MEiN<sub>ro</sub> = 45; C<sub>WOSA</sub> = 97; C<sub>WOS</sub> = 89;

[link do pracy](#)

**[H2]: Gabriela Grzybek\***, Sylwia Wójcik, Klaudia Ciura, Joanna Gryboś, Paulina Indyka, Marcin Oszejca, Paweł Stelmachowski, Stefan Witkowski, Marek Inger, Marcin Wilk, Andrzej Kotarba Zbigniew Sojka, *Influence of preparation method on dispersion of cobalt spinel over alumina extrudates and the catalyst deN<sub>2</sub>O activity*, Applied Catalysis B: Environmental 210 (2017) 34–44.

IF<sub>2022</sub> = 22,1; IF<sub>ro</sub> = 11,698; MEiN<sub>2024</sub> = 200; MEiN<sub>ro</sub> = 45; C<sub>WOSA</sub> = 24; C<sub>WOS</sub> = 21;

[link do pracy](#)

[H3]: **Gabriela Grzybek\***, Klaudia Ciura, Sylwia Wójcik, Joanna Gryboś, Paulina Indyka, Marek Inger, Katarzyna Antoniak-Jurak, Paweł Kowalik, Andrzej Kotarba, Zbigniew Sojka *On the election of the best polymorph of  $Al_2O_3$  carriers for supported cobalt nano-spinel catalysts for  $N_2O$  abatement: an interplay between preferable surface spreading and damaging active phase–support interaction*; Catalysis Science & Technology 7 (2017) 5723–5732.

IF<sub>2022</sub> = 5,0; IF<sub>ro</sub> = 5,365; MEiN<sub>2024</sub> = 140; MEiN<sub>ro</sub> = 35; C<sub>WOSA</sub> = 20; C<sub>Wos</sub> = 11;

[link do pracy](#)

[H4]: **Gabriela Grzybek\***, Sylwia Wójcik, Piotr Legutko, Joanna Gryboś, Paulina Indyka, Bartosz Leszczyński, Andrzej Kotarba\*, Zbigniew Sojka *Thermal stability and repartition of potassium promoter between the support and active phase in the  $K-Co_{2.6}Zn_{0.4}O_4/\alpha-Al_2O_3$  catalyst for  $N_2O$  decomposition: Crucial role of activation temperature on catalytic performance*, Applied Catalysis B: Environmental 205 (2017) 597–604.

IF<sub>2022</sub> = 22,1; IF<sub>ro</sub> = 11,698; MEiN<sub>2024</sub> = 200; MEiN<sub>ro</sub> = 45; C<sub>WOSA</sub> = 35; C<sub>Wos</sub> = 23;

[link do pracy](#)

[H5]: **Gabriela Grzybek\***, Joanna Gryboś, Paulina Indyka, Janusz Janas, Klaudia Ciura, Bartosz Leszczyński, Filip Zasada, Andrzej Kotarba, Zbigniew Sojka *Evaluation of the inhibiting effect of  $H_2O$ ,  $O_2$ , and  $NO$  on the performance of laboratory and pilot  $K-Zn_xCo_{3-x}O_4$  catalysts supported on  $\alpha-Al_2O_3$  for low-temperature  $N_2O$  decomposition*, Applied Catalysis B: Environmental 297 (2021) 120435.

IF<sub>2022</sub> = 22,1; IF<sub>ro</sub> = 24,319; MEiN<sub>2024</sub> = 200; MEiN<sub>ro</sub> = 200; C<sub>WOSA</sub> = 9; C<sub>Wos</sub> = 9;

[link do pracy](#)

[H6]: **Gabriela Grzybek\***, Kinga Góra-Marek, Piotr Patulski, Magdalena Greluk, Marek Rotko, Grzegorz Słowik, Andrzej Kotarba *Optimization of the potassium promotion of the  $Co/\alpha-Al_2O_3$  catalyst for the effective hydrogen production via ethanol steam reforming*, Applied Catalysis A, General 614 (2021) 118051.

IF<sub>2022</sub> = 5,5; IF<sub>ro</sub> = 5,723; MEiN<sub>2024</sub> = 100; MEiN<sub>ro</sub> = 100; C<sub>WOSA</sub> = 23; C<sub>Wos</sub> = 19;

[link do pracy](#)

[H7]: **Gabriela Grzybek\***, Magdalena Greluk, Paulina Indyka, Kinga Góra-Marek, Piotr Legutko, Grzegorz Słowik, Sylwia Turczyniak-Surdacka, Marek Rotko, Zbigniew Sojka, Andrzej Kotarba

*Cobalt catalyst for steam reforming of ethanol Insights into the promotional role of potassium*, International journal of hydrogen energy 45 (2020) 22658e22673.

IF<sub>2022</sub>=7,200; IF<sub>ro</sub> = 5,816; MEiN<sub>2024</sub> = 140; MEiN<sub>ro</sub> = 140; C<sub>WOSA</sub> = 20; C<sub>Wos</sub> = 13;

[link do pracy](#)

[H8]: **Gabriela Grzybek\***, Magdalena Greluk, Karolina Tarach, Kamila Pyra, Grzegorz Słowik, Marek Rotko, Kinga Góra-Marek *Bioethanol Steam Reforming over Cobalt-Containing USY and ZSM-5 Commercial Zeolite Catalysts*, Frontiers in Materials 7 (2020) 597528.

IF<sub>2022</sub> = 3,2; IF<sub>ro</sub> = 3,515; MEiN<sub>2024</sub> = 70; MEiN<sub>ro</sub> = 70; C<sub>WOSA</sub> = 8; C<sub>Wos</sub> = 4;

[link do pracy](#)

[H9] **Gabriela Grzybek\***, Kinga Góra-Marek\*, Karolina Tarach, Kamila Pyra, Piotr Patulski, Magdalena Greluk, Grzegorz Słowik, Marek Rotko, Andrzej Kotarba *Tuning the properties of the cobalt-zeolite nanocomposite catalyst by potassium: Switching between dehydration and dehydrogenation of ethanol*, Journal of Catalysis 407 (2022) 364–380.

IF<sub>2022</sub> = 7,3; MEiN<sub>2024</sub> = 140; C<sub>WOSA</sub> = 10; C<sub>Wos</sub> = 7;

[link do pracy](#)

[H10]: **Gabriela Grzybek\***, Magdalena Greluk, Piotr Patulski, Paweł Stelmachowski, Karolina Tarach, Grzegorz Słowik, Marek Rotko, Suzane Valencia, Fernando Rey, Kinga Góra-Marek *Adjustment of the ZSM-5 zeolite support towards the efficient hydrogen production by ethanol steam reforming on cobalt catalysts*, Chemical Engineering Journal 467 (2023) 143239.

IF<sub>2022</sub> = 15,1; MEiN<sub>2024</sub> = 200; MEiN<sub>ro</sub> = 200; C<sub>WOSA</sub> = 7; C<sub>Wos</sub> = 6;

[link do pracy](#)

\* –autora korespondujący

IF<sub>2022</sub> – współczynnik oddziaływania zgodnie z rokiem 2022

IF<sub>ro</sub> – współczynnik oddziaływania zgodnie z rokiem opublikowania

MEiN<sub>2024</sub> – liczba punktów Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego obowiązujących w roku 2024

MEiN<sub>ro</sub> – liczba punktów Ministerstwa Edukacji i Nauki zgodnie z rokiem opublikowania

C<sub>WOSA</sub> – liczba cytowań z autocytowaniami na podstawie bazy Web of Science

C<sub>Wos</sub> – liczba cytowań bez autocytowania na podstawie bazy Web of Science

Dane bibliometryczne na podstawie z dnia 16.04.2024

#### 4.2. WPROWADZENIE

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna powstała na Wydziale Chemii UJ w latach 2013-2023. Badania realizowałam w Grupie Chemii Powierzchni i Materiałów kierowanej przez prof. dr hab. Andrzeja Kotarbę. Podczas realizacji rozprawy współpracowałam z naukowcami z kraju i z zagranicy. Przedstawione w rozprawie badania dotyczące opracowania katalizatora procesu rozkładu podtlenku azotu były realizowane we współpracy z Zespołem Katalizy i Fizykochemii Ciała Stałego (Wydział Chemii UJ) kierowanym przez prof. dr hab. Zbigniewa Sojkę, z Instytutem Nowych Syntez w Puławach, oraz z grupą badawczą prof. Agustina Bueno-Lópeza z Uniwersytetu w Alicante. W ramach wieloletniej współpracy z grupą prof. Bueno-Lópeza odbyłam 3-miesięczny staż badawczy oraz dwa kilkudniowe pobyty naukowe (załącznik 4, pkt II.11.1; 11.2; 11.8). W ich trakcie przeprowadziłam serię badań stanowiących podstawę wspólnych publikacji oraz wystąpień konferencyjnych.

Z kolei badania dotyczące opracowania katalizatora procesu reformingu parowego etanolu były realizowane we współpracy z prof. Kingą Górą-Marek z Grupy Chemii Zeolitów (Wydział Chemii UJ), z naukowcami z Zakładu Technologii Chemicznej UMCS w Lublinie, głównie z dr Magdaleną Greluk, oraz z grupą badawczą prof. Fernando Rey z Instituto de Tecnología Química (ITQ) w Walencji. W ramach współpracy z naukowcami z Zakładu Technologii Chemicznej UMCS odbyłam kilka staży naukowych (załącznik 4, pkt. 11.5; 11.6; 11.7; 11.9). W ich trakcie zarówno został ustalony plan współpracy jak i przeprowadziłam serię badań stanowiących podstawę wspólnych publikacji oraz wystąpień konferencyjnych.

Publikacje **H1-H10**, wchodzące w skład przedstawianego osiągnięcia, są wynikiem badań ukierunkowanych na opracowania efektywnych katalizatorów kobaltowych procesów katalitycznych z obszaru zielonej chemii poprzez zrozumienie funkcjonalnej korelacji **struktura-powierzchnia-działanie** dla układów katalitycznych **promotor-kobaltowa faza aktywna-nośnik tlenkowy**. Wyniki przedstawione w publikacjach **H1-H5** dotyczą opracowania efektywnego kobaltowego katalizatora nośnikowego procesu niskotemperaturowego rozkładu  $N_2O$ . Badania prowadzono w ramach projektu PBS (NCBR, załącznik 4, pkt II.9.3) realizowanego we współpracy z INS Puławy. Projekt PBS miał na celu opracowanie technologii o potencjale wdrożeniowym w instalacji kwasu azotowego. Moją rolą, jako głównego wykonawcy oraz sekretarza naukowego, był udział we wszystkich zadaniach projektu. Publikacje **H1-H5** odnoszą

się do tej części projektu, która obejmowała optymalizację układu: promotor potasowy-kobaltowa faza aktywna-nośnik. Zoptymalizowany katalizator stanowi przedmiot patentu (załącznik 4, pkt III.3.2) oraz międzynarodowego zgłoszenia patentowego (załącznik 4, pkt III.3.6). Był on wielokrotnie nagradzany na targach i wystawach krajowych i międzynarodowych (załącznik 4, pkt III.3). Układ ten został z powodzeniem przeskalowany do skali pilotowej (**H5**) przez partnera - INS Puławy, który na bazie uzyskanych wyników opracował instrukcję technologiczną otrzymywania nośnikowego katalizatora CoZnK do niskotemperaturowego rozkładu podtlenku azotu w skali przemysłowej.

Wyniki przedstawione w publikacjach **H6-H10** dotyczą opracowania efektywnego nośnikowego katalizatora kobaltowego dotowanego potasem do produkcji wodoru na drodze reformingu parowego etanolu. Są one wynikiem intensywnej współpracy z badaczami z Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Część badań zrealizowałam w ramach dwóch projektów NCN, których byłam/jestem kierownikiem (Miniatura-5 i Sonata-17). Badania obejmują wykorzystanie dwóch rodzajów nośników: tlenku glinu (**H6 i H7**) oraz zeolitów (**H8, H9, H10**). Katalizatory na bazie nośników zeolitycznych opisane w publikacji **H10**, z uwagi na bardzo konkurencyjne parametry pracy, stanowią przedmiot patentu (załącznik 4, pkt III.3.1). Badania w ramach opracowania katalizatora ESR mają charakter rozwojowy, gdyż uzyskane wyniki, wskazują na możliwość dalszej optymalizacji uzyskanych układów w kierunku katalizatorów o jeszcze większej efektywności (aktywnych, selektywnych i stabilnych).

Wszystkie wymienione powyżej publikacje dotyczą nośnikowych katalizatorów kobaltowych. Przedstawiają one szczegółową optymalizację efektywnych układów poprzez zrozumienie funkcjonalnej relacji struktura-powierzchnia-działanie. Istotnym elementem optymalizacji w przypadku obydwu rozważanych procesów jest wpływ dotacji potasem.

Kluczowe elementy łączące publikacje zaliczone przeze mnie do cyklu habilitacyjnego to:

- wykorzystanie w roli faz aktywnych katalizatorów nanokrystalicznych faz kobaltowych,
- zastosowanie materiałów tlenkowych, w tym tlenków glinu, jako nośniki faz kobaltowych,
- optymalizacja składu i metody preparatyki katalizatora poprzez szczegółowe zrozumienie zależności aktywności katalitycznej od struktury i morfologii badanego układu faza kobaltowa-nośnik,



- optymalizacja dotacji potasem poprzez badania stanu powierzchniowego promotora (lokalizacja, dyspersja, mobilność) i jego wpływu na właściwości elektronowych powierzchni katalizatora (praca wyjścia),
- wykorzystanie parametrów takich jak pracy wyjścia oraz strumień i energia desorpcji atomów K jako deskryptorów do optymalizacji efektów promocyjnych.

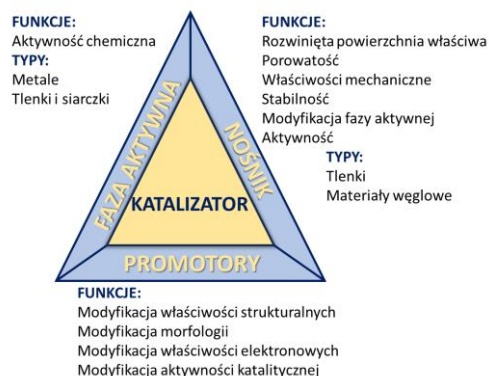
We wszystkich pracach wchodzących w skład przedstawionego cyklu jestem zarówno pierwszym autorem, jaki i autorem korespondującym. W każdej jestem głównym interpretatorem części eksperymentalnej. Badania z zakresu reformingu parowego etanolu są nowym tematem zainicjowanym przeze mnie w Grupie Chemii Powierzchni i Materiałów na Wydziale Chemii UJ, prowadzone w ramach nawiązanej przeze mnie współpracy z badaczami z UMCS w Lublinie.

W części prac współautorami są studenci i doktoranci, nad którymi sprawowałam opiekę, jako promotor prac licencjackich, magisterskich oraz promotor pomocniczy prac doktorskich (Sylwia Gudyka (Wójcik), Klaudia Ciura, Piotr Patulski).

#### 4.3. SZCZEGÓŁOWY OPIS OSIĄGNIĘCIA

##### 4.3.1. Tematyka badawcza pracy habilitacyjnej

Katalizatory heterogeniczne to w znaczącej większości układy złożone, wielofazowe i wieloskładnikowe, zawierające w swoim składzie nośnik, fazę aktywną oraz promotory. Rolę poszczególnych składników katalizatora dobrze ilustruje trójkąt przedstawiony na rysunku 1, zaproponowany w klasycznej monografii Richardsona [1]. Jako fazy aktywne katalizatorów heterogenicznych stosowane są między innymi fazy kobaltowe. Zależnie od procesu, mogą to być zarówno fazy metaliczne jak i fazy tlenkowe. Przykładowo, kobalt w postaci fazy metalicznej badany jest w kontekście aktywności w procesie suchego reformingu metanu [2,3], reformingu parowego etanolu [4–7], uwodornienia CO<sub>2</sub> do węglowodorów [8,9] czy syntezie Fishera-



Rys. 1. Trójkąt Richardsona przedstawiający budowę katalizatora [1].

Tropscha [10–12]. Z kolei tlenki kobaltu, m.in. spinel kobaltowy, bardzo dobrze sprawdzają się w roli faz aktywnych katalizatorów w procesach katalizy środowiskowej takich jak dopalanie metanu [13], rozkład  $N_2O$  [14–16], fotokatalityczna redukcja  $CO_2$  [17].

Charakterystyka danego procesu silnie determinuje pożądane właściwości katalizatora, zapewniające jego wysoką efektywność. Zgodnie ze standardami współczesnej katalizy optymalizacji poddaje się nośnik, na którym faza aktywna zostanie rozproszona, ilość i dyspersję fazy aktywnej, stopień utlenienia fazy aktywnej, rodzaj, ilość i lokalizację promotorów. W zależności od specyfiki procesu, silne efekty promocyjne można uzyskać poprzez wprowadzenie promotorów strukturalnych lub/i powierzchniowych. W roli promotorów powierzchniowych doskonale sprawdzają się domieszki alkaliczne [18]. Alkalia są szeroko stosowane zarówno w badaniach podstawowych, jak i w praktyce przemysłowej. Możliwe role domieszek alkalicznych tworzą szeroki wachlarz w zależności od stosowanego katalizatora czy też warunków badanego procesu (Rys. 1). Ich dodatek może wpływać na aktywność, selektywność czy też „czas życia” katalizatora. Ze względu na silne właściwości elektrodonorowe, wynikające z niskiego potencjału jonizacji, alkalia określane są najczęściej mianem promotorów elektronowych. Na większości powierzchni dotacja alkaliami, poprzez zwiększenie gęstości elektronowej w pobliżu poziomu Fermiego, ułatwia przekazanie elektronu z katalizatora na orbitale antywiążące cząsteczki, ułatwiając tym samym pokonanie bariery dysocjacji cząsteczki reagenta [19]. Elektronowy charakter promocji metalami alkalicznymi stwierdzono między innymi w istotnych przemysłowo procesach, takich jak: reakcja Fischera–Tropscha [20], reakcja Habera-Boscha [21], czy odwodornienie etylobenzenu do styrenu [22].

Wraz ze wzrostem świadomości ekologicznej krajów rozwiniętych zaczęto dostrzegać potęgę oddziaływania gospodarki na środowisko. Zarówno przemysł jak i środowisko naukowe skierowały swoją uwagę w kierunku ograniczenia emisji substancji szkodliwych oraz zastąpienia paliw kopalnych odnawialnymi źródłami energii (OZE) [23]. Szczególne znaczenie w tych działaniach odgrywa kataliza heterogeniczna, stwarzająca możliwość modyfikacji przebiegu wielu istotnych gospodarczo procesów w kierunku zmniejszenia ich szkodliwości dla środowiska. W obecny trend wpisuje się przedstawiony projekt habilitacyjny dotyczący badań w obrębie dwóch aktualnie istotnych zagadnień:

- procesu rozkładu podtlenku azotu ( $deN_2O$ ) – jednego z głównych, obok dwutlenku węgla i metanu, antropogenicznych gazów cieplarnianych,

- procesu produkcji wodoru na drodze reformingu parowego etanolu (ESR), z podkreśleniem możliwości zastosowanie bioetanolu.

### ***Rozkład N<sub>2</sub>O na katalizatorach kobaltowych***

Spośród licznej grupy dotychczas przebadanych katalizatorów reakcji deN<sub>2</sub>O, wysoką aktywnością cechuje się spinel kobaltowy [15]. Aktywność ta wynika z obecności pary redoksowej Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>, umożliwiającej transfer elektronów od powierzchni katalizatora do cząsteczki N<sub>2</sub>O w fazie gazowej, zgodnie z redokсовym mechanizmem kationowym. W konsekwencji następuje zerwanie wiązania N–O, ucieczka cząsteczki azotu do fazy gazowej i depozycja na powierzchni pośredniego produktu tlenowego. Produkty tlenowe zostają następnie usunięte z powierzchni w wyniku rekombinacji tlenu do cząsteczki O<sub>2</sub> [19].

Aktywność katalityczna w procesie deN<sub>2</sub>O silnie zależy od morfologii nanoziaren Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Największą aktywność w rozkładzie N<sub>2</sub>O wykazuje powierzchnia (100), którą cechuje większe stężenie centrów aktywnych o rozmieszczeniu umożliwiającym efektywną dyfuzję powierzchniowych produktów przejściowych sprzyjającą ich rekombinacji [24]. Aktywność katalityczną Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w procesie deN<sub>2</sub>O można dodatkowo stymulować poprzez wprowadzenie domieszek strukturalnych jak np. Zn, Ni [25]. Domieszkowania przyczynia się bowiem do zwiększenia udziału eksponowanej powierzchni (100) [26].

Z uwagi na stosunkowo wysoką cenę kobaltu, wdrożenie katalizatora kobaltowego w postaci litej jest ekonomicznie nieopłacalne stąd konieczność rozproszenia aktywnej fazy spinelowej na nośniku. W ramach badań objętych projektem habilitacyjnym zaproponowano nośnikowe katalizatory reakcji rozkładu N<sub>2</sub>O, w których spinel kobaltowy zdyspergowano na powierzchni tlenku ceru(IV) (H1) oraz tlenku glinu (H2-H5). Za zastosowaniem CeO<sub>2</sub> w roli nośnika, obok obniżenia ceny produkcji, przemawiała możliwość polepszenie właściwości redoksoowych układu. Tlenek ceru(IV) charakteryzuje się bowiem silną tendencją do tworzenia faz o niestechiometrycznym składzie typu CeO<sub>2-x</sub>, co prowadzi do częściowej redukcji Ce<sup>4+</sup> do Ce<sup>3+</sup> i generowania wakancji tlenowych [27]. Wakancje sprzyjają możliwości utleniania i redukcji adsorbowanych na powierzchni cząsteczek reagentów. Ilościowo właściwość tę określa

tw. pojemność tlenowa (z ang. *oxygen storage capacity*) [28]. Z kolei za zastosowaniem



Rys. 2 Katalizator kobaltowy na nośniku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w postaci wytłoczek (A) oraz pierścieni Raschiga (B).

nośników Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przemawiają wyjątkowe właściwości mechaniczne tych materiałów, wysoka odporność termiczna i łatwość formowania kształtek (wytłoczki, pierścienie Raschiga) przedstawionych na rysunku 2.

Tlenek glinu jest materiałem mogącym występować w kilku odmianach polimorficznych [29]. Diagram przedstawiony na rysunku 3 obrazuje mnogość możliwości składu polimorficznego, kryjącą się pod prostym wzorem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w zależności od warunków obróbki termicznej prekursora [30]. Przy zastosowaniu relatywnie niskich temperatur otrzymuje się reaktywne odmiany

polimorficzne takie jak  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ ,  $\chi$ ,  $\kappa$  (Rys. 3) przy czym otrzymany materiał przeważnie stanowi

ich mieszaninę (skład zmienia się w

zależności od temperatury). Tlenki

glinu uzyskane przy zastosowaniu

różnych warunków różnią się zatem

znacznie składem fazowym,

właściwościami teksturalnymi,

właściwościami kwasowo-

zasadowymi, jak również reaktywnością determinującą możliwość tworzenia mieszanych

tlenków kobaltowo-glinowych w wyniku reakcji na granicy faz. W konsekwencji właściwości

katalizatorów na bazie nośników Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> silnie zależą, od składu fazowego zastosowanego

nośnika (H3). Daje to możliwość uzyskania układów o szerokim wachlarzu właściwości.

Biorąc pod uwagę znaczenie właściwości elektronowych powierzchni katalizatora deN<sub>2</sub>O,

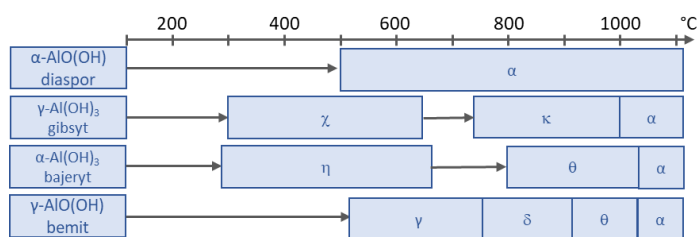
determinujących przebieg etapu aktywacji cząsteczki N<sub>2</sub>O na drodze transferu elektronu,

szczegółowo zbadano efekt dotacji alkaliarnymi czyli promotorami elektronowymi (H4).

A jako, że proces niskotemperaturowego rozkładu N<sub>2</sub>O z gazów resztkowych instalacji HNO<sub>3</sub>

przebieg jest w obecności gazów inhibitujących (NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O(g), O<sub>2</sub>) przeprowadzono

szczegółową analizę wpływu tych gazów na działanie opracowanego katalizatora (H2, H5).



Rys. 3 Schemat obrazujący przemiany skład fazowy tlenku glinu w zależności od warunków obróbki termicznej [30].



Pomimo licznych doniesień na temat pozytywnego efektu dodatku alkaliów na działanie kobaltowych katalizatorów ESR, brak było w literaturze wytłumaczenia ich roli [5,35–40]. W ramach pracy habilitacyjnej zbadalam więc efekty dotacji potasem kobaltowych katalizatorów ESR (H6, H7, H9 i H10) i podjęłam próbę wyjaśnienia natury obserwowanych efektów.

#### **4.3.2. Cel naukowy**

Głównym celem mojej rozprawy habilitacyjnej było określenie na podstawie badań eksperymentalnych relacji struktura-powierzchnia-działanie dla kobaltowych katalizatorów nośnikowych dotowanych potasem. Badania ukierunkowane były na opracowanie innowacyjnych katalizatorów do procesów o znaczeniu gospodarczym i środowiskowym: niskotemperaturowego rozkładu  $N_2O$  oraz produkcji wodoru w procesie reformingu parowego etanolu.

Cele szczegółowe obejmowały:

- dobór nośnika oraz metodyki nanoszenia aktywnej fazy kobaltowej w kierunku jej optymalnej dyspersji - uzyskane aktywności katalityczne wyjaśniono w oparciu o szczegółową charakterystykę strukturalną i morfologiczną (H1-H3, H8, H10);
- kontrolowaną dotację potasem - optymalizacja właściwości elektronowych, kwasowości powierzchni, redukowalności fazy kobaltowej oraz stanu powierzchniowego promotora potasowego (H4, H5, H6, H7, H9);
- wyjaśnienie wpływu warunków procesów na działanie katalizatorów (H5, H8).

#### **4.3.3. Metodyka badawcza**

W ramach projektu habilitacyjnego przeprowadziłam syntezę i szczegółową charakterystykę fizykochemiczną serii katalizatorów nośnikowych zawierających kobaltową fazę aktywną, w tym dotowaną strukturalnie cynkiem lub/oraz powierzchniowo potasem. W przypadku procesu rozkładu  $N_2O$  spinel kobaltowy stanowił właściwą fazę aktywną, podczas gdy w przypadku procesu reformingu parowego etanolu spinel stanowił prekursor aktywnej fazy metalicznej, uzyskiwanej w wyniku redukcji katalizatora przed właściwym procesem katalitycznym. W roli nośników zastosowałam materiały tlenkowe takie jak tlenki glinu o różnym składzie polimorficznym, tlenek ceru, oraz zeolity Y i ZSM-5. Charakterystykę fizykochemiczną badanych

materiałów prowadziłam przy użyciu metod dających informację o składzie pierwiastkowym, teksturze, strukturze i morfologii. Techniki badawcze wykorzystywane w poszczególnych publikacjach dobieierałam w taki sposób, aby uzyskane wyniki umożliwiły ustalenie zależności obserwowanej aktywności katalitycznej od struktury, morfologii oraz właściwości powierzchniowych (kwasowości, właściwości elektronowych) materiałów. Główne techniki badawcze obejmowały fluorescencję rentgenowską (XRF), spektroskopię fotoelektronów (XPS), sorpcję azotu ( $N_2$ -BET), dyfrakcję

proszkową (XRD), spektroskopię Ramana (RS), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopię elektronową i spektroskopię dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (TEM/EDX), temperaturowo-programowaną redukcję wodorem ( $H_2$ -TPR), analizę termogravimetryczną (TGA/DSC), spektroskopię w zakresie UV-Vis oraz spektroskopię w podczerwień (FT-IR) przy użyciu cząsteczek sond (Rys. 6). Testy katalityczne dla procesu rozkładu  $N_2O$  prowadziłam w trybie temperaturowo-programowanej reakcji w reaktorze

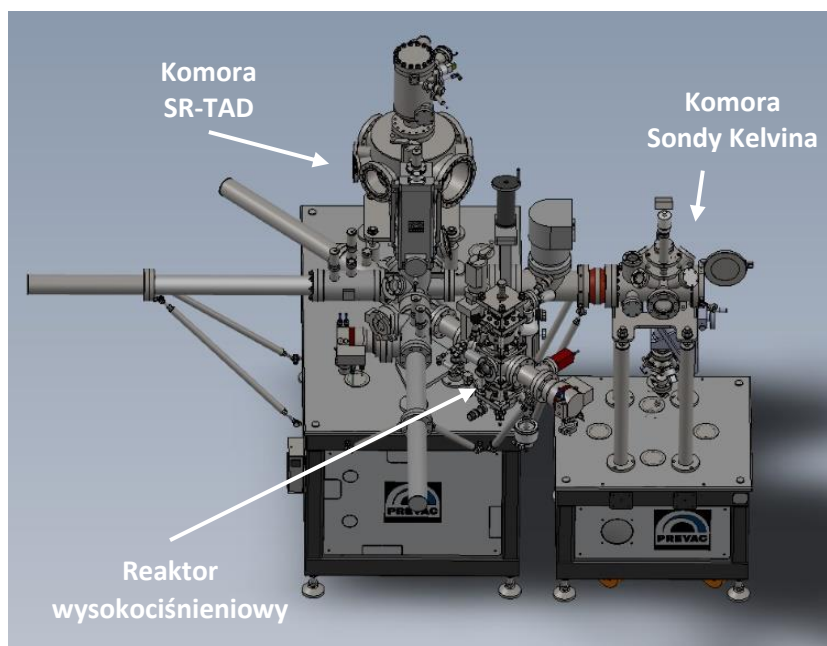
ze złożem stacjonarnym, śledząc postępowanie reakcji za pomocą spektrometrii mas. Testy katalityczne dla procesu reformingu parowego etanolu prowadzono w trybie stałotemperaturowym w reaktorze PID z detekcją chromatograficzną produktów reakcji.

Istotnym wątkiem prowadzonych przeze mnie prac był wgląd w rolę promotorów alkalicznych w badanych procesach. W tym celu przeprowadziłam szczegółowe badania wpływu dotacji potasem na właściwości elektronowe katalizatorów wsparte badaniami stanu powierzchniowego promotora. Badania te realizowałam z zastosowaniem metod dedykowanych, odpowiednio poprzez pomiary pracy wyjścia metodą Kelwina oraz pomiary

		Katalizator de $N_2O$	Katalizator ESR
SKŁAD KATALIZATORA	Nośnik	tlenki glinu	
		tlenek ceru	Zeolity (Y, ZSM-5)
	Prekursor fazy aktywnej	$Co_3O_4$	
	Faza aktywna	$Co_3O_4$	Co
Promotor Alkaliczny	potas		
Skład chemiczny i fazowy	XRF, ICP, XRD, RS, UV-VIS, XPS		
Porowatość i morfologia	$N_2$ – adsorpcja, SEM, TEM/EDX		
Właściwości redoksove	$H_2$ -TPR, IR po adsorpcji cząsteczek sond, XPS		
Właściwości elektronowe	Pomiary pracy wyjścia metoda Kelwina		
Stan powierzchniowy potasu	Desorpcja termiczna alkaliów (SR-TAD)		
Aktywność katalityczna	<b>Pomiary TPSR-QMS</b> w przepływie: • 5% $N_2O$ /He • 1,5% $N_2O$ /1%NO/1% $H_2$ O/2% $O_2$ /He 60 ml/min, $T_{pok} = 600$ °C	<b>Stałotemperaturowe badania procesu ESR</b> $T = 500 - 550$ °C EtOH: $H_2O = 1:4, 1:9, 1:12$ 100 ml/min <b>Badania TG/DSC</b> Usuwanie depozytu	

Rys. 6 Schemat przedstawiający skład opracowanych katalizatorów kobaltowych oraz metody badawcze wykorzystane do charakterystyki ich właściwości oraz działania.

desorpcji termicznej alkaliów metodą SR-TAD (*Species Resolved Thermal Alkali Desorption*). Podkreślić należy rozwój warsztatu badawczego do charakterystyki stanu powierzchniowego promotora potasowego w trakcie realizacji projektu habilitacyjnego.



Rys. 7 Wizualizacja nowej zaprojektowanej aparatury do specjalistycznych badań pracy wyjścia i desorpcji alkaliów.

W ramach realizowanego projektu SONATA zaprojektowałam nową, unikatową, aparaturę próżniową dedykowaną do badań *in situ* stanu powierzchni materiałów promowanych alkaliami. Aparatura ta stanowi połączenie niezależnych komór próżniowych do pomiaru pracy wyjścia oraz desorpcji termicznej alkaliów poprzez dodatkową załadowczą komorę próżniową za pomocą linii transferowych (Rys. 7). Takie rozwiązanie zapewnia transport badanej próbki pomiędzy komorami bez narażania jej na działanie powietrza, zapewniając możliwość badania pracy wyjścia i termicznej desorpcji alkaliów w tych sam warunkach. Połączenie tych dwóch metod jest istotne ze względu na fakt, iż strumienie desorpcji alkaliów (atomy, jony, klastry) są silnie związane z właściwościami elektronowymi powierzchni. Co więcej, połączenie z aparaturą dodatkowej jednostki – wysokociśnieniowego reaktora preparatywnego, zapewnia możliwość obróbki badanych próbek w kontrolowanych warunkach temperatury i mieszanek gazowych a następnie pomiarów *in situ* (bez narażenia na działanie powietrza) termicznej desorpcji alkaliów i pracy wyjścia. Ma to szczególne znaczenie zważywszy na fakt, iż w warunkach procesu reformingu parowego etanolu fazę aktywną katalizatora stanowią fazy zredukowane, uzyskane w rezultacie wstępnej obróbki katalizatora w atmosferze redukującej.



#### 4.3.4. Szczegółowe omówienie osiągniętych wyników

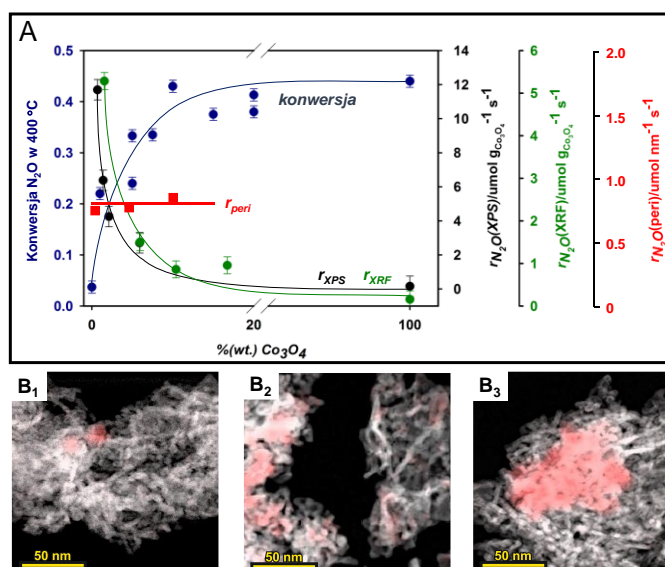
##### 4.3.4.1. Opracowanie katalizatora do rozkładu podtlenku azotu

Motywację do badań nad opracowaniem katalizatora do procesu rozkładu  $N_2O$ , gazu cieplarnianego o GWP 300 razy większym niż dla  $CO_2$ , stanowi konieczność oczyszczania gazów resztkowych z instalacji kwasu azotowego ( $N_2O$  powstaje jako produkt uboczny utleniania amoniaku) [41]. Problem ten dotyczy wszystkich producentów azotowych nawozów mineralnych nie tylko w kraju (5 zakładów zrzeszonych w Grupie Azoty), ale i za granicą. Dopuszczalne poziomy emisji regulowane są dyrektywami Komisji Europejskiej, a ich przekroczenie wiąże się z wysokimi karami finansowymi.

Zespół Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Wydziału Chemii UJ pod kierunkiem Profesora Zbigniewa Sojki rozpoczął badania procesu de $N_2O$  już w roku 2008 w ramach realizacji projektu badawczego (DWM/N112/COST/2008 (załącznik 4, pkt. II.9.1) związanego z europejskim programem *COST Action D41 Inorganic Oxides: Surfaces and Interfaces* i udziałem w Międzynarodowej Grupie Badawczej GDRI (*Catalysis for Environment: Depollution, Renewable Energy and Clean Fuels, 2009-2014*). Początkowe badania materiałów litych obejmowały między innymi optymalizację dotacji alkaliami spinelu kobaltowego, które prowadziłam w ramach realizacji pracy doktorskiej [42,43]. Prowadzone równoległe badania dotacji strukturalnej zaowocowały opracowaniem składu aktywnego układu litego – spinelu kobaltowego dotowanego strukturalnie cynkiem i powierzchniowo potasem [25]. Opracowany katalizator udało się z powodzeniem przeskalować do skali kilogramowej (INS Puławy) przy zachowaniu jego składu, struktury i reaktywności [41]. Atrakcyjne wyniki, przyczyniły się do przygotowania projektu (PBS2/A5/38/2013, NCBR) we współpracy z krajowym instytutem badawczym INS Puławy na opracowanie innowacyjnego nośnikowego katalizatora do niskotemperaturowego rozkładu  $N_2O$  w gazach resztkowych z instalacji kwasu azotowego, o potencjale aplikacyjnym. Część przedstawionej rozprawy habilitacyjnej została zrealizowana w ramach tego projektu. Szczegółowe badania serii kobaltowych katalizatorów nośnikowych, przeanalizowane pod kątem korelacji struktura-powierzchnia-aktywność katalityczna, pozwoliły na zaprojektowanie docelowego, efektywnego katalizatora nośnikowego (H1-H5).

### Katalizatory nośnikowe $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$

Serię katalizatorów zawierających spinel kobaltowy w ilości 1–20% wag. na nośniku cerowym poddano wnikliwej charakterystyce fizykochemicznej oraz zbadano pod kątem aktywności katalitycznej w procesie  $\text{deN}_2\text{O}$  (H1). Najbardziej aktywny okazał się układ o zawartości 10% wag. fazy aktywnej, zapewniający konwersję  $\text{N}_2\text{O}$  katalityczną na poziomie czystego spinelu (Rys. 8, niebieska linia). Jednocześnie stwierdzono, iż układ o najniższej zawartości  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1% wag.) wykazuje najwyższą szybkość reakcji w przeliczeniu na masę fazy aktywnej (Rys. 8, czarna i zielona linia). Wynik ten wyjaśniono w oparciu o analizę morfologii metodą mikroskopii elektronowej, poprzez odmienną dyspersję spinelu na powierzchni nośnika w układzie  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  w zależności od zawartości spinelu. Wyniki obserwacji mikroskopowych w połączeniu z technikami spektroskopowymi (EDX, EELS) pozwoliły uwidocznić różnice w wielkości i morfologii nanoziaren spinelowej fazy kobaltowej, w ich rozproszeniu i stopniu pokrycia powierzchni nośnika. Dla katalizatorów o różnym stężeniu kobaltu oszacowano średnią długość granicy faz: spinel kobaltowy–nośnik. Wielkość tę wykorzystano w interpretacji wyników pomiarów katalitycznych. Uzyskane wyniki uwidoczniły tendencją do tworzenia zwartych agregatów  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ze wzrostem stężenia kobaltu, co prowadzi do zmniejszenia wypadkowego obwodu granicy faz  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ . Zobrazowany został również pokrój nanoziaren spinelu kobaltowego, co umożliwiło rekonstrukcję ich kształtu i określenie rodzaju eksponowanych płaszczyzn. Przyjęto przybliżenie, iż domeny nanometryczne spinelu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mają kształt cylindryczny. Taki model geometryczny wykorzystano następnie do wyznaczenia  $r_{\text{peri}}$  - szybkości reakcji w przeliczeniu na jednostkę długości interfejsu  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ . Wszystkie obliczone szybkości reakcji  $r_{\text{peri}}$  mieściły się w wąskim przedziale 0,18–0,21  $\mu\text{molN}_2\text{O s}^{-1} \text{nm}^{-1}$



Rys. 8 A) Aktywność katalityczna w procesie  $\text{deN}_2\text{O}$  wyrażona poprzez konwersję  $\text{N}_2\text{O}$  oraz szybkość reakcji w przeliczeniu na jednostkę masy fazy spinelowej wyznaczoną z pomiarów XRF –  $r_{\text{XRF}}$  oraz XPS –  $r_{\text{XPS}}$ , oraz szybkość reakcji w przeliczeniu na jednostkę długości interfejsu  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  w 400 °C. B) Reprezentatywna seria zdjęć TEM katalizatorów z 1 wag.% (B<sub>1</sub>), 5 wag.% (B<sub>2</sub>) oraz 10 wag.% (B<sub>3</sub>) rozproszonej fazy kobaltowej wraz z mapą rozmieszczenia kobaltu (kolor czerwony).

(Rys. 8, czerwona linia,  $r_{\text{peri}}$ ). Zaobserwowany wpływ dyspersji na aktywność katalityczną wyjaśniono w oparciu o prosty model zakładający dwuetapowy mechanizm reakcji rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ , zgodnie z którym cząsteczka gazu w pierwszej kolejności dysocjuje na powierzchni nanoziaren spinelu kobaltowego, natomiast rekombinacja form tlenowych i zakończenie cyklu katalitycznego następuje już w obrębie interfejsu  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ . Dobrze rozwinięty interfejs pomiędzy  $\text{Co}_3\text{O}_4$  i  $\text{CeO}_2$  odgrywa zatem kluczową rolę w mechanizmie reakcji. Opisaną silną zależność morfologia-aktywność katalityczna dla układu  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  szczegółowo wyjaśniono w pracy **H1**.

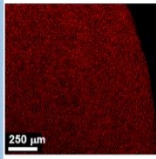
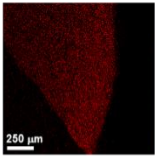
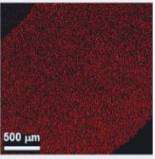
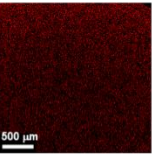
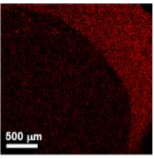
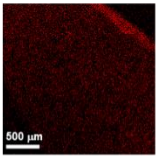
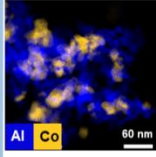
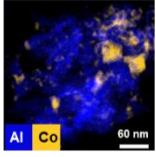
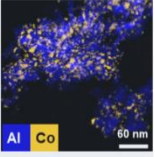
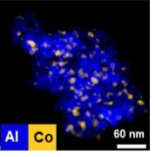
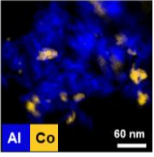
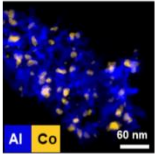
### *Katalizatory nośnikowe K- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$*

Badania w kierunku optymalizacji układu katalitycznego na bazie nośnika  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obejmowały dobór składu (w tym składu fazowego nośnika, zawartości fazy kobaltowej, zawartości promotorów), metody preparatyki oraz formy finalnego układu katalitycznego (**H2-H5**). Istotnym elementem optymalizacji było określenie odporności badanych katalizatorów na inhibitory obecne w strumieniu gazów resztkowych (**H2, H5**).

W roli nośników zbadano serię materiałów tlenku glinu otrzymanych od partnera przemysłowego INS Puławy w postaci uformowanych kształtek (wytłoczki, pierścienie Raschiga). Jak wykazały pomiary metodą mikrotomografii rentgenowskiej, kształtki w formie pierścieni Raschiga odznaczały się znacznie korzystniejszą strukturą porów w porównaniu z kształtkami w formie wytłoczek. Mianowicie, pierścienie Raschiga nie zawierały niepożądanego uporządkowania porów wzdłuż osi kształtki, charakterystycznej dla wytłoczek, oraz posiadały rozwiniętą sieć porów mających kontakt z powierzchnią zewnętrzną (**H4 i H5**). Stąd w toku prowadzonych badań tę formę wybrano jako docelową. Co więcej, w toku prac szczególną uwagę kładziono na łatwość i niski koszt procedury syntezy, istotne w kontekście produkcji katalizatora na skalę przemysłową. Nośniki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pochodzące z INS Puławy skonfrontowano z materiałami komercyjnymi pochodzącymi od firmy Sasol Germany GmbH (materiały otrzymano w formie proszków).

Wyniki przedstawione w pracy **H2** umożliwiły dobór metody depozycji fazy kobaltowej na nośniku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w kierunku jak najlepszej dyspersji. Na nośnik  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -INS-2 w formie wytłoczek (INS Puławy, szczegółowa charakterystyka nośnika zostanie przedstawiona w dalszej części rozprawy), uzyskany na drodze kalcynacji prekursora w  $1000^\circ\text{C}$ , naniesiono fazę kobaltową z wykorzystaniem łatwo skalowalnych metod jak impregnacja wodnym roztworem azotanu(V) (Im-N) lub chlorku kobaltu(II) (Im-Cl), impregnacja roztworem azotanu(V) kobaltu(II)

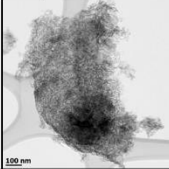
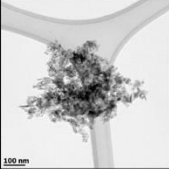
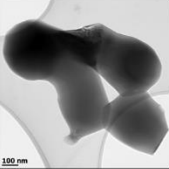
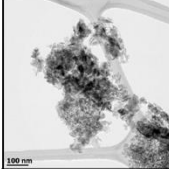
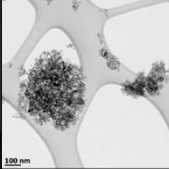
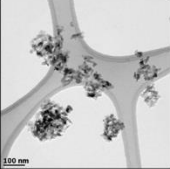
wspomaganego gliceryną (Im-GI), synteza spalenkowa z użyciem roztworu azotanu(V) kobaltu(II) w obecności mocznika (Cm-N), oraz dyspersja mgłowa roztworem azotanu(V) kobaltu(II) bez i po nasączeniu amoniakiem (odpowiednio, Sp-N i Sp-NN). Na podstawie szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej oraz testów katalitycznych określono zależność między charakterem fazy aktywnej ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  vs.  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), dyspersją nanocząstek spinelu i aktywnością katalityczną dla otrzymanych materiałów (Rys. 9, szczegóły w publikacji H2). Pozwoliło to wyselekcjonować metodę impregnacji z zastosowaniem roztworu wodno-glicerynowego, jako zapewniającą najlepszą dyspersję i tym samym najwyższy stopień wykorzystania fazy aktywnej. Obecność gliceryny znacząco ograniczyła również powstawanie niepożądanego spinelu mieszanego glinowo-kobaltowego. Co istotne, wyłoniona metoda preparatyki katalizatorów nośnikowych na bazie spinelu kobaltowego osadzonego na podłożu z tlenku glinu jest łatwo skalowalna, można ją zatem w prosty sposób wdrożyć do praktyki przemysłowej.

Metoda syntezy	Im-N	Im-Cl	Im-GI	Cm-N	Sp-N	Sp-NN
Faza spinelowa (RS, UV-VIS)	$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{Co}_3\text{O}_4$ $\text{CoAl}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_3\text{O}_4$ $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$	$\text{Co}_3\text{O}_4$ $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$	$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{Co}_3\text{O}_4$ $\text{CoAl}_2\text{O}_4$
Profil stężenie Co w przekroju wytłoczki SEM/EDX						
Dyspersja TEM/EDX						
$r_{550}/\mu\text{molN}_2\text{O}\cdot\text{gCo}_3\text{O}_4^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	35,0	27,1	51,5	57,3	44,8	21,0

Rys. 9 Porównanie składu fazowego (RS, UV-VIS), profili stężenia kobaltu w przekroju wytłoczki (SEM/EDX), dyspersji fazy kobaltowej (TEM/EDX) oraz aktywności katalitycznej ( $r_{550}$ ) katalizatorów  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ -INS-2 otrzymanych różnymi metodami: Im-N, Im-Cl, Im-GI, Cm-N, Sp-N, Sp-NN.

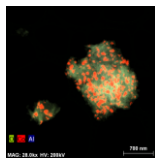
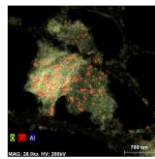
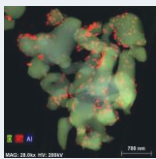
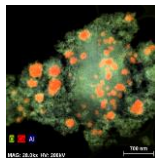
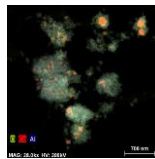
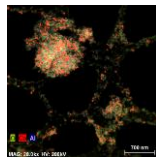
Jednocześnie przeprowadzono badania porównawcze serii nośników w celu wyselekcjonowania  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o składzie polimorficznym zapewniającym najefektywniejsze działanie katalizatora  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  w procesie  $\text{deN}_2\text{O}$ . Jak bowiem wspomniano powyżej

(rozdział 4.3.1), poszczególne odmiany polimorficzne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  różnią się znacznie właściwościami, w tym zdolnością do tworzenia mieszanych spineli kobaltowo-glinowych, implikując skrajnie różną aktywność katalityczną układów  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  w procesie  $\text{deN}_2\text{O}$ . Porównano serię katalizatorów zawierających około 10% wag. fazy spinelowej rozproszonej na komercyjnych nośnikach  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pochodzących z INS Puławy (otrzymanych na potrzeby realizacji wspólnego projektu;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -INS-1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -INS-2,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -INS-3) oraz z firmy Sasol Germany GmbH ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SASOL-1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SASOL-2,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SASOL-3). Wykorzystane nośniki różniły się znacznie składem fazowym (zawartość poszczególnych faz alfa-, gamma-, delta- i theta- $\text{Al}_2\text{O}_3$  określono z wykorzystaniem analizy Rietvelde), teksturą (powierzchnia BET) oraz morfologią (mikroskopia TEM). Podsumowanie charakterystyki nośników zestawiono na rysunku 10.

Nośnik	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -INS-1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -INS-2	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -INS-3	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -SASOL-1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -SASOL-2	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -SASOL-3
T kalcytacji nośnika/°C	550	1000	1400	Nośniki komercyjne, brak danych od producenta		
						
Skład fazowy	48% $\gamma$ ; 12% $\gamma$ ; 40% A	52% $\theta$ ; 17% $\gamma$ ; 1% $\alpha$ ; 30% A	99% $\alpha$ ; 1% A	47% $\gamma$ ; 6% $\delta$ ; 4% $\theta$ ; 43% A	58% $\gamma$ ; 11% $\gamma$ ; 31% A	46% $\theta$ ; 23% $\gamma$ ; 31% A
BET/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	226	100	3	155	146	103

Rys. 10 Skład fazowy, powierzchnia właściwa oraz zdjęcia TEM przedstawiające morfologię badanych nośników  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dodatkowo zamieszczono temperatury kalcytacji dla nośników dostarczonych przez partnera przemysłowego, INS Puławy.

Zaobserwowane istotne różnice w aktywności katalitycznej układów  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , uzyskanych na bazie wymienionych powyżej tlenków glinu, wyjaśniono w oparciu o szeroką charakterystykę fizykochemiczną opisaną szczegółowo w publikacji H3. Uzyskane wyniki wskazały, iż działanie katalizatora jest wypadkową parametrów takich jak charakter oddziaływania kobaltowa faza aktywna–nośnik i morfologia nanokryształów fazy kobaltowej, determinowanych poprzez naturę nośnika, dyspersję oraz temperaturę kalcytacji układu (Rys. 11). Duży udział aktywnych fazy tlenku glinu sprzyja niepożądanym reakcjom na granicy faz prowadzącej do powstawania mieszanych spineli  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  o znacznie niższej aktywności w porównaniu ze spinelem  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Tworzeniu spinelu mieszanego sprzyja temperatura kalcytacji katalizatora  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  przekraczająca 550 °C. Złożoność właściwości badanych układów spowodowała, iż brak ścisłej

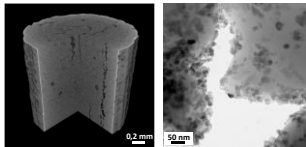
Katalizator	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -INS-1	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -INS-2	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -INS-3
Faza spinelowa (RS, H <sub>2</sub> -TPR)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Dyspersja (TEM/EDX)			
$r_{550} / \mu\text{mol N}_2\text{O-g}_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	10,6	1,4	29,0
mieszanaka skład gazów		14,0	2,1
modelowa rzeczywistych		1,5	
Katalizator	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SASOL-1	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SASOL-2	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SASOL-3
Faza spinelowa (RS, H <sub>2</sub> -TPR)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Dyspersja (TEM/EDX)			
$r_{550} / \mu\text{mol N}_2\text{O-g}_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	26	1,2	20
mieszanaka skład gazów		0,8	27
modelowa rzeczywistych		1,3	

Rys. 11 Porównanie składu fazowego (RS, H<sub>2</sub>-TPR), dyspersji fazy kobaltowej (mapy EDX rozkładu pierwiastków: Co na czerwono, Al na niebiesko i O na zielono) oraz aktywności katalitycznej ( $r_{550}$ ) katalizatorów kobaltowych na bazie nośników Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o różnym składzie polimorficznym.

zależności pomiędzy aktywnością katalizatora a dyspersją fazy spinelowej. Otóż, katalizator Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-INS-2 o mniejszych rozmiarach ziaren Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (~10 nm) jest mniej aktywny od katalizatora Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SASOL-1 o znacznie większych rozmiarach ziaren Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (~35 nm). Najmniejsze nanoziarna spinelu kobaltowego reagują podczas kalcynacji katalizatora z fazą gama i domenami amorficznymi nośnika, co prowadzi do powstania nieaktywnego spinelu mieszanego. Zakres tej reakcji

na granicy faz zależy od zawartości reaktywnych faz tlenku glinu oraz od temperatury kalcynacji katalizatora. Wykazano zatem, że nieoczekiwanie najwyższą aktywność katalizatora Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zapewnia obecność fazy  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, czyli nośnik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-INS-3 o mikrometrycznym uziarnieniu. Katalizator ten wykazywał bardzo dobrą dyspersję spinelu kobaltowego, porównywalną z dyspersją w przypadku katalizatorów Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-INS-1 oraz Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-INS-2, przy jednoczesnym braku tworzenia się spinelu mieszanego Co<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub>.

Istotny wpływ na efektywność katalizatorów nośnikowych ma procedura ich przygotowania, w tym warunki obróbki termicznej. Przy doborze temperatury kalcynacji materiału istotne jest uwzględnienie takich procesów jak spiekanie, reakcja w fazie stałej, mobilność oraz ucieczka niestabilnych promotorów z powierzchni. Dlatego też zbadano i wyjaśniono wpływ temperatury kalcynacji na działanie katalizatora Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-INS-3 dotowanego strukturalnie cynkiem oraz powierzchniowo potasem (H4). Skład katalizatora dobrano bazując na dotychczasowej wiedzy uzyskanej z publikacji H2-H3 oraz uprzednich badań prowadzonych dla faz litych [25,42]. Otrzymano trzy układy K-Zn<sub>0,4</sub>Co<sub>2,6</sub>O<sub>4</sub>|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-INS-3, zawierające 0,2% wag. K, kalcynowane

Katalizator <b>K-Zn<sub>0,4</sub>Co<sub>2,6</sub>O<sub>4</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-INS-3</b>			
			
<b>Temperatura kalcynacji</b>	500 °C	600 °C	700 °C
<b>Konwersja N<sub>2</sub>O w 350 °C</b>	0,83	0,46	0,45
<b>E<sub>des</sub>/eV (SR-TAD)</b>	1,6 (K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 2,1 (K/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	0,8 (K <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> ) 1,7 (K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 2,4 (K/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	0,6 (K <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> ) 1,4 (K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 2,3 (K/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
<b>Obecność fazy K<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (IR, SR-TAD)</b>	✗	✓	✓

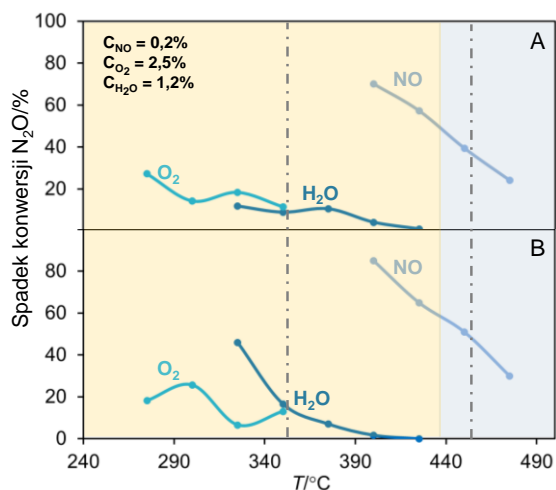
Rys. 12. Porównanie aktywności katalitycznej (Konwersja N<sub>2</sub>O w 350 °C) oraz energii desorpcji potasu katalizatorów K Zn<sub>0,4</sub>Co<sub>2,6</sub>O<sub>4</sub>|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-INS-3 otrzymanych przy zastosowaniu kalcynacji w 500, 600 oraz 700 °C.

odpowiednio w 600 i 700 °C (Rys. 12). Jednocześnie nie zaobserwowano zmiany konwersji w wyniku wzrostu temperatury kalcynacji dla analogicznych katalizatorów niezawierających potasu. Na podstawie badań termicznej desorpcji alkaliów metodą SR-TAD stwierdzono, że ze względu na różną stabilność promotor potasowy jest nierównomiernie rozłożony pomiędzy fazę spinelową (energia aktywacji desorpcji 2,4 – 2,6 eV) a nośnik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (energia aktywacji desorpcji 1,4 - 1,7 eV). Utratę silnego korzystnego wpływu domieszki K na aktywność katalizatora powyżej 600 °C wyjaśniono migracją potasu z nośnika (pełniącego rolę rezerwuaru K) do nanokryształów spinelu i następczym tworzeniem się warstwy wierzchniej kobaltanu potasu - K<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Obecność otoczki kobaltanowej wokół nanokryształów spinelu, ujawniona za pomocą technik SR-TAD, została potwierdzona badaniami FTIR. Uzyskane wyniki jednoznacznie pokazały, że kalcynacja w podwyższonej temperaturze może wpływać nie tylko na spiekanie nanokryształicznej fazy aktywnej, ale przede wszystkim na stan powierzchniowy promotora, prowadząc w ostateczności do powstania nowej nieaktywnej fazy. Stąd staranny dobór warunków aktywacji katalizatora K-Zn<sub>0,4</sub>Co<sub>2,6</sub>O<sub>4</sub>|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-INS-3 jest niezbędny do jego optymalnego działania.

Istotnym aspektem działania katalizatorów jest ich odporność na działanie inhibitorów obecnych w środowisku pracy. Katalizatory procesu niskotemperaturowego rozkładu N<sub>2</sub>O narażone są na inhibitujące działanie O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O czy NO<sub>x</sub> obecnych w gazach

w temperaturach 500, 600 i 700 °C, które następnie szczegółowo scharakteryzowano pod względem składu, struktury i morfologii jak również lokalizacji i stabilności potasu. Dla otrzymanych katalizatorów wyznaczono aktywność katalityczną w procesie deN<sub>2</sub>O. Wzrost temperatury kalcynacji spowodował znaczące obniżenie aktywności katalitycznej, objawiające się obniżeniem konwersji N<sub>2</sub>O z 0,83 w przypadku katalizatora kalcynowanego w 500 °C, do 0,46 oraz 0,45 dla katalizatorów kalcynowanych

resztkowych [14,16,41]. W ramach rozprawy habilitacyjnej zbadano zakres szkodliwego wpływu inhibitorów na działanie zoptymalizowanego katalizatora  $K-Zn_{0.4}Co_{2.6}O_4|Al_2O_3-INS-3$  osadzonego na nośniku w postaci pierścieni Raschiga przygotowanego zarówno w laboratorium



Rys. 13. Spadek konwersji  $N_2O$  pod wpływem kontaminantów w zależności od temperatury dla katalizatora  $K-Zn_{0.4}Co_{2.6}O_4|Al_2O_3-INS-3$  otrzymanego w skali laboratoryjnej (A) oraz w skali pilotowej (B).

$N_2O$  pod wpływem kontaminantów w zależności od temperatury dla katalizatora  $K-Zn_{0.4}Co_{2.6}O_4|Al_2O_3-INS-3$  otrzymanego w skali laboratoryjnej (Rys. 13A) oraz w skali pilotowej (Rys. 13B). Stwierdzono, że najsilniejszy wpływ na konwersję ma bez wątpienia tlenek azotu, zaś wpływ pary wodnej i tlenu jest wyraźnie słabszy. Na rysunku 13 kolorem słomkowym zaznaczono obszar odpowiadający zakresowi temperatur, dla których efekt inhibicji tlenem i wodą odgrywa znaczenie. Pole zaznaczone kolorem białym odpowiada temperaturom, w których działanie inhibujące wykazuje jedynie tlenek azotu. Linie przerywane ilustrują preferowany obszar temperaturowy do zastosowań w usuwaniu gazów resztkowych.

Najsilniejszą inhibicję  $NO$  wytłumaczono jego łatwą reaktywnością z powierzchniowymi półproduktami tlenowymi wytwarzanymi podczas rozkładu  $N_2O$ . Powstałe addukty powierzchniowe  $NO_2$  i  $NO_3$  są stabilne na powierzchni katalizatora do  $550^\circ C$ . W przypadku katalizatora otrzymanego w skali pilotowej efekt zanieczyszczenia miał taki sam charakter jak w przypadku próbki laboratoryjnej. Natomiast nieznaczne różnice ilościowe można wytłumaczyć



zmianami kształtu nanokryształów spinelu stanowiących fazę aktywną katalizatora. W szczególności stwierdzono, że powierzchnia (100) jest mniej podatna na zanieczyszczenia niż płaszczyzna (111), zapewniając bezpośrednie uzasadnienie dla właściwej inżynierii nanokryształów spinelu dla wydajnego katalitycznego deN<sub>2</sub>O. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano mechanizm inhibicji o charakterze lokalnym (blokowanie miejsca aktywnego) i globalnym (modyfikacja właściwości elektronowych spinelu przez elektrofilowe addukty NO<sub>x</sub>).

Przy opracowaniu katalizatorów o potencjalnym zastosowaniu przemysłowym nie bez znaczenia jest aspekt ekonomiczny. Z aplikacyjnego punktu widzenia istotne znaczenie ma cena katalizatora oraz jego właściwości mechaniczne. Wyselekcjonowany w niniejszych badaniach nośnik  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to materiał o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych, odporny termicznie i stosunkowo niedrogi. Stąd, pomimo zbliżonych aktywności materiałów wyjściowych na bazie CeO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, szczegółowe badania, zostały przeprowadzone dla układów na bazie tlenku glinu.

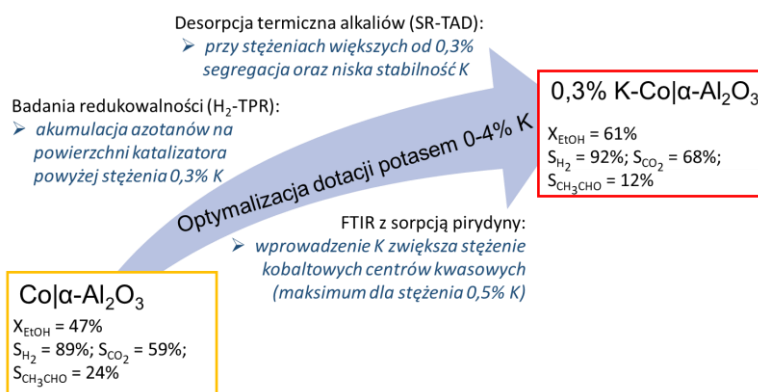
#### **4.3.4.2. Opracowanie katalizatora do produkcji wodoru na drodze reformingu parowego etanolu**

W obliczu dynamicznego wzrostu globalnego zapotrzebowania na energię i przewidywanego wyczerpania rezerw paliw kopalnych konieczne staje się wdrażanie alternatywnych źródeł energii. W kontekście światowej transformacji energetycznej za paliwo przyszłości uważany jest wodór. Obecnie, około 95% produkcji wodoru pochodzi z gazu naturalnego i węgla a pozostała część powstaje jako produkt uboczny elektrolitycznego otrzymywania chloru oraz w procesach produkcji żelaza i stali. Wytwarzanie wodoru ze źródeł odnawialnych nie ma jeszcze znaczącego udziału w światowej produkcji, jednak rosnące zapotrzebowanie na ten surowiec kieruje uwagę w tę stronę [6,23,44]. Na znaczeniu zyskuje także proces produkcji wodoru na drodze katalitycznego reformingu parowego etanolu (ESR), który można pozyskiwać z biomasy [6].

W ramach współpracy z badaczami z Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie przeprowadziłam badania ukierunkowane na optymalizację nośnikowego katalizatora kobaltowego do procesu reformingu parowego etanolu. Badania obejmowały optymalizację układów na bazie nośnika  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz nośników zeolitowych, w tym układów dotowanych potasem.

### Katalizatory nośnikowe K-Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Wbrew ogólnym trendom panującym w katalizie heterogenicznej, wskazującym na przewagę zastosowania wysokopowierzchniowych nośników Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uwagę skierowałam w stronę niskopowierzchniowej odmiany polimorficznej:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ten nieoczywisty wybór wynikał ze znikomej kwasowości wspomnianego materiału. Otóż, duże stężenie centrów kwasowych nośnika jest niepożądane w przypadku procesu ESR, z uwagi na promocję ścieżki odwodornienia etanolu na powierzchni nośnika [6]. W ramach realizacji projektu habilitacyjnego przeprowadziłam optymalizację dotacji potasem katalizatora Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obejmującą dogłębną charakterystykę fizykochemiczną oraz testy katalityczne w procesie reformingu parowego etanolu (500-550 °C, EtOH:H<sub>2</sub>O = 1:4) serii katalizatorów K-Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> domieszkowanych potasem w zakresie 0–4% wag. (H6). Badania prowadziłam w kierunku zrozumienia natury obserwowanego promocyjnego efektu dotacji potasem. Podążając za zmianami kwasowości katalizatora Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (badania sorpcji pirydyny metodą FT-IR), redukowalności (H<sub>2</sub>-TPR), termicznej stabilności potasu (SR-TAD) i poprawą wydajności katalizatora Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (testy katalityczne) ustalono, że optymalna zawartość potasu wynosi 0,3% wag. (Rys. 14). Wprowadzenie potasu powoduje zwiększenie kwasowości układu Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wynikającej z obecności centrów kobaltowych. Zwiększa się zarówno ilość jak i moc kobaltowych centrów kwasowych. Przy czym, po początkowym wzroście stężenia centrów Lewisa wraz ze wzrostem ilości potasu, zależność osiąga plateau dla katalizatorów

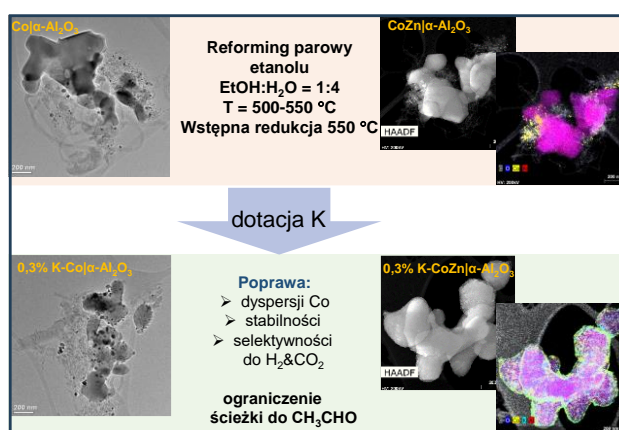


Rys. 14 Schematyczne przedstawienie procesu optymalizacji dotacji potasem katalizatora Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

zawierających potas w ilości powyżej 0,5% wagowych. To zdecydowanie sugeruje, że przekroczenie optymalnego stężenia potasu prowadzi do jego segregacji na powierzchni katalizatora i w konsekwencji tłumi jego wpływ na właściwości katalizatora, w tym kwasowość. W zgodzie z charakterystyką kwasową serii katalizatorów pozostają wynik testów redukowalności. Dla zawartości potasu, począwszy od 0,5% wag., na profilach TPR pojawiają się intensywne ostre piki w zakresie 300-500 °C wskazujące na obecność znacznej ilości

pozostałości azotanów nagromadzonych na powierzchni katalizatora. Ponadto, na segregację potasu bezpośrednio wskazały badania stanu powierzchniowego potasu przy użyciu metody termicznej desorpcji alkaliów (SR-TAD). W przypadku próbki dotowanej w ilości 0,3% wag., potas jest silnie związany z powierzchnią, wykazuje dużą stabilność oraz jest rozmieszczony zarówno na nośniku jak i na fazie kobaltowej. Zmiany właściwości układu  $\text{Co}|\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  w wyniku dotacji potasem znajdują swoje odzwierciedlenie w aktywności katalitycznej w procesie ESR. Niezależnie od zawartości potasu, poprawia on działanie katalizatora. Zarówno na wczesnym etapie, jak i po 24 godzinach reakcji ESR konwersja etanolu dla wszystkich katalizatorów zawierających potas jest wyższa niż dla układu niedotowanego. W 24 godzinie reakcji dla wszystkich katalizatorów zawierających potas wynosi ona ok. 60%, podczas gdy dla katalizatora niedomieszkowanego ok. 50%. Biorąc pod uwagę wyznaczone wartości konwersji etanolu i selektywności do poszczególnych produktów, zawartość potasu na poziomie 0,3% wag. uznano za optymalną. Próbka 0,3% wag. K wykazywała wyższą selektywność do dwóch najbardziej pożądaných produktów reakcji ESR, wodoru i dwutlenku węgla, w porównaniu do niedomieszkowanego katalizatora, co jest bezpośrednio związane ze zdecydowanym obniżeniem selektywności do  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Szczegółowa charakterystyka mikroskopowa katalizatorów po testach katalitycznych wykazała, iż obecność potasu zdecydowanie poprawiła oddziaływanie fazy kobaltowej z nośnikiem. Podczas gdy dla katalizatora niedotowanego zaobserwowano całkowite usunięcie nanokryształów kobaltu z powierzchni nośnika  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dla katalizatorów domieszkowanych potasem początkowa dyspersja fazy kobaltowej została zachowana (Rys. 15). Uzyskane wyniki dają przesłankę, iż dla dłuższego czasu procesu efekt ten

może znaleźć odzwierciedlenie w stabilności katalizatora. Wyniki przedstawione w publikacji H7 zdecydowanie potwierdzają to przypuszczenie. Szczegółowe badania wpływu domieszkowania potasem na działanie katalizatora  $\text{CoZn}|\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  w procesie ESR wykazały, że podczas wielogodzinnego (160 h) testu katalitycznego ( $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$  1:4,  $T = 550$  °C) potas stabilizuje wysoką dyspersję



Rys. 15. Rola promotora potasowego w zwiększeniu stabilności katalizatora kobaltowego na nośniku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

krystalitów kobaltu i zapobiega ich odrywaniu od powierzchni nośnika i późniejszej enkapsulacji przez powstający depozyt węglowy (Rys. 15). Efekt ten znajduje odzwierciedlenie w pozytywnym wpływie potasu na działanie katalizatora w procesie ESR (wysoka stabilność podczas 160 h procesu, stabilizacja wysokiej selektywności do pożądanego wodoru i tłumienie powstawania aldehydu octowego). Zwiększona selektywność katalizatora z domieszką K wynika ze znacznych modyfikacji kwasowości i redukowalności  $\text{CoZn}|\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (H7), analogicznie jak w przypadku układu  $\text{Co}|\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (H6).

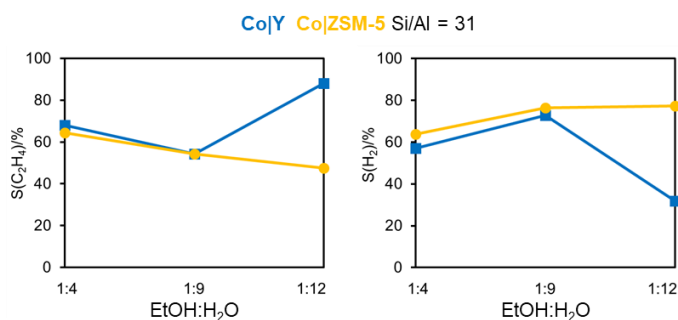
Zaproponowane układy dają szereg możliwości modyfikacji w kierunku dalszego polepszenia ich działania w procesie ESR. Dobranie odpowiedniej metody syntezy alfa nośnika glinowego w kierunku zwiększenia jego powierzchni właściwej daje szanse zwiększenia dyspersji fazy kobaltowej. Zasadne wydają się także podjęcie próby zwiększenia dyspersji fazy kobaltowej poprzez modyfikację procedury nanoszenia fazy kobaltowej (np. synteza hydrotermalna, synteza sonochemiczna). Ciekawym zagadnieniem wydają się być porównanie efektu dotacji różnymi alkaliami.

#### *Katalizatory nośnikowe K-Co|zeolit*

Przegląd literatury z ostatnich kilkadziesiąt lat wskazuje, na niewielkie zainteresowanie zeolitami wśród badaczy procesu reformingu parowego etanolu. Wynika to z dużej kwasowości powszechnie stosowanych zeolitów, która implikuje znaczny udział ścieżki odwodnienia etanolu w procesie ESR. Ścieżkę tę można jednak skutecznie ograniczyć poprzez znaczne obniżenie bądź eliminację kwasowych właściwości zeolitu. Dlatego też, nieliczne dotychczasowe doniesienia o zastosowaniu zeolitów w procesie ESR koncentrowały się na układach na bazie zeolitów modyfikowanych alkaliami w celu obniżenia kwasowości. Brak w nich jednak szczegółowej analizy natury efektu obecności alkaliów [45–52].

W ramach projektu habilitacyjnego podjęłam wyzwanie opracowania efektywnego katalizatora kobaltowego na bazie nośników zeolitowych (H8-H10). Ta część pracy badawczej miała na celu określenie możliwości opracowania efektywnego układu na bazie zeolitów Y oraz ZSM-5 poprzez kontrolę kwasowości na drodze obniżenia zawartości glinu w strukturze zeolitu (obniżenie Si/Al). Zaproponowane podejście skonfrontowano z modyfikacją kwasowości poprzez dotację potasem. Istotnym elementem tej części projektu habilitacyjnego było zrozumienie natury efektu dotacji alkaliami zeolitowych katalizatorów ESR, dotychczas opisywane w literaturze w sposób pobieżny.

Seria katalizatorów kobaltowych (ok 10% wag. fazy kobaltowej), otrzymanych na bazie zeolitów Y i ZSM-5 o szerokim zakresie stosunku Si/Al = 31 – ∞, w tym układy dotowane potasem, została scharakteryzowana pod względem składu chemicznego i fazowego, właściwości tekstualnych, morfologii oraz redukowalności. Kwasowość oraz właściwości redoks katalizatorów określono w oparciu o ilościowe badania FT-IR pirydyny i adsorpcji tlenku węgla [53]. Aktywność katalizatorów oceniano w procesie ESR w temperaturze 500 °C dla różnych składów mieszaniny reakcyjnej etanol/woda (1:4; 1:9; 1:12). W wyjaśnieniu uzyskanych zależności struktura-powierzchnia-działanie kluczowe okazały się szczegółowe badania *post mortem* materiałów. Uzyskane wyniki wykazały silną zależność przebiegu procesu ESR od właściwości katalizatora, determinowanych wartością Si/Al jak również obecnością alkaliów. Niepromowane układy na bazie zeolitów o Si/Al = 31 (Co|Y, Co|ZSM-5) wykazywały co prawda 100% konwersję etanolu, jednakże zgodnie z przewidywaniami, uprzywilejowana w ich przypadku była ścieżka odwodnienia prowadząca do produkcji etylenu (Rys. 16). Selektywność natomiast silnie zależała od zastosowanego stosunku molowego EtOH/H<sub>2</sub>O. Wartości obserwowane dla stosunku 1:4 uległy polepszeniu dla stosunku 1:9 dla obu katalizatorów, zgodnie z oczekiwaniami (obniżenie ilości powstającego C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) [54,55]. Z kolei, zdecydowaną różnicę w udziale poszczególnych ścieżek reakcji dla katalizatorów Co|Y i Co|ZSM-5 przy zastosowaniu mieszanki reakcyjnej o zwiększonej zawartości wody (EtOH:H<sub>2</sub>O = 1:12), opisaną w pracy H8, wyjaśniono procesem reoksydacji kobaltu ułatwionym przez cząsteczki wody w przypadku katalizatora Co|Y [56]. Lepsza ogólna wydajność katalizatora Co|ZSM-5 w procesie ESR, w porównaniu do Co|Y, wynikała z prawie trzykrotnie zwiększonej dostępności centrów kobaltu, co potwierdzono przez ilościowe badanie FT-IR.

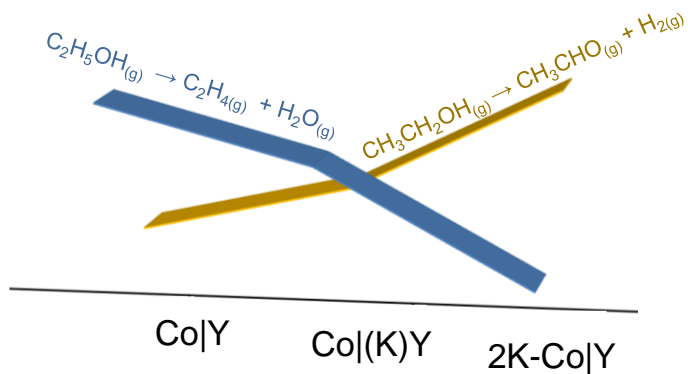


Rys. 16. Zależność selektywności do C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> i H<sub>2</sub> dla katalizatorów Co|Y i Co|ZSM-5 o Si/Al = 31 od składu mieszaniny reakcyjnej.

Działanie katalizatora Co|Y w procesie ESR porównano z działaniem układów modyfikowanych potasem, różniących się formą i lokalizacją domieszki (H9). W przypadku próbki Co|(K)Y otrzymanej na drodze wymiany jonowej (IE) [49], potas w postaci wyizolowanych kationów K<sup>+</sup> został umiejscowiony w kanałach nośnika. Tak usytuowana domieszka potasowa, wpływa bezpośrednio na właściwości szkieletu zeolitu oraz pośrednio na fazę kobaltową. Z kolei dla próbek domieszkowanych potasem metodą impregnacji pierwszej wilgotności (2K-Co|Y i 4K-Co|Y), związki potasu, zostały ulokowane na zewnętrznej powierzchni układu. Taka lokalizacja pozwoliła na bezpośrednie oddziaływanie potasu z fazą aktywną. Niezależnie od drogi wprowadzenia domieszki potasu, odnotowany został jej silny wpływ na właściwości fizykochemiczne katalizatora. Dodatek potasu zmniejszył powierzchnie właściwą, porowatość oraz co istotne znacznie zredukował kwasowość katalizatora Co|Y. Zdecydowanie większe zmiany wywołane dodatkiem potasu w przypadku układów 2K-Co|Y i 4K-Co|Y, wynikają z bezpośredniego oddziaływania

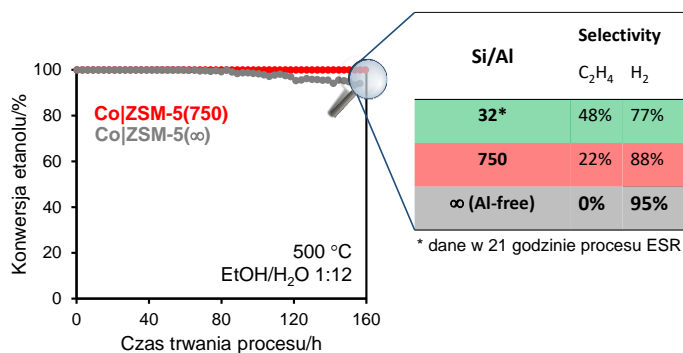
potas-kobalt w porównaniu do próbki Co|(K)Y. W tym drugim przypadku potas modyfikuje nośnik i oddziałuje z kobaltem tylko pośrednio. Odmienny charakter wpływu potasu w zależności od lokalizacji dla katalizatorów Co|(K)Y i 2K-Co|Y, 4K-Co|Y znajduje odzwierciedlenie w wynikach testów katalitycznych procesu reformingu parowego etanolu. Całkowita

konwersja etanolu dla Co|Y po 21 godzinach procesu ESR spadła ze 100% do 75-80%, 20-30% i 5-10% dla kolejno Co|(K)Y, 2K-Co|Y i 4K-Co|Y (zakresy konwersji i selektywności wymienionych poniżej obejmują wyniki dla stosunków EtOH:H<sub>2</sub>O 1:4 i 1:12). Selektywność do C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> z wartości 65-70% uzyskanej dla Co|Y, pod wpływem dotacji zmniejszyła się do 45-55% dla Co|(K)Y. Dla próbek 2K-Co|Y i 4K-Co|Y ilość powstającego C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> była znikoma (Rys. 17). Odwrotną tendencję zaobserwowano dla CH<sub>3</sub>CHO, który praktycznie nie powstawał dla Co|Y, a dla katalizatorów dotowanych potasem selektywności wyniosły 25-55% dla Co|(K)Y, 65-70% dla 2K-Co|Y i 85-95% dla 4K-Co|Y. Ewidentnie zauważyć można ukierunkowanie przemian etanolu w stronę



#### ODWODNIENIE-ODWODORNIENIE SWITCH

Rys. 17. Zmiana kierunku procesu ESR (500 °C, EtOH:H<sub>2</sub>O = 1:12) na katalizatorze Co|Y (Si/Al = 31) w wyniku wprowadzenia potasu w pozycje jonowymienne zeolitu (Co|(K)Y) i na powierzchnię katalizatora (2K-Co|Y).



Rys. 18 . Wpływ zawartości glinu w strukturze nośnika ZSM-5 na stabilność i selektywność katalizatora kobaltowego w procesie ESR (500 °C, EtOH:H<sub>2</sub>O = 1:12).

powstającego depozytu węglowego, potwierdzoną badaniami *post mortem* katalizatorów (szczegóły w publikacji H9).

Wyniki szczegółowych prac nad układami Co|ZSM-5 wskazały na olbrzymie możliwości w zakresie udoskonalenia w kierunku aktywności w procesie ESR na drodze modyfikacji wartości modułu krzemowego nośnika zeolitowego (H10). Porównanie działania katalizatorów na bazie zeolitu ZSM-5 o rosnącym stosunku Si/Al (32, 750, ∞=zeolit niezawierający Al), pozwoliło wyłonić jako najlepszy katalizator oparty na nanometrycznym zeolicie czystokrzemowym

(układzie o znikomym stężeniu centrów kwasowych). Wykazał on 100% konwersję etanolu z >90% selektywnością do H<sub>2</sub>, eliminacją C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> i stabilnością w warunkach reakcji (500 °C, EtOH:H<sub>2</sub>O 1:12) przez ponad 160 h (Rys. 18). Tak dobra wydajność katalizatora odpowiada stosunkowo

niskiemu stopniowi tworzenia się depozytu węglowego, co zostało potwierdzone obszerną charakterystyką *post mortem* i dogłębnym wglądem w mechanizm reakcji za pomocą badań

reakcji dehydrogenacji, na skutek czego zmienia się selektywność do najbardziej pożądanego produktu – wodoru. Selektywność do H<sub>2</sub> wyniosła kolejno 48% dla Co|Y, 60% dla Co|(K)Y, jak i 2K-Co|Y oraz 40% dla 4K-Co|Y (EtOH:H<sub>2</sub>O 1:12). Odmienne przebiegi procesu ESR z użyciem badanych katalizatorów przekłada się na różną ilość i formę

Katalizator	Co ZSM-5(32)	Co ZSM-5(750)	Co ZSM-5(∞)
Kwasowość* Zeolitu/Katalizatora	475/575	10/68	5/315
Dyspersja kobaltu TEM			
Skład fazowy TEM/FFT			
Forma kobaltu na powierzchni/XPS	71% Co <sup>0</sup> 29% Co <sup>2+</sup>	73% Co <sup>0</sup> 27% Co <sup>2+</sup>	87% Co <sup>0</sup> 13% Co <sup>2+</sup>

\* Całkowite stężenie centrów kwasowych Bronsteda i Lewisa

Rys. 19. Wpływ zawartości glinu w strukturze nośnika ZSM-5 na właściwości katalizatorów kobaltowych.

*operando* FT-IR. Wyjątkowa aktywność katalizatora Co|ZSM-5( $\infty$ ), opartego na czystokrzemowym zeolicie, koreluje z jego najniższą kwasowością, najwyższym stopniem redukcji i najlepszą dyspersją fazy kobaltowej (Rys. 19). Obiecujące wyniki uzyskano również dla katalizatora na bazie zeolitu wysokokrzemowego (Si/Al = 750) dotowanego potasem, jednak układ ten nie jest konkurencyjny w porównaniu z próbką na bazie zeolitu czystokrzemowego. Porównanie badanych układów Co|ZSM-5 z układem referencyjnym na bazie SiO<sub>2</sub> wskazało na istotne znaczenie struktury zeolitu. Układ referencyjny bowiem charakteryzował się brakiem stabilności w czasie trwania procesu (H10).

Podsumowując, zastosowanie wysoko- i czystokrzemowego zeolitu ZSM-5 pozwoliło uzyskać katalizatory ESR o wyjątkowych parametrach katalitycznych (100% konwersja etanolu, >90% selektywność do H<sub>2</sub>, wysoka stabilność przy 500 °C i EtOH:H<sub>2</sub>O 1:12). Uzyskane wyniki obalają istniejący paradygmat niskiej aktywności i stabilności katalizatorów ESR opartych na zeolitach, otwierając drogę do rozwoju konkurencyjnych katalizatorów o wysokim potencjale aplikacyjnym. Aby opracować nowe katalizatory ESR oparte na nośnikach zeolitowych należy zoptymalizować protokoły syntezy w kierunku ich wersji czystokrzemowych.

#### **4.3.5. Podsumowanie**

W ramach przedstawionego projektu habilitacyjnego opracowano kobaltowe katalizatory nośnikowe wysoce aktywne w ważnych procesach katalizy środowiskowej: rozkładzie N<sub>2</sub>O i produkcji wodoru na drodze reformingu parowego etanolu. Uzyskanie konkurencyjnych materiałów było możliwe poprzez zrozumienie funkcjonalnej korelacji struktura-powierzchnia-działanie, oparte o szczegółową charakterystykę badanych układów na każdym z etapów optymalizacji.

#### ***Do najważniejszych osiągnięć naukowych uzyskanych w ramach pracy zaliczam:***

- Optymalizację granicy faz: nanokrystaliczna faza aktywna-nośnik w celu uzyskania wysokiej dyspersji:
  - dla układu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - zapewnienie ekspozycji płaszczyzny (100) spinelu kobaltowego zawierającej kobalt w pozycjach oktaedrycznych, najaktywniejszej w reakcji deN<sub>2</sub>O,
  - dla układu Co na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - zapewnienie silnego oddziaływanie fazy aktywnej z nośnikiem, warunkującego stabilność w warunkach procesu ESR.



- Wyznaczenie ścieżek optymalizacji dla nowej klasy katalizatorów reformingu parowego etanolu z zastosowaniem zeolitów jako nośników (ze szczególnym uwzględnieniem kwasowości nośnika oraz aktywności kobaltowych centrów aktywnych).
- Kompleksowe zbadanie roli promotora potasowego w reakcjach deN<sub>2</sub>O i ESR:
  - zaproponowanie uniwersalnych parametrów do optymalizacji efektów promocyjnych (strumień i energia desorpcji atomów K),
  - określenie stanu powierzchniowego, lokalizacji i stężenia powierzchniowego promotora potasowego,
  - ustalenie wpływu promotora alkalicznego na ścieżki kinetyczne w reakcji ESR w kierunku poprawy selektywności procesu.
- Opracowanie nowej próżniowej aparatury badawczej integrującej *in situ* metody pomiaru pracy wyjścia i termicznej desorpcji promotorów alkalicznych z wysokociśnieniowym reaktorem katalitycznym.

***Do najważniejszych osiągnięć o potencjale aplikacyjnym uzyskanych w ramach pracy zaliczam:***

- Opracowanie finalnego układu katalitycznego **K-Zn<sub>0.4</sub>Co<sub>2.6</sub>O<sub>4</sub>|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-INS-3** w postaci pierścieni Rashiga do procesu deN<sub>2</sub>O (układ objęty przyznanym patentem), charakteryzującego się doskonałą aktywnością w reakcji deN<sub>2</sub>O w warunkach laboratoryjnych (**100% konwersji N<sub>2</sub>O w temperaturze 400°C**) oraz w testach pilotażowych z inhibitorami w strumieniu gazu (**80% konwersji N<sub>2</sub>O w temperaturze 400°C**).
- Opracowanie układu katalitycznego **0,3%K-Co|α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** o obiecujących parametrach pracy w procesie ESR (**100% konwersji etanolu, 550°C, EtOH:H<sub>2</sub>O = 1:4**).
- Opracowanie układu katalitycznego **Co|ZSM-5** o doskonałych parametrach pracy w procesie ESR (**100% konwersja etanolu, >90% selektywność do H<sub>2</sub>, wysoka stabilność przy 500 °C i EtOH:H<sub>2</sub>O 1:12**) na drodze optymalizacji stopnia utlenienia i dyspersji Co poprzez eliminację funkcji kwasowej nośnika zeolitowego ZSM-5 (układ objęty przyznanym patentem).

#### 4.3.6. Bibliografia

- [1] J.T. Richardson, Principles of Catalyst Development, Plenum Press, New York, 1989.
- [2] A.W. Budiman, S.H. Song, T.S. Chang, C.H. Shin, M.J. Choi, Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development, *Catalysis Surveys from Asia* 16 (2012) 183–197. <https://doi.org/10.1007/s10563-012-9143-2>.
- [3] S. Chen, J. Zaffran, B. Yang, Dry reforming of methane over the cobalt catalyst: Theoretical insights into the reaction kinetics and mechanism for catalyst deactivation, *Appl Catal B* 270 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118859>.
- [4] M. Ruan, Y.M. Qiao, L.L. Lu, J.Y. Sun, F. Chen, Y. Chen, X.H. Zuo, Z.L. Yu, B.S. Wang, J.M. Liu, The mechanism of ethanol steam reforming on  $\text{Co}_{10}|\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) surface: A DFT study, *Surf Sci* 729 (2023) 122220. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2022.122220>.
- [5] S. Ogo, Y. Sekine, Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review, *Fuel Processing Technology* 199 (2020) 106238. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106238>.
- [6] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai, Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44 (2015) 132–148. <https://doi.org/doi:10.1016/j.rser.2014.12.023>.
- [7] L. V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation, *Chem Rev* 112 (2012) 4094–4123. <https://doi.org/10.1021/cr2000114>.
- [8] L. Cui, C. Liu, B. Yao, P.P. Edwards, T. Xiao, F. Cao, A review of catalytic hydrogenation of carbon dioxide: From waste to hydrocarbons, *Front Chem* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1037997>.
- [9] W. Wang, E. Toshcheva, A. Ramirez, G. Shterk, R. Ahmad, M. Caglayan, J.L. Cerrillo, A. Dokania, G. Clancy, T.B. Shoinkhorova, N. Hijazi, L. Cavallo, J. Gascon, Bimetallic Fe-Co catalysts for the one step selective hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to liquid hydrocarbons, *Catal Sci Technol* 13 (2023) 1527–1540. <https://doi.org/10.1039/d2cy01880b>.
- [10] R.A. Van Santen, M.M. Ghouri, S. Shetty, E.M.H. Hensen, Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch reaction; Molecular kinetics simulations, *Catal Sci Technol* 1 (2011) 891–911. <https://doi.org/10.1039/c1cy00118c>.
- [11] J. Cheng, P. Hu, P. Ellis, S. French, G. Kelly, C.M. Lok, Some understanding of Fischer-Tropsch synthesis from density functional theory calculations, *Top Catal*, 2010: 326–337. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9450-7>.
- [12] A.C. Ghogia, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica, D. Pham Minh, Cobalt catalysts on carbon-based materials for Fischer-Tropsch synthesis: a review, *Appl Catal A Gen* 609 (2021) 117906. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117906>.

- [13] G. Ercolino, P. Stelmachowski, G. Grzybek, A. Kotarba, S. Specchia, Optimization of Pd catalysts supported on  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for low-temperature lean combustion of residual methane, *Appl Catal B* 206 (2017) 712–725. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.055>.
- [14] Z. Liu, F. He, L. Ma, S. Peng, Recent Advances in Catalytic Decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  on Noble Metal and Metal Oxide Catalysts, *Catalysis Surveys from Asia* 20 (2016) 121–132. <https://doi.org/10.1007/s10563-016-9213-y>.
- [15] A.K. S. Wójcik, G. Grzybek, P. Stelmachowski, Z. Sojka, Bulk, Surface and Interface Promotion of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for the Low-Temperature  $\text{N}_2\text{O}$  Decomposition Catalysis, *Catalysts* 10 (2020). <https://doi.org/doi:10.3390/catal10010041>.
- [16] M. Konsolakis, Recent Advances on Nitrous Oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) Decomposition over Non-Noble-Metal Oxide Catalysts: Catalytic Performance, Mechanistic Considerations, and Surface Chemistry Aspects, *ACS Catal* 5 (2015) 6397–6421. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01605>.
- [17] J. Leng, X. Yang, M. Zhong, L. Liu, Y. Fan, Y. Chen, P. Yang, Structure sensitivity in the photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  with  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts, *Appl Surf Sci* 640 (2023) 158242. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158242>.
- [18] G.J. Hutchings, Promotion in Heterogeneous Catalysis: A Topic Requiring a New Approach?, *Catal Letters* 75 (2001) 1–12. <https://doi.org/10.1023/A:1016784122682>.
- [19] W. Piskorz, F. Zasada, P. Stelmachowski, A. Kotarba, Z. Sojka, Decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  over the surface of cobalt spinel: A DFT account of reactivity experiments, *Catal Today* 137 (2008) 418–422. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.02.027>.
- [20] D.H. Chun, G.B. Rhim, M.H. Youn, D. Deviana, J.E. Lee, J.C. Park, H. Jeong, Brief Review of Precipitated Iron-Based Catalysts for Low-Temperature Fischer–Tropsch Synthesis, *Top Catal* 63 (2020) 793–809. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01336-6>.
- [21] J. Humphreys, R. Lan, S. Tao, Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber–Bosch Process, *Advanced Energy and Sustainability Research* 2 (2021). <https://doi.org/10.1002/aesr.202000043>.
- [22] A. Kotarba, W. Bieniasz, P. Kuśtrowski, K. Stadnicka, Z. Sojka, Composite ferrite catalyst for ethylbenzene dehydrogenation: Enhancement of potassium stability and catalytic performance by phase selective doping, *Appl Catal A Gen* 407 (2011) 100–105. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2011.08.029>.
- [23] S.R. Sinsel, R.L. Riemke, V.H. Hoffmann, Challenges and solution technologies for the integration of variable renewable energy sources—a review, *Renew Energy* 145 (2020) 2271–2285. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.147>.
- [24] F. Zasada, W. Piskorz, P. Stelmachowski, A. Kotarba, J.F. Paul, T. Płociński, K.J. Kurzydłowski, Z. Sojka, Periodic DFT and HR-STEM studies of surface structure and morphology of cobalt spinel nanocrystals. Retrieving 3D shapes from 2D images,

- Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 6423–6432.  
<https://doi.org/10.1021/jp200581s>.
- [25] P. Stelmachowski, F. Zasada, G. Maniak, P. Granger, M. Inger, M. Wilk, A. Kotarba, Z. Sojka, Optimization of multicomponent cobalt spinel catalyst for N<sub>2</sub>O abatement from nitric acid plant tail gases: Laboratory and pilot plant studies, *Catal Letters* 130 (2009) 637–641. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0014-z>.
- [26] G. Grzybek, K. Ciura, J. Gryboś, P. Indyka, A. Davó-Quiñonero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-Lopez, A. Kotarba, Z. Sojka, CO-PROX Reaction over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts—Impact of the Spinel Active Phase Faceting on the Catalytic Performance, *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 20221–20232.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03025>.
- [27] S. Parres-Esclapez, I. Such-Basañez, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez De Lecea, A. Bueno-López, Study by isotopic gases and in situ spectroscopies (DRIFTS, XPS and Raman) of the N<sub>2</sub>O decomposition mechanism on Rh/CeO<sub>2</sub> and Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *J Catal* 276 (2010) 390–401. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.10.001>.
- [28] P. Li, X. Chen, Y. Li, J.W. Schwank, A review on oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub>-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control, *Catal Today* 327 (2019) 90–115.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.059>.
- [29] M. Schöneborn, J. Werner, T. Harmening, T.E. Weirich, Advances in the understanding of mesoporous transition aluminas: Unveiling the correlation between morphology and thermostability, *J Solid State Chem* 308 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.122906>.
- [30] C. Vinod Chandran, C.E.A. Kirschhock, S. Radhakrishnan, F. Taulelle, J.A. Martens, E. Breynaert, Alumina: Discriminative analysis using 3D correlation of solid-state NMR parameters, *Chem Soc Rev* 48 (2019) 134–156. <https://doi.org/10.1039/c8cs00321a>.
- [31] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol, *J Power Sources* 124 (2003) 99–103. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00599-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00599-8).
- [32] L.P.R. Profeti, E.A. Ticianelli, E.M. Assaf, Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals, *J Power Sources* 175 (2008) 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.050>.
- [33] M. Kourtelesis, P. Panagiotopoulou, X.E. Verykios, Influence of structural parameters on the reaction of low temperature ethanol steam reforming over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Catal Today* 258 (2015) 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.035>.
- [34] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima, Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol, *Catal Letters* 48 (1997) 223–227.  
<https://doi.org/10.1023/A:1019039407126>.

- [35] G. Słowik, M. Greluk, A. MacHocki, Microscopic characterization of changes in the structure of KCo/CeO<sub>2</sub> catalyst used in the steam reforming of ethanol, *Mater Chem Phys* 173 (2016) 219–237. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.008>.
- [36] R. Espinal, E. Taboada, E. Molins, R.J. Chimentao, F. Medina, J. Llorca, Cobalt hydrotalcites as catalysts for bioethanol steam reforming. The promoting effect of potassium on catalyst activity and long-term stability, *Appl Catal B* 127 (2012) 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.006>.
- [37] S. Ogo, T. Shimizu, Y. Nakazawa, K. Mukawa, D. Mukai, Y. Sekine, Steam reforming of ethanol over K promoted Co catalyst, *Appl Catal A Gen* 495 (2015) 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.018>.
- [38] S. Yoo, S. Park, J.H. Song, D.H. Kim, Hydrogen production by the steam reforming of ethanol over K-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO xerogel catalysts, *Molecular Catalysis* 491 (2020) 110980. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110980>.
- [39] T.K. Phung, T.L.M. Pham, A.N.T. Nguyen, K.B. Vu, H.N. Giang, T.A. Nguyen, T.C. Huynh, H.D. Pham, Effect of Supports and Promoters on the Performance of Ni-Based Catalysts in Ethanol Steam Reforming, *Chem Eng Technol* 43 (2020) 672–688. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900445>.
- [40] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J.L.G. Fierro, P.R. De La Piscina, Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol, *J Catal* 222 (2004) 470–480. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.12.008>.
- [41] M. Inger, P. Kowalik, M. Saramok, M. Wilk, P. Stelmachowski, G. Maniak, P. Granger, A. Kotarba, Z. Sojka, Laboratory and pilot scale synthesis, characterization and reactivity of multicomponent cobalt spinel catalyst for low temperature removal of N<sub>2</sub>O from nitric acid plant tail gases, *Catal Today* 176 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.044>.
- [42] F. Zasada, P. Stelmachowski, G. Maniak, J.F. Paul, A. Kotarba, Z. Sojka, Potassium promotion of cobalt spinel catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition-accounted by work function measurements and DFT modelling, *Catal Letters* 127 (2009) 126–131. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9655-6>.
- [43] P. Stelmachowski, G. Maniak, A. Kotarba, Z. Sojka, Strong electronic promotion of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> towards N<sub>2</sub>O decomposition by surface alkali dopants, *Catal Commun* 10 (2009) 1062–1065. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.12.057>.
- [44] Hydrogen Council, Hydrogen Scaling Up. A sustainable pathway for the global energy transition, 2017. [www.hydrogencouncil.com/0AHydrogen/0Ascaling](http://www.hydrogencouncil.com/0AHydrogen/0Ascaling).
- [45] J.F. da Costa-Serra, M.T. Navarro, F. Rey, A. Chica, Sustainable production of hydrogen by steam reforming of ethanol using cobalt supported on nanoporous zeolitic material, *Nanomaterials* 10 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.3390/nano10101934>.

- [46] S. Wang, B. He, R. Tian, X. Wu, X. An, Y. Liu, Novel core-shell-like Ni-supported hierarchical beta zeolite catalysts on bioethanol steam reforming, *Fuel* 279 (2020) 118449. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.109>.
- [47] Z. Zheng, D. Yang, T. Li, X. Yin, S. Wang, X. Wu, X. An, X. Xie, A novel BEA-type zeolite core-shell multiple catalyst for hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming, *Catal Sci Technol* 6 (2016) 5427–5439. <https://doi.org/10.1039/c6cy00119j>.
- [48] J.F. Da Costa-Serra, A. Chica, Bioethanol steam reforming on Co/ITQ-18 catalyst: Effect of the crystalline structure of the delaminated zeolite ITQ-18, *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 3862–3869. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2010.12.094>.
- [49] L. Lang, S. Zhao, X. Yin, W. Yang, C. Wu, Catalytic activities of K-modified zeolite ZSM-5 supported rhodium catalysts in low-temperature steam reforming of bioethanol, *Int J Hydrogen Energy* 40 (2015) 9924–9934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.016>.
- [50] B.S. Kwak, J.S. Lee, J.S. Lee, B.H. Choi, M.J. Ji, M. Kang, Hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming over Ni/Ga/Mg/Zeolite Y catalysts at mild temperature, *Appl Energy* 88 (2011) 4366–4375. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.017>.
- [51] W. Gac, M. Greluk, G. Słowik, Y. Millot, L. Valentin, S. Dzwigaj, Effects of dealumination on the performance of Ni-containing BEA catalysts in bioethanol steam reforming, *Appl Catal B* 237 (2018) 94–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.040>.
- [52] D. Li, L. Zeng, X. Li, X. Wang, H. Ma, S. Assabumrungrat, J. Gong, Ceria-promoted Ni/SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation, *Appl Catal B* 176–177 (2015) 532–541. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.020>.
- [53] K. Góra-Marek, B. Gil, J. Datka, Quantitative IR studies of the concentration of Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> sites in zeolites CoZSM-5 and CoFER, *Appl Catal A Gen* 353 (2009) 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.034>.
- [54] M. Greluk, M. Rotko, G. Słowik, S. Turczyniak-Surdacka, G. Grzybek, K. Góra-Marek, A. Kotarba, Effect of potassium promoter on the performance of nickel-based catalysts supported on MnO<sub>x</sub> in steam reforming of ethanol, *Catalysts* 12 (2022) 600.
- [55] P.R. de la Piscina, N. Homs, Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes), *Chem Soc Rev* 37 (2008) 2459. <https://doi.org/10.1039/b712181b>.
- [56] E. Varga, Z. Ferencz, A. Oszkó, A. Erdohelyi, J. Kiss, Oxidation states of active catalytic centers in ethanol steam reforming reaction on ceria based Rh promoted Co catalysts: An XPS study, *J Mol Catal A Chem* 397 (2015) 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.010>.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

*Moja działalność naukowa obejmuje badania w zakresie katalizy heterogenicznej, w tym rozkład  $N_2O$  (P1-P19, H1-H5 załącznik 4 pkt.II.4), utlenianie metanu (P20-P22, załącznik 4 pkt.II.4), preferencyjne utlenianie CO w obecności wodoru (P23-P24, załącznik 4 pkt.II.4), reforming parowy etanolu (P29-P30, H6-H10, załącznik 4 pkt.II.4), dopalanie sadzy (P31-P33, załącznik 4 pkt.II.4) oraz w zakresie elektrokatalizy - procesu OER (P25-P27, załącznik 4 pkt.II.4). Prowadzone przeze mnie prace badawcze obejmują preparatykę katalizatorów tlenkowych, w tym katalizatorów strukturalnych, charakterystykę fizykochemiczną oraz testy katalityczne (warsztat badawczy wykorzystywany w ramach prowadzonych prac badawczych został szczegółowo opisany w sekcji 4.2.3). Wymienione ścieżki badawcze realizowane były w ramach współpracy z jednostkami krajowymi (UMCS Lublin, INS Puławy, UAM Poznań) oraz zagranicznymi (Universitat de Alicante, Politecnico di Torino, Technical University of Ostrava, Universitat Politècnica de Valencia).*

### **Proces rozkładu $N_2O$**

Moja działalność naukowa rozpoczęła się realizacją pracy magisterskiej na Wydziale Chemii UJ pod opieką prof. dr hab. Andrzeja Kotarby. Praca dotyczyła tematyki rozkładu  $N_2O$  na katalizatorach tlenkowych. Na podstawie szczegółowej, systematycznej charakterystyki serii katalizatorów kobaltowych dotowanych potasem wykazałam, iż jego silny promocyjny wpływ wynika z modyfikacji właściwości elektronowych spinelu  $Co_3O_4$  (P1). Mianowicie, obniżenie pracy wyjścia spinelu w wyniku dotacji potasem ułatwia aktywację cząsteczki  $N_2O$  poprzez transfer elektronu od jego powierzchni. Stwierdzona silna zależność aktywności tlenku kobaltu od poziomu dotacji potasem okazała się mieć charakter bardziej ogólny. Potwierdzają to zarówno wyniki przedstawione w pracy dotyczącej katalizatorów na bazie mieszanych tlenków Co-Mn-Al dotowanych potasem, będące rezultatem współpracy z Prof. L. Obalova z Ostrawy (P6), jak również wyniki uzyskane w toku dalszych badań nad rolą alkaliów w procesie de $N_2O$ , kontynuowane przeze mnie w ramach realizacji studiów doktoranckich (P2-P5). Praca doktorska obejmowała również porównanie aktywności katalitycznej w procesie de $N_2O$  spineli kobaltowego, żelazowego, manganowego oraz układów mieszanych (P7, P8).

Cześć badań w zakresie tematyki procesu  $\text{deN}_2\text{O}$  przeprowadziłam podczas stażu w Uniwersytecie w Alicante (grupa badawcza prof. Agustina Bueno-Lopeza), w ramach projektu Erasmus. W rezultacie powstała praca **P9**, która przedstawia wyniki porównania serii katalizatorów promowanych potasem przy wykorzystaniu różnych jego prekursorów (azotan, węglan, octan, wodorotlenek). Najwyższy efekt promocyjny zaobserwowany dla  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , przypisano najwyższej dyspersji powierzchniowej i stabilności promotora potasu. Przeprowadzone testy impulsowe z wykorzystaniem znakowanego izotopowo  $^{15}\text{N}_2^{18}\text{O}$  dostarczyły informacji na temat wpływu potasu na mechanizm reakcji  $\text{deN}_2\text{O}$ . Stosunek sygnałów  $^{18}\text{O}_2$  i  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  z eksperymentów impulsowych wskazał, że w przypadku  $\text{Co}_3\text{O}_4$  promowanego potasem względna ilość powierzchniowego tlenu  $^{16}\text{O}$  w produktach reakcji jest znacznie niższa niż w przypadku niepromowanego  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Wskazując, iż rekombinacja tlenu, będąca jednym z kluczowych etapów podczas rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  na spinelu kobaltowym, zachodzi zdecydowanie łatwiej na katalizatorze promowanym potasem. Zatem, efekt promocyjny potasu związany jest zarówno z ułatwieniem aktywacji transferu elektronów  $\text{N}_2\text{O}$  w pierwszym etapie (poprzez obniżenie pracy wyjścia katalizatora), jak z wpływem na przebieg ścieżki tworzenia wiązania O-O i zamknięcia cyklu katalitycznego poprzez desorpcję cząsteczki  $\text{O}_2$ .

Badania prowadzone podczas studiów doktoranckich stanowiły część większego projektu kierowanego przez prof. dr hab. Zbigniewa Sojki poświęconego katalizatorom tlenkowym do rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$  (załącznik 4, pkt II.9.1; 9.2). W wyniku prowadzonych badań opracowano układ na bazie spinelu kobaltowego dotowanego strukturalnie cynkiem i powierzchniowo potasem o bardzo atrakcyjnych parametrach pracy (**P2-P5, P7-P10**). Uzyskane wyniki stanowiły podwaliny do badań prowadzonych w ramach realizacji projektu PBS (NCBR, załącznik 4, pkt II.9.3), realizowanego we współpracy z INS Puławy, mającego na celu opracowanie docelowego katalizatora nośnikowego o potencjale wdrożeniowym w instalacji kwasu azotowego. Część wyników uzyskanych podczas realizacji projektu, przedstawiona w publikacjach **P11-P19**, dotyczy optymalizacji promocji powierzchniowej fazy spinelowej alkaliami oraz bizmutem, promocji strukturalnej fazy spinelowej Zn, optymalizacji morfologii nanoziaren fazy spinelowej poprzez modyfikację metody syntezy m.in. w wyniku dodatku gliceryny do roztworu prekursorów fazy spinelowej oraz procesu osadzania katalizatora na podłożu kordierytowym (katalizatory strukturalne). Z kolei, część wyników uzyskanych podczas realizacji projektu, przedstawiona w publikacjach **H1-H5**, wchodzi w skład przedstawionego osiągnięcia habilitacyjnego i została opisana powyżej.



Na bazie wyników uzyskanych podczas pracy poświęconej reakcji deN<sub>2</sub>O powstały 4 patenty oraz 2 międzynarodowe zgłoszenia patentowe (załącznik 4, pkt.III.3).

### ***Reakcja utleniania metanu na katalizatorach Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>***

Spinel kobaltowy okazał się być również atrakcyjnym materiałem do zastosowania w roli reaktywnego nośnika układu Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> do reakcji utleniania metanu w warunkach ubogich w tlen. Celem badań prowadzonych we współpracy z grupą prof. Stefani Specchi z Politechniki w Turynie była optymalizacja katalizatora Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pod względem morfologii fazy aktywnej (dobór metody syntezy) i zawartości palladu oraz zrozumienie kluczowych cech tego układu determinujących jego reaktywność w reakcji całkowitego utleniania metanu.

Badania przedstawione w pracach **P20-P22** wskazały, iż spinel kobaltowy pełni rolę reaktywnego nośnika w układzie Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Depozycja palladu zwiększa wyjściową aktywność katalityczną Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w procesie utleniania metanu. Charakterystyka fizykochemiczna wykazała, że korzystny efekt osadzania palladu na spinelu kobaltowym związany jest z bardziej zredukowanym stanem tlenku kobaltu w obecności Pd. Przeprowadzone badania pozwoliły wyselekcjonować metodę spaleniową z zastosowaniem mocznika w roli paliwa jako najlepszą do przygotowania nośnika Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz wskazały iż obciążenie palladem w ilości 3 % wag. zapewnia optymalną jego dyspersję. Badania strukturalne wskazały, że powyżej krytycznej zawartości (3 % wag.) Pd segreguje w postaci PdO.

### ***Proces preferencyjnego utleniania CO w obecności wodoru (CO-PROX)***

W trakcie działalności naukowej na Wydziale Chemii UJ, we współpracy z zespołem prof. Agustina Bueno-Lopeza z Uniwersytetu w Alicante, prowadziłam badania dotyczące procesu preferencyjnego utleniania CO w obecności wodoru (CO-PROX) (**P23-24**). W ramach pracy **P23** wskazano, iż katalizatory nośnikowe Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, szeroko badane przeze mnie w ramach realizacji projektu habilitacyjnego, cechują się również wysoką aktywnością w procesie CO-PROX. Szczegółowa charakterystyka katalizatorów modyfikowanych poprzez zastosowanie gliceryny podczas depozycji fazy spinelowej na nośniku glinowym oraz poprzez wprowadzenie cynku jako domieszki strukturalnej wskazała morfologię nanoziaren fazy spinelowej jako czynnik determinujący aktywność w procesie CO-PROX. Ogólny wielościenny kształt nanoziaren spinelu różnił się ekspozycją poszczególnych ścian w zależności od warunków syntezy (obecność gliceryny, dodatek promotora strukturalnego Zn). Powierzchnia (100)

okazało się najbardziej aktywna spośród wszystkich eksponowanych płaszczyzn [(100), (111) i (110)]. Ponadto, liniowa korelacja pomiędzy zawartością powierzchniowych kationów  $\text{Co}^{3+}$  w pozycjach oktaedrycznych a wydajnością utleniania CO potwierdziła ich kluczową rolę jako centrów aktywnych reakcji.

Z kolei, w pracy **P24** przedstawiono badania aktywności w procesie CO-PROX dla katalizatorów CuO/kryptomelan. Wskazały one na synergiczne oddziaływania miedzi i kryptomelanu. W pracy tej po raz pierwszy opisano pomiary *in situ* pracy wyjścia w obecności CO i  $\text{O}_2$ . Wyniki ujawniły silny wpływ właściwości międzyfazowych na redukowalność układu CuO/kryptomelan. Optymalna wydajność jest osiągana dzięki udziałowi dwóch aktywnych jonów: (1) jonów  $\text{Cu}^+$  występujących w bliskim kontakcie z  $\text{MnO}_x$ , zapewniających aktywne miejsca do utleniania CO; oraz (2) powierzchniowych jonów  $\text{Cu}^+$  stabilizowanych w dużych ziarnach CuO, zapewniających odbudowę tlenu krystalicznego.

### ***Modyfikacja materiałów węglowych w kierunku elektrokatalizatorów do procesu OER***

Z uwagi na pełnienie roli wykonawcy w projekcie OPUS pod kierownictwem dr hab. Pawła Stelmachowskiego (załącznik 4, pkt. II.9.12), w ostatnich latach część aktywności badawczej koncentruję na badaniach dotyczących modyfikacji materiałów węglowych w kierunku opracowania elektrokatalizatorów do procesu OER (*oxygen evolution reaction*) - procesu anodowego zachodzącego podczas elektrolizy wody. Wodór wytwarzany w procesie elektrolizy wody jest potencjalnym paliwem dla energetyki przyjaznej środowisku. Projekt dotyczy materiałów kompozytowych składających się z materiałów węglowych i tlenków metali przejściowych. Jednym z kluczowych elementów projektu jest modyfikacja materiałów węglowych z wykorzystaniem plazmy w kierunku zwiększenia dyspersji aktywnych faz tlenkowych i tym samym uzyskania wysokich aktywności katalitycznych.

Wynikiem dotychczas przeprowadzonych badań są publikacje **P25-P27**, przedstawiające optymalizację różnych materiałów węglowych (papier grafenowy, grafit oraz węgiel mezoporowaty) poprzez wprowadzenie powierzchniowych grup funkcyjnych z zastosowaniem plazmy.

W pracy **P25** zbadano wpływ modyfikacji plazmą tlenową na właściwości elektronowe i zawartości tlenu na powierzchni grafitu. Stwierdzono, że modyfikacja plazmą utleniającą ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) generuje na powierzchni grafitu tlenowe grupy funkcyjne w efekcie czego praca wyjścia materiału wzrasta. Jednakże, powierzchnia grafitu po modyfikacji plazmą utleniającą ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ )

jest niestabilna w czasie, stąd próbki modyfikowane plazmą należy stabilizować poprzez płukanie w wodzie. W pracy **P26** przedstawiono systematyczne badania mające na celu optymalizację modyfikacji plazmą powierzchni papieru grafenowego. Praca ta koncentruje się na problemie niestabilności zmian właściwości papieru grafenowego indukowanych plazmą. Przeprowadzono szczegółową optymalizację parametrów modyfikacji z zastosowaniem różnych gazów ( $O_2$ ,  $CO_2$ , Ar, powietrze,  $5\%O_2/He$ ) w kierunku maksymalnej modyfikacji pracy wyjścia. Stwierdzono, że stopień funkcjonalizacji i właściwości elektronowe papieru grafenowego zmodyfikowanego plazmą w dużym stopniu zależą od reakcji post plazmatycznych w wodzie, zwiększających stężenie powierzchniowych grup tlenowych. Zaobserwowana reaktywność została zracjonalizowana w kategoriach emitowanego przez plazmę promieniowania w zakresie ultrafioletu, co skutkuje zwiększoną generacją zdelokalizowanych rodników. Rodniki te w kontakcie z wodą zwiększają liczbę tlenowych grup funkcyjnych.

Badania przedstawione w pracy **P27** miały na celu ocenę roli różnych powierzchniowych grup tlenowych na uporządkowanym mezoporowatym węglu na ilości i dyspersję fazy aktywnej tlenku kobaltu. Stwierdzono, że na utlenionych węglach, obecność grup tlenowych typu karboksylowego kontroluje dyspersję i aktywność kompozytowego katalizatora węglowego z tlenkiem kobaltu. Próbki z najbardziej zdyspergowanym tlenkiem kobaltu wykazują najwyższą aktywność. Badania te przeprowadzono we współpracy z prof. UAM dr hab. Joanną Gościańską z Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.

### ***Reforming parowy etanolu***

Ostatnie lata mojej aktywności badawczej koncentrują się głównie na badaniach w kierunku opracowania katalizatorów kobaltowych procesu reformingu parowego etanolu. Przeprowadzone w tym zakresie prace stanowią treść publikacji **H6-H10**, na których oparta jest niniejsza praca habilitacyjna. Ważnym aspektem prowadzonych badań jest określenie roli promotorów alkalicznych na działanie katalizatorów procesu ESR. Oprócz publikacji **H6-H10** ujętych w cyklu habilitacyjnym i szczegółowo opisanych powyżej, efekt promocyjny dotacji potasem w procesie reformingu parowego etanolu zbadany został także dla układów niklowych i kobaltowych na nośniku  $MnO_x$  (**P29-P30**). W przypadku obydwu serii układów stwierdzono, iż obecność promotora potasowego prowadzi to znacznego zwiększenia stabilności katalitycznej układów  $Ni/MnO_x$  oraz  $Co/MnO_x$ . Ponadto, katalizatory promowane potasem wykazywały wyższą selektywność do dwóch głównych produktów reakcji ESR, tj. wodoru i dwutlenku węgla,

przy jednoczesnym obniżeniu selektywności do produktów C<sub>2</sub>. Wskazuje to na większą dostępność miejsc aktywnych na powierzchni katalizatorów dotowanych potasem, co jest związane z ograniczeniem akumulacji depozytu węglowego.

Na bazie wyników uzyskanych podczas pracy poświęconej reakcji reformingu parowego etanolu powstał patent przyznany w 2024 roku (załącznik 4, pkt.III.3).

### ***Reakcja dopalania sadzy***

Jednym z procesów szeroko badanych w naszej grupie, jest utlenianie sadzy na układach nie zawierających metali szlachetnych. Zagadnienie to jest również istotne w kontekście realizacji projektu SONATA, którego jestem kierownikiem (załącznik 4, pkt. II.9.14). Uzasadnieniem jest konieczność regeneracji katalizatorów reformingu parowego etanolu poprzez usuwanie depozytu węglowego tworzącego się w trakcie tego procesu. Stąd w ramach realizacji wspomnianego projektu jedną ze ścieżek są badania ukierunkowane na aktywność katalizatorów w procesie utleniania materiałów węglowych. Wiedzę zdobytą w toku badań nad procesem dopalania sadzy, stanowiącym reakcją modelową, można zaimplementować podczas badań reformingu parowego etanolu.

Badania przedstawione w publikacji **P31** koncentrują się na optymalizacji dotacji potasem katalizatorów kobaltowych na nośniku zeolitowym – ferierycie. Uzyskane wyniki wskazują, iż staranne dostosowanie promocii potasem może prowadzić do obiecującego katalizatora kobaltowego reakcji utleniania sadzy na bazie ekonomicznego i przyjaznego dla środowiska ferierytu. Domieszkowanie spinelu kobaltowego na nośniku ferierytowym przeprowadzono dla szerokiego zakresu stężenia potasu, 0-14% wagowych. Silny efekt promocyjny potasu został omówiony w kategoriach znacznej modyfikacji właściwości elektronowych katalizatora (badania pracy wyjścia) i poparty badaniami stanu powierzchniowego potasu metodą termicznej desorpcji (SR-TAD). Stwierdzono, że optymalna dyspersja potasu koreluje z najniższą wartością pracy wyjścia katalizatora i jednocześnie najwyższą aktywnością w spalaniu sadzy. W niniejszej pracy zbadano również efekt NO na aktywność wybranych katalizatorów. Odwrotny wpływ NO na aktywność katalizatorów niedomieszkowanych i katalizatorów z domieszką K został omówiony na podstawie dogłębnych badań spektroskopowych. Stwierdzono zwiększone tworzenie się azotanów na powierzchni katalizatora zawierającego K, co doprowadziło do silniejszego efektu hamującego NO.

Chociaż opracowany katalizator nie osiąga poziomu aktywności materiałów opartych na Pt, stanowi on bardzo dobry punkt wyjścia dla nowej klasy eko-katalizatorów opartych na zeolitach.

*Szczegółowe zestawienie publikacji, współpracy, udziału w projektach, wystąpień konferencyjnych, w tym osobistych wystąpień oraz współautorstwa przedstawiono w załączniku 4.*

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

6.1. *Działalność dydaktyczna:*

6.1.1. **Prowadzone zajęcia dydaktyczne:**

- Podstawy chemii, ćwiczenia, konwersatorium, zajęcia wyrównawcze i laboratorium, I rok I stopień, kierunek *Chemia*.
- Chemia nieorganiczna - laboratorium, II rok I stopień, kierunek *Chemia*.
- Chemia nieorganiczna, ćwiczenia, zajęcia wyrównawcze i laboratorium, I rok I stopień, kierunek *Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia*.
- Chemia nieorganiczna i strukturalna - laboratorium otwarte, III rok I stopień, kierunek *Chemia*, moduł: Chemia nieorganiczna i strukturalna.
- Molekularne aspekty katalizy – laboratorium, I rok II stopień, kierunek *Chemia zrównoważonego rozwoju*.

6.1.2. **Koordynowane kursy:** Chemia Nieorganiczna, I rok, I stopień, kierunek *Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia*.

6.1.3. **Opieka nad studentami zagranicznymi pracującymi w laboratorium Grupy Chemii Powierzchni i Materiałów w ramach programu Erasmus** (pobyty roczny – Arantxa Sola Atondo 2013/14, pobyty 3-miesięczne: Martin Reli 2013, Arantxa Davó-Quiñonero - 2017, Imene Mekki - 2023).

6.1.4. **Udział w projekcie edukacyjnym** "Zwiększenie liczby wysoko wykwalifikowanych absolwentów kierunków ścisłych Uniwersytetu Jagiellońskiego" Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Nr projektu: POKL.04.01.02-00-097/09, 01.08.2009 - 30.09.2012, wykonawca.

6.1.5. **Współautorstwo publikacji dydaktycznej** opracowanej na podstawie prowadzonych zajęć ze studentami: P. Bernard, **G. Grzybek**, P. Stelmachowski *Tuning the electronic properties of heterogeneous catalysts: An authentic research-based laboratory course*, Chemistry, 23 (2014) 392-408.

6.1.6. **Opieka naukowa nad studentami:**

6.1.6.1. funkcja **promotora pomocniczego** w zakończonych przewodach doktorskich **dr Sylwii Gudyki (Wójcik)** i **dr Klaudii Ciury** – obie prace obronione z wyróżnieniem. Oba doktoraty zaowocowały licznymi publikacjami naukowymi w wysokopunktowanych czasopismach z listy filadelfijskiej (S. Gudyka – 9 publikacji, K. Ciura – 5 publikacji). Ponadto, praca doktorska dr Sylwii Gudyki otrzymała **Nagrodę Polskiego Klubu Katalizy** za najlepszą pracę doktorską obronioną w latach 2019 i 2020 oraz została jedną z trzech rozpraw wyróżnionych i nagrodzonych w konkursie „**EFCATS Best PhD Thesis Award**” Europejskiej Federacji Towarzystw Katalizy;

6.1.6.2. funkcja promotora **5 prac magisterskich**: Sylwia Gudyka 2014/15 (Nagroda Dziekana Wydziału Chemii dla Sylwii Gudyki za prezentację pracy magisterskiej na Giełdzie Prac Dyplomowych, 2013); Anna Grodzka 2014/15; Piotr Patulski 2021/2022; Dagmara Potyczka 2022/2023; Magdalena Rudzińska - 2022/2023);

6.1.6.3. funkcja promotora **14 prac licencjackich** (Sylwia Gudyka 2012/13; Anna Grodzka 2012/13; Agata Machowska 2013/14; Anna Kołodziej 2014/15; Magdalena Dziejdz 2016/17; Klaudia Gębska 2016/17; Piotr Patulski 2020/21; Bartosz Barański 2020/21; Magdalena Stanek 2020/21; Karolina Kadela 2021/22; Dagmara Potyczka 2021/22; Magdalena Rudzińska 2021/22; Grzegorz Węgrzyn 2021/22; Julia Ciemierkiewicz 2022/23);

6.1.6.4. funkcja **opiekuna projektu** realizowanego przez studenta Piotra Patulskiego, Minigrant badawczy w ramach POB Anthropocene w programie strategicznym Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim, U1U/P07/DO/14.23, *Optymalizacja właściwości nośnikowych katalizatorów kobaltowych w kierunku efektywnej produkcji wodoru z bioetanolu.*

6.2. **Działalność organizacyjna:**

6.2.1. Członek komisji oceniającej wnioski doktorantów Wydziału Chemii UJ o przyznanie finansowania projektu w ramach konkursu Research Support Module w ramach programu ID.UJ, 2023.

6.2.2. Członek komisji egzaminacyjnej egzaminu wstępnego na doktorat wdrożeniowy Pana Szymona Wróbla oraz Pani Karoliny Zajęc, 2022.

6.2.3. Członek komisji oceniającej prezentacje studentów Giełda prac dyplomowych, Wydział Chemii UJ, 2013.

6.2.4. Udział w komisjach obron prac dyplomowych (15 w roli recenzenta oraz 19 w roli promotora).

6.2.5. Udział w komisjach stypendialnych w ramach projektów NCN realizowanych na Wydziale Chemii UJ.

6.2.6. Opiekun studentów realizujących praktyki w Zakładzie Chemii Nieorganicznej (Piotr Patulski, Bartosz Barański, Magdalena Rudzińska, Dagmara Potyczka, Grzegorz Węgrzyn).

6.2.7. Członek zespołu przygotowującego angielską wersję strony www Wydziału Chemii UJ.

6.2.8. Opiekun pracowni Grupy Chemii Powierzchni i Materiałów.

### 6.3. *Popularyzacja nauki:*

6.3.1. Opieka nad uczniami zagranicznymi (Soňa Vlčková i František Jelínek) pracującymi w laboratorium Grupy Chemii Powierzchni i Materiałów w ramach realizacji stażu zawodowego dla uczniów technikum chemicznego w Pardubicach (Střední průmyslová škola chemická Pardubice) realizowanego w ramach programu Erasmus+, 05 - 06.2022.

6.3.2. Członek komisji oceniającej zgłoszenia uczniów na I Uczniowską Konferencję Młodych Chemików "Chemia dla zrównoważonego rozwoju", Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, 24.09.2021.

6.3.3. Członek komisji oceniającej zgłoszenia uczniów na II Uczniowską Konferencję Młodych Chemików: Chemia-Energia-Środowisko, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie 02.12.2022.

6.3.4. Członek komisji oceniającej zgłoszenia uczniów na III Uczniowską Konferencję Młodych Chemików: Chemia - środowisko - człowiek. Blaski i cienie energetyki jądrowej oraz alternatywnych źródeł energii, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, 01.12.2023.

6.3.5. Prowadzenie zajęć (wykłady i laboratorium) w ramach Warsztatów Olimpijskich dla uczniów szkół średnich na Wydziale Chemii, organizowanych przez fundację ProChemia.

6.3.6. Prowadzenie warsztatów tematycznych dla najmłodszych w ramach współpracy z Fundacją Uniwersytet Dzieci, 2012.

7. Inne ważne informacje dotyczące kariery zawodowej.

*Nagrody oraz stypendia naukowe:*

1. Nagroda Rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego - nagroda zespołowa za osiągnięcia naukowe przyznana w roku 2023,
2. Nagroda Rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego - nagroda zespołowa za osiągnięcia naukowe przyznana w roku 2021,
3. Nagroda Rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego - nagroda zespołowa za osiągnięcia naukowe przyznana w roku 2018,
4. Stypendium Ministra dla wybitnych młodych naukowców przyznane w roku 2017.
5. Główna nagroda Dr. Zoltana Paal przyznana na konferencji 13<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis w roku 2016 za osiągnięcia naukowe.
6. Główna Nagroda Polskiego Klubu Katalizy za najlepszą pracę doktorską z zakresu katalizy (2013).
7. Wyróżnienie do nagrody im. Aleksandra Zamojskiego za pracę doktorską z zakresu chemii przyznana przez Polskie Towarzystwo Chemiczne (2013).
8. Doctus - Małopolskie stypendium dla doktorantów (2009-2012), przyznane przez Urząd Marszałkowski Województwa Małopolskiego.

*Szkolenia:*

1. Researcher Management and Leadership Training, University of Colorado, kurs online, 2022.
2. „Tutoring jako metoda efektywnej pracy ze studentem”, szkolenie zorganizowane przez Uniwersytet Jagielloński w ramach projektu ZintegrUJ – Kompleksowy Program Rozwoju Uniwersytetu Jagiellońskiego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020 współfinansowanym z Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Unii Europejskiej, 27-28.10.2021 r.
3. Technika wysokiej próżni, 2010.
4. Sztuka prezentacji, 2010.
5. Kurs pedagogiczny zrealizowany w trakcie studiów magisterskich, 2005-2008.

.....  
(podpis wnioskodawcy)