



Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 13 maja 2020 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr Oleksija Bezkrownego pt.: „Gold nanoparticles supported on $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-y}$ crystallites of defined morphology as active and stable catalysts of CO oxidation”, promotor: prof. dr hab. Leszek Kępiński

Oceniana praca doktorska została przygotowana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Jednostka ta posiada ogromne doświadczenie w zakresie syntezy i charakterystyki właściwości fizykochemicznych nanomateriałów pełniących rolę katalizatorów w wielu istotnych procesach przemysłowych. Dysertacja Pana mgr Oleksija Bezkrownego znakomicie wpisuje się w ten obszar badań, a jej głównym celem było opracowanie efektywnego i stabilnego katalizatora złotowego naniesionego na tlenek ceru modyfikowany europem do utlenienia tlenku węgla. Przedstawiony cel jest jasno sformułowany, a wybór tematyki uważam za trafny i aktualny biorąc pod uwagę dużą wagę reakcji utleniania tlenku węgla powstającego w procesach przemysłowych oraz konieczność dostosowania się do założeń związanych z wprowadzaniem idei zrównoważonego rozwoju.

W poszczególnych etapach realizacji pracy Doktorant skupił się przede wszystkim na:
- syntezie tlenku ceru o ściśle zdefiniowanym kształcie oraz układów modyfikowanych europem,

- określeniu wpływu modyfikacji europem na strukturę oraz redukowalność wytworzonych materiałów, a także wyznaczeniu ich stabilności termicznej,
- opracowaniu metody wprowadzania nanocząstek złota na powierzchnię przygotowanych nośników i określeniu wpływu dodatku europu na właściwości fizykochemiczne zsyntezowanych katalizatorów oraz ich aktywność katalityczną w reakcji utleniania tlenku węgla.

Charakterystyka właściwości fizykochemicznych przygotowanych katalizatorów obejmowała wykorzystanie szerokiej grupy technik analitycznych, takich jak: adsorpcja/desorpcja azotu, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, transmisyjna i skaningowa mikroskopia elektronowa, spektroskopia odbicia rozproszonego w podczerwieni, spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego oraz temperaturowo programowana redukcja.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr Oleksija Bezkrovnego składa się z krótkiego wprowadzenia, opisu technik badawczych wykorzystanych podczas realizacji pracy, omówienia wyników badań własnych, podsumowania, spisu literatury oraz zbioru artykułów naukowych stanowiących podstawę do ubiegania się o przyznanie stopnia doktora wraz z załączonymi oświadczeniami współautorów. Cykl załączonych przez Doktoranta publikacji składa się z 6 artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z listy JCR, takich jak: *Catalysis Communications* (IF=3,674) (trzy prace), *CrystEngComm* (IF=3,382) (jedna praca), *Journal of Physical Chemistry C* (IF=4,309) (jedna praca) oraz *Crystal Research & Technology* (IF=1,090) (jedna praca). Pan mgr Oleksii Bezkrovnyi jest pierwszym autorem wszystkich publikacji i zgodnie z oświadczeniami współautorów odgrywał główną rolę zarówno w wykonywaniu badań jak i w przygotowywaniu wymienionych artykułów.

Pierwsza z ocenianych prac (*Crystal Research & Technology* 51 (2016) 554-560) dotyczy badań poświęconych określeniu wpływu warunków przygotowania tlenku ceru metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalami na strukturę powstających nanokryształów. Analiza uzyskanych wyników wykazała, że decydujący wpływ na kształt powstających nanokryształów CeO_2 ma stosunek pomiędzy ilością grup OH^- i stężeniem jonów Ce^{3+} . Ponadto przeprowadzone badania pozwoliły na określenie mechanizmu wzrostu wspomnianych nanokryształów.

Kolejny artykuł (*CrystEngComm*, 20 (2018) 1698–1704) dotyczy analizy wpływu dodatku europu na wzrost, strukturę oraz właściwości redox powstających nanokryształów tlenku ceru. Wykonane badania pozwoliły zaobserwować jednorodny rozkład europu

w zsyntezowanych materiałach, jeśli jego udział nie przekraczał 30%. W przeciwnym przypadku powstawała odrębna faza EuOOH. Określono również strukturę powstających nanokryształów $Ce_{1-x}Eu_xO_2$ oraz stwierdzono wpływ zawartości Eu na rozmiar tworzących się nanokryształów CeO_2 , co powiązano z różnicą w rozmiarze promieni atomowych jonów Ce^{4+} oraz Eu^{3+} . Zauważono również porządkowanie się wakacji tlenowych w materiałach o zawartości europu co najmniej 10%.

Następna publikacja (Catalysis Communications 117 (2018) 94–98) została poświęcona analizie stabilności termicznej nanokryształów tlenku ceru zarówno w warunkach redukujących jak i utleniających oraz możliwości rekonstrukcji ich powierzchni w podwyższonej temperaturze. Pan mgr Oleksii Bezkrovnyi porównał w niej również wpływ kształtu nanokryształów na aktywność CeO_2 w reakcji utlenienia tlenku węgla.

W czwartym artykule (Catalysis Communications 131 (2019) 105798) zamieszczono informacje na temat wpływu dodatku europu na morfologię, stopień utlenienia oraz aktywność nanocząstek złota w reakcji utleniania tlenku węgla. Wykazano, że domieszkowanie nanokryształów CeO_2 atomami Eu powoduje zakotwiczenie zdeponowanych na jego powierzchni nanocząstek Au. Jednocześnie jednak zjawisko to zapobiega procesowi redispersji odpowiedzialnemu za tworzenie nanocząstek Au o wielkości poniżej 1 nm, który można zaobserwować w przypadku niemodyfikowanego tlenku ceru. Wspomniane różnice determinowały zarówno redukowalność układu $Au/Ce_{1-x}Eu_xO_2$ jak i stężenie miejsc aktywnych katalizatora biorących udział w testowej reakcji utleniania tlenku węgla.

Dwa ostatnie artykuły (Catalysis Communications 135 (2020) 105875 oraz Journal of Physical Chemistry C doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10142) zostały poświęcone odpowiednio analizie oddziaływań tlenku węgla z nanocząstkami Au naniesionymi na powierzchnię tlenku ceru modyfikowanego europem oraz redukcji Eu^{3+} do Eu^{2+} i Ce^{4+} do Ce^{3+} , co pozwoliło na pogłębienie wiedzy na temat parametrów wpływających na aktywność katalizatora $Au/Ce_{1-x}Eu_xO_2$ w reakcji utleniania tlenku węgla.

Oceniając rozprawę Pana mgr Oleksija Bezkrovnego należy podkreślić, że potrafi On właściwie zaplanować eksperymenty i w rzeczowy sposób omówić uzyskane wyniki. Jego praca doktorska dotyczy aktualnej tematyki badawczej i w istotny sposób wzbogaca wiedzę w zakresie rozwoju katalizatorów heterogenicznych stosowanych w reakcji utleniania tlenku węgla, a w szczególności badań dotyczących wpływu modyfikacji tlenku ceru na właściwości fizykochemiczne oraz katalityczne nanocząstek złota we wspomnianym procesie. Część eksperymentalna pracy została wykonana w oparciu o zastosowanie nowoczesnych technik

analitycznych. Na szczególną uwagę zasługują badania *in-situ* wykonane przy użyciu takich technik jak spektroskopia odbicia rozproszonego w podczerwieni, czy spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego.

Zrozumiałe jest, że skrócony opis przeprowadzonych badań nie wyjaśnia wszystkich problemów związanych z przedmiotem prowadzonych pomiarów dlatego proszę Pana mgr Aleksija Bezkrovnego o odniesienie się podczas publicznej dyskusji nad jego rozprawą doktorską do następujących kwestii.

We wstępie pracy brakuje dokładniejszej informacji na temat tego, co skłoniło Doktoranta do zastosowania europu jako modyfikatora tlenku ceru. Jakie zalety ma ten pierwiastek w stosunku do innych metali?

Rozumiem, że proces utleniania tlenku węgla był wybrany jako reakcja modelowa i głównym celem badań było zrozumienie wpływu modyfikatora na strukturę oraz właściwości fizykochemiczne badanych układów. Kierowany jednak ciekawością proszę o komentarz dotyczący porównania aktywności katalizatorów omawianych w pracy doktorskiej z innymi materiałami wykorzystywanymi we wspomnianej reakcji na podstawie danych literaturowych lub badań własnych, jeśli takowe były prowadzone.

Na str. 26 Doktorant stwierdza, że redukowalność tlenku ceru w atmosferze tlenku węgla obniża się pod wpływem obecności europu podając udział jonów Ce^{3+} wynoszący 14% i 11%, odpowiednio dla katalizatora Au/CeO_2 i $Au/Ce_{0.8}Eu_{0.2}O_2$. Proszę o komentarz dotyczący dokładności wykonywanych pomiarów. Czy wspomniana różnica może być dowodem na zmiany redukowalności nośnika?

Na str. 53 dysertacji, w pracy [D2] (CrystEngComm, 20 (2018) 1698–1704) Pan mgr Aleksii Bezkrovnyi wspomina, że zawartość europu badana za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej oraz spektrometrii mas sprzężonej ze wzbudzoną indukcyjnie plazmą jest zgodna z jego teoretyczną zawartością założoną podczas syntezy badanych materiałów. Czy mógłby przybliżyć uzyskane wartości?

Ponadto na str. 15 Doktorant używa dwóch skrótów MAHT i MWHT. Czy skróty te dotyczą tej samej metody?

Przechodząc do oceny dorobku naukowego Pana mgr Aleksija Bezkrovnego należy zauważyć, że jest on współautorem 6 publikacji wchodzących w skład recenzowanej pracy doktorskiej oraz 10 innych artykułów naukowych nie związanych bezpośrednio z tematem jego dysertacji. Prezentował wyniki swoich badań na 5 konferencjach naukowych. Doktorant brał również udział w realizacji projektów badawczych, wśród których należy wyróżnić 2 granty SONATA (w których był współwykonawcą) oraz grant PRELUDIUM (w którym

pełnił rolę kierownika) finansowane przez Narodowe Centrum Nauki. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że Pan mgr Oleksii Bezkrovnyi angażował się we współpracę z zagranicznymi placówkami naukowymi, co pozwoliło na znaczne poszerzenie zakresu prowadzonych badań i wykorzystanie zaawansowanych technik analitycznych.

Podsumowując chciałbym zauważyć, że zawarte w recenzji uwagi nie wpływają na końcową wysoką ocenę pracy. Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Aleksija Bezkrovnego spełnia całkowicie wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z tym, zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgr Aleksija Bezkrovnego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Gyrens Jach