

Dr hab. Bartłomiej Andrzejewski, prof. IFM PAN

Poznań, 12 czerwca 2017 r.

Zakład Ferroelektryków

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Oksany Mendiuk pod tytułem:

“Solid-state reactions at the phase boundary nanocrystalline complex oxide-oxide support”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Oksany Mendiuk została wykonana w Oddziale Chemii Nanomateriałów i Katalizy Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Promotorem rozprawy jest Prof. dr hab. Leszek Kępiński.

Zredagowana w języku angielskim rozprawa składa się z czterech zasadniczych rozdziałów: *Wstępu*, w którym przedstawiono cel, motywację a także krótkie streszczenie pracy; *Przeglądu Literatury*, omawiającego dotychczasowy stan wiedzy; *Materiałów i Metod* użytych przy realizacji rozprawy oraz *Wyników i Dyskusji*, gdzie zaprezentowano oryginalne osiągnięcia Doktorantki. Rozdziały te uzupełnione są przez spis ilustracji, tabel, wnioski oraz obszerny wykaz literatury zawierający 177 pozycje. Układ tekstu jest logiczny i merytoryczne uzasadniony, rozprawa została przygotowana starannie a błędy językowe oraz edytorskie nie są zbyt liczne.

Tematyka rozprawy dotyczy metod syntezy i właściwości sześciennych nanocząstek tlenku ceru domieszkowanego lantanowcami $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$ ($RE=Er, Pr, Sm, Gd, Tb$), a także ich reakcji z nośnikami w postaci tlenku krzemu SiO_2 lub tlenku glinu Al_2O_3 . Omawiane w pracy zagadnienia są bardzo aktualne ze względów czysto poznawczych oraz praktycznych zastosowań w katalizatorach trójfunkcyjnych do redukcji emisji CO , NO_x oraz węglowodorów, w ogniwach paliwowych, systemach dopalania lotnych związków organicznych (VOC), reaktorach katalitycznych czy też w procesie produkcji gazowego wodoru. Część wyników przedstawionych w rozprawie została opublikowana w dwóch artykułach, których Doktorantka jest pierwszym autorem, a które ukazały się w prestiżowym czasopiśmie *Ceramics International* **40** (2012) 14833-14843 oraz *ibidem*. **42** (2016) 1998-2012. Doktorantka jest ponadto współautorką trzeciej publikacji w *Low Temperature Physics* **42** (2016) 825-835 dotyczącej właściwości nanokrystalicznych ziaren miedzi.

Motywacja do podjęcia badań stanowiących przedmiot rozprawy, została przedstawiona w pierwszym rozdziale pracy. Jest nią zauważalny znaczny deficyt doniesień poświęconych reakcjom nanocząstek z mieszanego tlenku ceru w kształcie nanokostek osadzonych na różnych nośnikach. Reakcje takie mogą, bowiem całkowicie zmienić morfologię nanocząstek oraz ich właściwości fizyko-chemiczne, prowadząc często do polepszenia aktywności katalitycznej, przewodnictwa jonowego, czy stabilności termicznej nanocząstek. Dlatego też, głównym celem rozprawy było określenie oraz opisanie reakcji ciał stałych pomiędzy nanocząstkami domieszkowanego tlenku ceru $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$ oraz ich nośnikami (Al_2O_3 , SiO_2), a także zidentyfikowanie procesów wpływających na ich termiczną i chemiczną stabilność.

Drugi rozdział, poświęcony jest przeglądowi aktualnego stanu wiedzy i ma charakter wprowadzający. Autorka omawia w nim strukturę i podstawowe właściwości czystego oraz domieszkowanego tlenku ceru. Precyzuje, że wśród możliwych do uzyskania form największe zainteresowanie budzą nanokostki, gdyż wykazują one wysoką zdolność do magazynowania tlenu, ciekawe właściwości magnetyczne, optyczne, dużą aktywność katalityczną, a także silne właściwości przeciwutleniające. Z powyższych względów, wybór do badań mieszanych tlenków ceru w formie nanokostek jest pomysłem bardzo dobrze uzasadnionym.

Ponieważ jednym z celów rozprawy było zbadanie reakcji zachodzących pomiędzy nanocząstkami oraz ich nośnikami, dlatego też Autorka omawia podstawowe procesy chemiczne w fazie stałej, dodając, iż w przypadku cząstek tlenku ceru na nośnikach Al_2O_3 oraz SiO_2 w wysokich temperaturach występują reakcje heterogeniczne, które prowadzą do tworzenia się odpowiednich krzemianów oraz glinianów. Przebieg reakcji pomiędzy tlenkiem ceru a nośnikiem zależy od atmosfery, w której ona zachodzi: w atmosferze utleniającej obserwuje się głównie proces spiekania nanocząstek, natomiast w atmosferze redukującej, już w stosunkowo niskich temperaturach następuje amorfizacja CeO_2 oraz dyfuzja jonów i powstawanie nowych związków. Doktorantka podkreśla, że reakcje takie często prowadzą do uzyskania układów kompozytowych, bardziej stabilnych termicznie i mechanicznie oraz o dużo lepszych właściwościach, co jest bardzo istotne dla większej wydajności i trwałości katalizatorów.

W rozdziale trzecim, poświęconym materiałom i metodom, Doktorantka wyjaśnia, dlaczego za najbardziej odpowiednią do otrzymywania nanocząstek tlenku ceru, uznała metodę hydrotermalną oraz jej modyfikację, jaką jest mikrofalowo wspomagana synteza hydrotermalna. Wybór tej ostatniej metody jest bardzo dobrym pomysłem. Do najważniejszych zalet syntezy mikrofalowej zaliczyć można, bowiem niską temperaturę

reakcji, znikomy gradient w reaktorze, bardzo szybkie ogrzewanie roztworu, krótki czas procesu, a także możliwość otrzymywania nanomateriałów o wyjątkowo ciekawych kształtach. W rozdziale tym, krótko przedstawiono również podstawowe metody charakteryzacji otrzymanych nanomateriałów: proszkową dyfrakcję rentgenowską, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową oraz spektroskopię Ramana. Szkoda, że nie zawiera on dokładnego opisu autoklawu, aparatury mikrofalowej oraz warunków syntezy jak np. moc mikrofal, szybkość grzania czy chłodzenia roztworu, które często decydują o właściwościach, rozmiarach oraz kształtach uzyskiwanych nanocząstek.

Ostatni, czwarty rozdział obejmuje przegląd zsyntezowanych materiałów, wyniki badań eksperymentalnych, a także dyskusję. Doktorantce udało się uzyskać nanomateriały z tlenku ceru o najbardziej korzystnym kształcie regularnych nanokostek. O powodzeniu zadecydowało użycie, jako substratów do syntezy soli Ce(III), gdyż obecność jonów Ce^{3+} zwiększa energię powierzchniową, co promuje orientowany wzrost nanocząstek. Mechanizmy wzrostu nanomateriałów z domieszkowanego tlenku ceru, zależą przy tym od ilości domieszki oraz jej rodzaju. Największe nanokostki tworzą się przy niewielkim domieszkowaniu $x \leq 0.1$ trójwartościowymi jonami Er, Gd i Sm, podczas gdy wpływ jonów Tb i Pr o dwóch możliwych stopniach utlenienia na wzrost nanokryształów jest niewielki. Dla średniego poziomu domieszkowania $x \leq 0.2$ zmniejsza się szerokość rozkładu wielkości nanokostek, pojawiają się również nanocząstki sferyczne. Natomiast dla silnego domieszkowania $x > 0.3$, oprócz pożądanej fazy mieszanych tlenków ceru tworzą się również nanokryształy wodorotlenków lantanowców $RE(OH)_3$. Histogramy rozmiarów zsyntezowanych nanocząstek tlenku ceru wykazują często rozkład dwu-modalny. Niestety, interpretacja histogramów została przeprowadzona przez Doktorantkę tylko jakościowo. Zastosowanie do analizy odpowiednich rozkładów statystycznych np. sumy dwóch funkcji logarytmiczno-normalnych, pozwoliłoby na bardziej precyzyjny opis morfologii uzyskanych nanomateriałów. Podobna uwaga dotyczy także analizy nanocząstek otrzymanych za pomocą syntezy wspomaganej mikrofalowo. W tym przypadku, rozkład wielkości jest również dwu-modalny, charakteryzuje go jednakże znacznie większa dyspersja (z wyjątkiem $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-y}$). Rozmiary uzyskiwanych nanomateriałów, (pomijając $Ce_{1-x}Tb_xO_{2-y}$) są znacznie mniejsze niż w metodzie hydrotermalnej. Natomiast wodorotlenki lantanowców, krystalizujące w bardzo niezwykłych formach nanoprętów $Tb(OH)_3$, igieł $Pr(OH)_3$, czy też „jeźdźców” $(Er,Ce)(OH)_3$, zaczynają się tworzyć przy znacznie niższym poziomie domieszkowania. Bardzo ciekawym, lecz moim zdaniem niedostatecznie wyeksponowanym wynikiem, jest zaobserwowanie przez

Doktorantkę za pomocą spektroskopii Ramana, większej ilości luk tlenowych w mieszanych tlenkach ceru (np. $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-y}$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-y}$), które zostały otrzymane przy użyciu metody mikrofalowej. Wysoka koncentracja luk bardzo korzystnie wpływa, bowiem na aktywność katalityczną, zdolność do przyjmowania oraz oddawania tlenu i inne właściwości tego związku. Wydaje się, że cecha ta jest uniwersalna i synteza mikrofalowa sprzyja występowaniu mieszanej walencyjności oraz luk tlenowych w otrzymywanych za jej pomocą tlenkach [K. Chybczyńska i inni, *Mat. Res. Bull.* **86** (2017) 178]. Niestety, w przypadku niniejszej pracy wnioskowanie utrudniają niekompletne dane, które dla nanomateriałów syntezowanych hydrotermalnie zawierają jedynie widma Ramana tlenków domieszkowanych Tb i Pr wobec kompletu widm dla mieszanych tlenków ceru ($\text{RE}=\text{Tb}, \text{Pr}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{Sm}$) uzyskanych metodą mikrofalową. Szkoda również, że Doktorantka nie wykonała dodatkowych badań metodą rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS). Pewnym usprawiedliwieniem może być ich znaczna trudność, gdyż pod wpływem promieniowania rentgenowskiego oraz wysokiej próżni następuje redukcja jonów ceru Ce^{4+} [E. Paparazzo i inni; *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** (1991) 1416; F. Zhang i inni, *Surf. Sci.* **563** (2004) 74].

Z ilością luk tlenowych związana jest również stabilność nanokostek z tlenków ceru, które ze względu na wysoką energię ścian tożsamyh z płaszczyznami krystalograficznymi (100) z natury są metastabilne. Doktorantka wykazała, iż w atmosferze tlenu morfologia nanokostek nie zmienia się do temperatury 700°C . W wyższych temperaturach zachodzi natomiast ich spiekanie a kształt przypomina ośmiościany ścięte. W redukującej atmosferze wodoru, objawy niestabilności pojawiają się już w temperaturze 500°C , co jest efektem większej zawartości jonów Ce^{3+} oraz luk tlenowych w strukturze. Nanocząstki na nośniku w postaci tlenku krzemu SiO_2 cechują się znacznie wyższą stabilnością niż cząstki swobodne, gdyż nawet w wysokich temperaturach zachowują swój kształt, skład oraz nie ulegają wzajemnemu spiekaniu. Reakcje chemiczne z nośnikiem SiO_2 w atmosferze tlenu występują dopiero powyżej temperatury 1000°C , a w atmosferze wodoru powyżej 850°C . Autorka rozprawy udowodniła, że w atmosferze utleniającej reakcje zachodzą wskutek dyfuzji trójwartościowych jonów lantanowców RE^{3+} w kierunku nośnika. Z kolei w atmosferze redukującej, występuje równoczesna dyfuzja jonów lantanowców RE^{3+} i ceru Ce^{3+} do nośnika oraz jonów krzemu Si w kierunku nanocząstek. Końcowy wynik reakcji zależy od wielkości nanocząstek; bardzo małe nanokostki zmieniają się na mieszane krzemiany lantanowo-cerowe $(\text{RE},\text{Ce})_{4.67}(\text{SiO}_4)_3$, natomiast większe zostają oddzielone od nośnika warstwą tego związku. Nawet w wysokich temperaturach oraz w atmosferze utleniającej, nanokostki nie reagują

z nośnikiem w postaci tlenku glinu Al_2O_3 . Odmienne procesy obserwowane są w atmosferze redukującej gdyż w temperaturze ok. $900\text{ }^\circ\text{C}$ tworzą się tlenki $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ oraz CeAlO_3 , a powyżej $950\text{ }^\circ\text{C}$ mieszany tlenek $(\text{Ce,RE})\text{AlO}_3$. Końcowym produktem jest zawsze mieszany tlenek $(\text{Ce,RE})\text{AlO}_3$ niezależnie od wielkości użytych nanokostek.

Przedstawiona powyżej wszechstronna i wnikliwa analiza oraz interpretacja procesów zachodzących w różnych atmosferach pomiędzy nanocząstkami mieszanych tlenków ceru oraz ich nośnikami zasługuje na uznanie. Jednocześnie potwierdza ona wysokie kompetencje Doktorantki, która „*wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną... w danej dyscyplinie naukowej*”.

Jak już wspominałem, w rozprawie można znaleźć nieścisłości oraz przykłady niezbyt udanych sformułowań czy też błędów redakcyjnych.

- Na końcu zdania na stronie 1 brakuje rzeczownika: „That’s why it’s important to understand the mechanism of such reactions especially for practical.” „Practical” to przymiotnik; powinno być np. “practical reasons”.
- Na stronie 8 błędnie objaśniono notację Krögera-Vinka (występuje $\text{M}_\text{C}^\text{S}$ zamiast $\text{M}_\text{S}^\text{C}$).
- Zdanie na stronie 10 „But not all of the in the same way.”, powinno raczej brzmieć „But not all of them in the same way.”
- Powtórzone zostały wyrazy w zdaniach na stronach 10 “hydrothermal hydrothermal” oraz 17 “of the of the”.
- Na stronie 20 zamiast $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ winno być $\gamma\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.
- Rażący jest zwyczaj zaczynania zadania od numeru cytacji (na przykład na stronie 10 “[55] show that ...,” stronie 19 “[34,91,93,94] showed that...,” stronie 21 “[117,118] observed...,” oraz stronie 107 “[176] showed...”).
- W spisie literatury brakuje cytacji [143]. Doktorantka nie cytuje swoich własnych artykułów, a nazwiska niektórych autorów, w tym współautorów prac, napisane są często z błędami.

Podsumowując, pani mgr Oksana Mendiuk przedstawiła do recenzji interesującą rozprawę doktorską dotyczącą syntezy i właściwości nanocząstek tlenku ceru CeO_2 domieszkowanego lantanowcami ($\text{RE}=\text{Er, Pr, Sm, Gd, Tb}$), oraz ich reakcji z nośnikami w postaci tlenku krzemu SiO_2 i tlenku glinu Al_2O_3 . Do najważniejszych wyników uzyskanych podczas realizacji rozprawy zaliczam; udaną syntezę nanokostek z tlenku ceru $(\text{Ce,RE})\text{O}_2$ domieszkowanego

lantanowcami (RE = Tb, Pr, Er, Gd, Sm), zbadanie i wyjaśnienie ich reakcji z nośnikami w postaci tlenków krzemu SiO_2 i glinu Al_2O_3 oraz wykazanie, iż końcowy produkt tych reakcji zależy od rozmiaru nanocząstek. Bardzo ciekawym rezultatem jest stwierdzenie podwyższonej zawartości luk tlenowych w nanokostkach syntezowanych metodą mikrofalową, gdyż w ten sposób można uzyskać materiały o lepszej aktywności katalitycznej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska pani magister Oksany Mendiuk zatytułowana: “Solid-state reactions at the phase boundary nanocrystalline complex oxide-oxide support” spełnia wymagania stawiane przez art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” oraz przez Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 października 2015 r. „w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora” i wnoszę o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Bartłomiej Andriejewski