



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków 20.06.2020

Prof. dr hab. Joanna Łojewska
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. 12 6862462,
email lojewska@chemia.uj.edu.pl

Wydział Chemii

Recenzja pracy doktorskiej zatytułowanej:
„Gold nanoparticles supported on Ce_{1-x}Eu_xO_{2-y} crystallites of defined morphology as active and stable catalysts of CO oxidation”
Mgr Oleksija Bezkrovneho

Praca doktorska Pana Oleksija Bezkrovneho została przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. Leszka Kępińskiego w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu.

Celowość badań

Rozprawa doktorska pana Bezkrovneho wpisuje się w nurt tematyki związanej z nauką o katalizie. W istocie jest to dziedzina stosunkowo nowa, która swą wędrówkę rozpoczęła wprost z przemysłu chemicznego. Potrzeba przekształcenia katalizy z dyscypliny czysto technologicznej w naukową wynika z dążenia do pełnej kontroli nad procesami katalitycznymi, co w rezultacie prowadzi do zwiększenia ich efektywności. Stąd wynika coraz większe zainteresowanie przemysłu pracami u podstaw, do których zalicza się niniejsza rozprawa doktorska. Praca prezentuje systematyczne podejście do projektowania materiałów katalitycznych opartych na tlenku ceru stosowanym

ul. Gronostajowa 2
PL 30-387 Kraków
tel. +48 12 686 2770
sekretar@chemia.uj.edu.pl



jako nośnik dla katalizatora złotowego testowanego w modelowej reakcji katalitycznego utleniania CO. Chociaż tlenek ceru stosowany jest na szeroką skalę w przemyśle motoryzacyjnym, jako dodatek do katalizatora trójfunkcyjnego, mający za zadanie magazynowanie tlenu, to w literaturze wciąż brakuje wyczerpujących danych dotyczących korelacji pomiędzy metodą i warunkami preparatyki, strukturą otrzymanego tlenku i wpływu na nią dodatków modyfikujących a późniejszą aktywnością katalityczną. Rozprawa wychodzi naprzeciw właśnie temu zapotrzebowaniu. Na tym również zasadza się walor poznawczy niniejszej rozprawy.

Wydział Chemii

Konstrukcja i zawartość merytoryczna pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została złożona jako cykl 6 wieloautorskich publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, w których Oleksii Bezkrownij widnieje jako pierwszy autor. Cykl publikacji opatrzony został trzydziestostronicowym wstępem napisanym w języku angielskim z ponad 60 odnośnikami literaturowymi. Do cyklu prac zostały dołączone oświadczenia promotora oraz pozostałych autorów.

Jeśli chodzi o wartość merytoryczną rozprawy to w niniejszej ocenie trudno powielać pozytywne recenzje opublikowanych już prac. Na uwagę zasługują jednak bardzo systematycznie i metodycznie zaplanowane badania. Poczynając od syntezy serii próbek tlenku ceru otrzymanych w różnych warunkach, a także tlenku ceru modyfikowanego kationami europu i dalej ich analizę strukturalną, syntezę katalizatora złotowego, aż do testów katalitycznych i analiz spektroskopowych powierzchni materiałów katalitycznych w warunkach *in situ*.

Badaniom poddane zostały serie katalizatorów złotowych opartych na tlenku ceru. Poszczególne serie różniły się kształtem nanocząstek tlenku ceru, zawartością kationów Eu^{3+} , obróbką termiczną, rozmiarem osadzanych nanocząstek złota. Do otrzymania tlenku ceru oraz tlenku ceru dotowanego kationami Eu posłużono się metodą hydrotermalną z dodatkowym wspomaganie pola mikrofalowego. Podstawowym założeniem podczas

ul. Gronostajowa 2
PL 30-387 Kraków
tel. +48 12 686 2770
sekretar@chemia.uj.edu.pl



syntezy nanocząstek tlenku ceru było otrzymanie kształtów ziaren eksponujących płaszczyzny krystalograficzne o niskich indeksach oraz o wysokim potencjale powierzchniowym, co umożliwiłoby mobilność tlenu podczas reakcji katalitycznej zachodzącej zdaniem Autora poprzez mechanizm Mars van Krevelena. To samo założenie tyczy podstawienia w sieci kationów europu na +3 stopniu utlenienia. Systematyczności badaniom przysparza konsekwentna analiza kolejnych coraz bardziej złożonych materiałów. Do planowania warunków syntezy oraz interpretacji wyników Autor posłużył się wnikliwą analizą danych literaturowych oraz istniejącymi modelami wzrostu kryształów.

Wartością dodaną niniejszej rozprawy jest dobór najnowocześniejszych metod analiz fizykochemicznych katalizatorów, wykonywanych jednak głównie w ośrodkach zagranicznych. Analizy strukturalne nośnika oparte były o wyniki uzyskane metodami XRD i HR-TEM. Dalsze badania dotyczące analizy struktury centrów aktywnych za pomocą metod *in situ* DRIFT i NAP-XPS w warunkach podwyższonego ciśnienia. Ta ostatnia metoda jest wciąż rzadkością w laboratoriach katalitycznych ze względu na koszty aparatury. Wyniki analiz strukturalnych i *in situ* posłużyły do skonstruowania kilku korelacji zmierzających do zrozumienia działania otrzymanych katalizatorów.

Podlegający ocenie tekst wstępu napisany jest w sposób klarowny, aczkolwiek nie pozbawiony błędów językowych, co utrudnia miejscami czytanie. Poprzedza go opis celów pracy i głównych motywacji. W następnej części Autor w sposób jednak mało syntetyczny, jak na streszczenie lub przewodnik po publikacjach opisuje metody i techniki pomiarowe. W rozdziale tym zabrakło opisu składu i liczby badanych próbek (np. w formie tabeli). Dalsze rozdziały to opis najważniejszych wyników i ich dyskusja. Przewodnik kończy się poprawnie sformułowanymi wnioskami, które są zgodne z celami rozprawy. Zwieńcza go dość obszerne opracowanie literaturowe.



Uwagi krytyczne i pytania

Chociaż współautorzy pracy z rozmaitych ośrodków w Polsce i zagranicą złożyli stosowne oświadczenia o zakresie ich pracy i kompetencji w publikacjach, to trudno dociec na podstawie wstępu i tychże oświadczeń, jaką rolę odgrywał autor niniejszej rozprawy w badaniach i co można zaliczyć do asortymentu jego specjalności, co następnie stanowi podstawę oceny rozprawy doktorskiej w prezentowanej formie. Dlatego moim głównym zarzutem wobec pracy jest małe rozróżnienie osiągnięć samego Autora wobec innych autorów. Nie pomaga w rozróżnieniu stosowana przez Doktoranta forma narracji stosująca zbiorowy podmiot „we”. Co zatem sam Autor uważa za swoje najważniejsze osiągnięcie? Jaką umiejętność posiadał podczas realizacji badań? Recenzentowi znany jest fakt, że bez współpracy - badań w dziedzinie nauk przyrodniczych nie prowadzi się.

Poniżej zamieszczam pytania do poszczególnych fragmentów badań.

We wstępie (str. 8) Autor pisze, że struktura tlenku ceru jest typu fcc. Jak to się ma do opisywanej następnie struktury typu fluorku – którego fluorku – jeśli można prosić o większą precyzję? Jaka jest zatem struktura CeO_2 ?

W rozdziale o technikach eksperymentalnych Autor rozprawy nie ustrzegł się błędów niepoprawnie tytułując rozdział „Ex-situ experimental techniques”. Czy metoda TPR jest *ex* czy też *in situ*, jak same testy katalityczne. Jaka jest różnica między metodą i techniką pomiarową?

Na str. 9 Autor pisze, że mechanizm utleniania CO jest dobrze znany. Trudno jednak zgodzić się z tak ogólnym zdaniem. Od czego zależy wystąpienie danego mechanizmu reakcji katalitycznej? Zdanie stoi w sprzeczności z dalszymi zdaniem dotyczącymi poszukiwania natury centrów aktywnych w badanej reakcji.

Na dalszych stronach Doktorant opisuje metodę DRIFT *in situ*. Jak została wykonana kalibracja, czyli w jaki sposób zmierzono linię bazową?



W rozdziale o technikach zabrakło opisu warunków analiz ramanowskich. Czy były one robione również w warunkach *in situ*? Jeżeli nie to na jakiej podstawie zostały przypisane pasma 560 i 600 cm^{-1} ? Wiadomo, że materiał katalityczny w warunkach „ambient” posiada odmienną strukturę niż w warunkach reakcji ze względu chociażby na desorpcję wody z tlenków w podwyższonej temperaturze. Wyniki analiz ramanowskich uważam zatem za mało przydatne w określaniu korelacji pomiędzy aktywnością i strukturą. Należy je zatem traktować jako opis materiału, a nie katalizatora. Do głowy przychodzi również pytanie o czystość stosowanych materiałów, co ma istotne znaczenie w przypadku interpretacji małych efektów, jakimi mogą być defekty w kryształach.

W przypadku opisu i założeń do syntezy tlenku ceru Autor przyjmuje mechanizm typu „oriented attachment” (str. 15). Jakie fakty eksperymentalne przemawiają za przyjęciem tego mechanizmu?

Dlaczego zdaniem Autora, modyfikacja tlenku ceru poprzez dodatek europu nie sprzyja reakcji katalitycznej. Obserwowane jest jednak obniżenie temperatury redukcji powierzchni (eksperymenty TPR), co nie idzie w parze ze wzrostem aktywności katalitycznej. Jak Autor może wytłumaczyć tę rozbieżność? Jak rozrózniono redukcję w głębi materiału (bulk) i na powierzchni?

Dla recenzenta nie jest jasne, jak określono strukturę $\text{Ce}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{O}_{1,9}$ na str. 19.?

Przy opisie wyników Autor stwierdza istnienie 3 typów centrów aktywnych obecnych na nanocząstkach złota lub podstawionych w sieci. Pisze między innymi o centrach $\text{Au}^{\delta-}$. Jakie dowody eksperymentalne przemawiają za przypisaniem pasm DRFT do takich centrów? W opisie tego fragmentu tekstu widzę pewną nieścisłość. Autor pisze o wysoko zdyspergowanych nanocząstkach złota formujących się na powierzchni tlenku ceru o kubicznych kształtach nanocząstek. Z drugiej zaś strony obecność $\text{Au}^{\delta-}$ wiąże z obecnością

atomów Au w wakancjach tlenowych na powierzchni tlenku ceru. Jak wytłumaczyć tę rozbieżność?

Na jakiej podstawie określono, że reakcja przebiega poprzez mechanizm Mars van Krevelena. Jak wykluczono inne możliwe mechanizmy?

W obliczu rozbieżności wyników in situ DRIFT i NAP-XPS, jak Autor ocenia przydatność tej ostatniej metody do badania mechanizmu reakcji katalitycznych?

Podsumowanie

Ostatecznie stwierdzam, że postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane. Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam metodyczne przeprowadzenie badań nad nowym materiałem katalitycznym: CeO₂ dotowanym Eu jako nośnikiem katalizatora złotowego. Do nich zaliczam także powiązanie struktury nośnika i katalizatora z aktywnością katalityczną w reakcji utleniania CO. Określono wpływ dodatku na morfologię powierzchni CeO₂ i późniejszą aktywność katalityczną.

Pomimo negatywnego wpływu dotowania tlenku ceru europem na aktywność katalityczną, opis zmian strukturalnych pod wpływem inkorporowanego w sieci dodatku uważam za bardzo cenny dla innych niż kataliza dziedzin.

Przedstawione w niniejszej recenzji uwagi krytyczne w żaden sposób nie umniejszają osiągnięć rozprawy i nie umniejszają wkładu pracy włożonego w jej przygotowanie. Mam nadzieję, że staną się one kanwą do ożywionej dyskusji podczas publicznej obrony rozprawy.

W obliczu dużego dorobku publikacyjnego Doktoranta (razem 13 prac), wysokiego ich poziomu naukowego, wysokiej aktywności w formie wystąpień konferencyjnych, udziału w projektach i realizacji własnego oraz innych przedstawionych mi materiałów stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wszelkie formalne wymogi stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2
PL 30-387 Kraków
tel. +48 12 686 2770
sekretar@chemia.uj.edu.pl

stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami. W związku z moją pozytywną recenzją wnoszę o dopuszczenie mgr Oleksija Bezkrovnego do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Jerzy Hojnowski



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2
PL 30-387 Kraków
tel. +48 12 686 2770
sekretar@chemia.uj.edu.pl