

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Oksany MENDIUK

**pt.: „Solid-state reactions at the phase boundary
nanocrystalline complex oxide-oxide support”**

**„Reakcje w fazie stałej na granicy faz
nanokrystaliczny złożony tlenek – podłoże tlenkowe”**

Tematyka pracy dotyczy tlenków metali wykorzystywanych powszechnie w nowoczesnych technologiach, w tym w nanotechnologii. Tytuł pracy jednak nie zawiera dość istotnej informacji - a mianowicie takiej, że przedmiotem badań są tlenki na bazie aż sześciu z piętnastu istniejących lantanowców. Lantanowce są to wyjątkowe pierwiastki wydzielone z szóstego okresu układu okresowego. Należą one do silnie elektrododatnich i bardzo reaktywnych metali. Ich tlenki i wodorotlenki wykazują wyraźnie zasadowe właściwości. Lantanowce mają bardzo zbliżone właściwości fizyczne i chemiczne ze względu na podobieństwo ich struktury elektronowej, dlatego nie dziwi, że Doktorantka zajęła się w swej pracy kilkoma z nich.

Kolejnym aspektem godnym podkreślenia jest fakt, że rozwój coraz większej liczby nowoczesnych gałęzi przemysłu wymaga zastosowania często dużej ilości lantanowców. Do takich dynamicznie rozwijanych gałęzi należą np. odnawialne źródła energii. A lantanowce, czyli tak zwane pierwiastki ziem rzadkich, mogą stać się w najbliższej przyszłości rzeczywiście deficytowe.

Doktorantka podaje w pracy obszary zastosowań bardzo przyszłościowe, przy czym w dużo mniejszym stopniu eksploatujące lantanowce. Wymienia jako możliwe miejsca zastosowania tlenków na bazie ceru z domieszkami różnych lantanowców: tlenkowe ogniwa paliwowe, katalizatory i elementy optyczne.

Podstawowym **celem** recenzowanej rozprawy doktorskiej było:

- 1) opracowanie metodologii i wytworzenie nanocząstek o zadanym kształcie przy zastosowaniu mieszaniny tlenku ceru z różnymi domieszkami z grupy lantanowców takimi jak: Er, Pr, Sm, Gd, Tb,
- 2) zbadanie wpływu domieszkowania jonami ziem rzadkich na morfologię i strukturę krystaliczną otrzymanych tlenków,
- 3) zbadanie wpływu temperatury na mechanizmy procesów zachodzących na granicy wytworzonych tlenków osadzonych na różnych podłożach tlenkowych.

D. Kaczmarek

Tematyka, którą zajęła się Pani mgr Mendiuk w swojej rozprawie jest niezwykle aktualna. Świadczy o tym dobitnie chociażby fakt, że na 177 cytowanych w rozprawie artykułów, 103 pochodzi z ostatnich dziesięciu lat, w tym aż 83 z nich ukazało się w ostatnich pięciu latach. Szkoda, że w spisie literatury brak jest pozycji ze współautorstwem Doktorantki.

Recenzowana rozprawa doktorska jest napisana w języku angielskim, liczy 124 strony i składa się z pięciu rozdziałów. We **wstępie** podany jest cel pracy oraz krótko omówiona jej zawartość.

W rozdziale drugim zatytułowanym „Przegląd literatury” przedstawiony jest stan wiedzy na temat nanokrystalicznego dwutlenku ceru oraz tlenków na bazie ceru z domieszkami różnych lantanowców. Bardzo rzetelnie przedstawiona jest analiza literatury na temat wzajemnego oddziaływania tlenków na bazie lantanowców z tlenkowymi podłożami takimi jak SiO_2 oraz Al_2O_3 .

Rozdział trzeci zawiera między innymi opis zastosowanych w pracy materiałów oraz metod syntezy nanocząstek. W rozdziale tym wymienione zostały następujące zastosowane metody badawcze: XRD (X-Ray Diffraction), TEM (Transmission Electron Microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy) z przystawkami EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) oraz EBSD (Electron Backscatter Diffraction), a także Raman Spectroscopy.

Najbardziej rozbudowany jest **rozdział czwarty**, w którym Autorka zaprezentowała wyniki badań doświadczalnych wraz z ich bardzo szczegółową analizą. Obejmuje on ponad 77 stron, czyli prawie dwie trzecie całej pracy.

W podrozdziale 4.1 kolejno omówione zostały wyniki badania nanocząstek o kubicznym kształcie, wytworzonych metodą hydrotermalną oraz hydrotermalną ze wspomaganie mikrofalami. Można by tu bardziej podkreślić, jaką przewagę ma struktura nanokubiczna (nanocubes) w porównaniu do innych form, w jakich występują nanomateriały stosowane np. do ogniw paliwowych lub katalizatorów.

Szczególne miejsce Pani Mendiuk poświęciła w tym rozdziale analizie wyników badania wytworzonych nanocząstek po wygrzewaniu w atmosferze tlenu oraz wodoru. Dzięki temu mogła określić stabilność termiczną nanocząstek o kształcie kubicznym. Na podkreślenie zasługuje fakt, że badania prowadzone były niezwykle rzetelnie i z wielką precyzją. Z przedstawionej analizy wyników można wywnioskować bowiem, że temperatura wygrzewania była zmieniana co 50°C . Z kontekstu wynika dla przykładu, że tlenek ceru z dodatkiem Gd analizowano po wygrzaniu do 500°C i 700°C , ale również 550°C i 1100°C (str. 76, 77, 90).

Skacewicz

W podrozdziałach 4.2 oraz 4.3 Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczących wpływu temperatury na właściwości nanocząstek naniesionych na podłoża proszkowe o rozwiniętej powierzchni oraz na płaskie płytki. Badania dotyczyły zarówno podłoży kwarcowych jak i Al_2O_3 .

Szczegółowa analiza procesów zachodzących na granicy faz pozwoliła określić mechanizmy transportu masy pomiędzy domieszkowanym tlenkiem i nośnikiem. W wypadku $\text{Ce}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{O}_{1.0}$ wytworzonego na podłożu Al_2O_3 (str. 107) zaproponowano model krystalizacji, dotyczący nośnika w postaci nanoproszku. Dodatkowo opracowano także model w przypadku litego podłoża SiO_2/Si .

W rozdziale piątym Autorka podsumowuje wyniki badań i formułuje wnioski końcowe. Zabrakło mi tu trochę krytycznego odniesienia do otrzymanych wyników, a także pokazania realnej możliwości zastosowania bardzo drobiazgowo zdokumentowanych rezultatów prowadzonych badań podstawowych.

Jeśli chodzi o **ocenę formalnej strony rozprawy**, to układ pracy jest w zasadzie zgodny z obowiązującymi wymogami, ale mam **kilka uwag krytycznych**:

1. W spisie treści nie ma ani spisu ważniejszych oznaczeń i akronimów ani spisu literatury.
2. Spis treści jest niezwykle szczegółowy, bo zawiera aż 41 podrozdziałów przy 4 rozdziałach głównych (nie licząc podsumowania), przy czym większość podrozdziałów (czyli 24) znajduje się w najbardziej rozbudowanym rozdziale czwartym.
3. Rysunki 4.4f oraz 4.7 są niezbyt nieczytelne, natomiast dla przykładu rysunki 4.4 a-e mogłyby być dużo mniejsze bez szkody dla czytelnika.
4. Spis literatury bardziej przypomina wersję roboczą. Dla przykładu pozycja [143] jest pustym numerem, pozycje [74, 114, 141] mają pierwszego autora, a pozostałych podanych jako „et al.”, ale za to pozycja [116] ma 14 wymienionych autorów. Ponadto błędy znalazły się w nazwiskach autorów w pozycjach np. [74, 91, 107] .
5. Moja generalna uwaga co do spisu literatury jest taka, że brakuje mi tytułów cytowanych artykułów, ponieważ utrudnia to ocenę prawidłowego doboru poszczególnych pozycji.

Informację o znalezionych błędach edytorskich przekazałam bezpośrednio Doktorantce i dlatego nie zamieszczam informacji o nich w mojej recenzji.

Skacurda

Wszystkie błędy formalne i uwagi krytyczne nie umniejszają merytorycznej wartości rozprawy, ponieważ mgr Mendiuk wykonała rzetelnie bardzo dużą liczbę eksperymentalnych prac. Mam do Doktorantki kilka **pytań**, na które chciałabym uzyskać odpowiedź podczas publicznej obrony:

1. Dlaczego aż tyle pierwiastków Er, Tb, Gd, Pr, Sm plus cer jest pokazanych na początku, a potem analizowane wybiórczo są tylko niektóre z nich. Dlaczego zastosowano tyle różnych roztworów (aż 6 stężeń) i tak różne ilości domieszek (aż 9) – str. 26 ?
2. Na str. 10 raz jest podane domieszkowanie terbem w ilości $x=5\%$, a zaraz w kolejnej linii $x=0.3$. Bardzo proszę o wyjaśnienie jaki jest zastosowany jednolity zapis. Co oznacza w zapisie na str. 26: $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$ gdy ($x=1.0$) . Czy nie ma bazowego tlenku ceru?
3. Wyniki są czasem nieco wyrywkowe: np. na rys. 4.5 badania metodą EBSD dotyczą nanomateriału z domieszką erbu $x=0.05$ (rys. 4.4a), natomiast wyniki otrzymane przy zastosowaniu TEM dotyczą domieszki erbu w ilości $x=0.05$ oraz $x=0.3$ (rys. 4.6), natomiast na rys. 4.4 nie ma przykładu z erbem w ilości $x=0.3$, tylko $x=0.2$ (str. 39). Dlaczego?
4. Dlaczego spektroskopię Ramanowską zastosowano tylko do domieszek Tb oraz Pr (str. 47), a co z innymi składami tlenków na bazie ceru?
5. Jak wykorzystać wyraźne, ale pojedyncze sześciany (struktura kubiczna) czy prostopadłością np. widoczne na zdjęciach z rys. 4.20 a, b, c (str. 59), czy też z rys. 4.28 b, c (str. 65)? Czy traktujemy je jako cel sam w sobie? Jak wygląda możliwość ich zastosowania?

Do najważniejszych osiągnięć Autorki zaliczam:

- bardzo rzetelne zdokumentowanie ogromnej liczby wyników badań doświadczalnych, gdyż w pracy jest aż 76 rysunków, złożonych najczęściej z kilku części, przy czym prawie wszystkie (bo aż 69) zamieszczone są w rozdz. 4, opracowanym na podstawie własnych badań,
- wykonanie badań i przeprowadzenie szczegółowej analizy stabilności chemicznej oraz strukturalnej domieszkowanego CeO_2 w różnych warunkach zewnętrznych, a mianowicie: przy zmianie temperatury, atmosfery gazowej oraz w obecności innych stałych faz,
- określenie produktów reakcji chemicznej pomiędzy domieszkowanym tlenkiem i nośnikiem,
- przeprowadzenie analizy mechanizmów zachodzących reakcji na granicy faz nanokrystaliczny złożony tlenek – podłoże tlenkowe.

Na zakończenie chciałabym wyrazić swoje uznanie dla Doktorantki za to, że po bardzo szczegółowych prezentacjach wyników w poszczególnych podrozdziałach równie szczegółowo je analizowała, co przy tak ogromnej ilości wykonanych doświadczeń wymagało ogromnej rzetelności, ale i determinacji.

Wniosek końcowy

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.): Art.13. Ustęp 1. Wnioskuje zatem dopuszczenie mgr Oksany Mendiuk do publicznej obrony

