

Prof. dr hab. Wojciech Gac  
Instytut Nauk Chemicznych  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej  
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3  
20-031 Lublin

Lublin, dn. 31.01.2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Piotra Woźniaka  
z tytułem „The role of the architecture of  $Ce_{1-x}REExO_{2-x/2}$  and  $Au/Ce_{1-x}REExO_{2-x/2}$   
(REE- rare-earth element) hierarchical materials in catalytic oxidation  
of C, CO and  $C_3H_8$ ”**

Rozprawa doktorska Pana mgr. Piotra Woźniaka z tytułem „The role of the architecture of  $Ce_{1-x}REExO_{2-x/2}$  and  $Au/Ce_{1-x}REExO_{2-x/2}$  (REE- rare-earth element) hierarchical materials in catalytic oxidation of C, CO and  $C_3H_8$ ” została wykonana pod opieką Pani dr hab. Małgorzaty Małeckiej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu.

**Tematyka rozprawy doktorskiej** dobrze koresponduje z aktualnymi wyzwaniami współczesnej nauki i techniki dotyczącymi opracowania nowych nanomateriałów funkcjonalnych wykorzystywanych w procesach umożliwiających poprawę jakości środowiska naturalnego, zmniejszenie emisji szkodliwych substancji, takich jak tlenek węgla, węglowodory, cząstki stałe. W rozprawie bardzo silnie zaznaczono aspekt poznawczy związany z syntezą nowych materiałów, korelacją pomiędzy ich właściwościami strukturalnymi, powierzchniowymi, utleniająco-redukującymi i katalitycznymi. Do podstawowych celów badawczych jakie wyznaczył doktorant w swojej rozprawie było: (i) opracowanie metody syntezy nośników katalitycznych typu  $Ce_{1-x}(REE)_xO$  (REE- pierwiastek ziem rzadkich) o budowie hierarchicznej, (ii) opracowanie metody dekorowania nośników hierarchicznych nanocząstkami złota o pożądanej wielkości, (iii) zbadanie właściwości fizykochemicznych i katalitycznych układów cerowo-złotowych o budowie hierarchicznej i określenie roli architektury materiałów w wydajności katalitycznej.

**Strona formalna rozprawy.** Zgodnie z wymaganiami określonymi w artykule 187 pkt 1 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668, z późn. zm.) rozprawa doktorska powinna prezentować ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Dodatkowo w punktach 3 i 4 Art. 187 powyższej ustawy wskazano, iż rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, w tym zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych. Do rozprawy doktorskiej dołącza się streszczenie w języku angielskim, a do rozprawy doktorskiej przygotowanej w języku obcym również streszczenie w języku polskim.

Zasadniczym elementem rozprawy doktorskiej Pana mgr. Piotra Woźniaka jest zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie 6 artykułów naukowych. Są one pracami wieloautorskimi. Należy jednak podkreślić, iż do rozprawy dołączono stosowne deklaracje współautorów o ich udziale w przygotowaniu poszczególnych artykułów. Wynika z nich, iż Pan mgr Piotr Woźniak w znacznym stopniu przyczynił się do przygotowania załączonych artykułów, brał udział w planowaniu badań, prowadził część badań eksperymentalnych, analizował i opracowywał uzyskane wyniki badań, przygotowywał szkic i wersje końcowe artykułów. W przypadku 3 artykułów (oznaczonych w komentarzu symbolami D1, D2 i D5) doktorant jest autorem korespondencyjnym. W jednym z pozostałych artykułów doktorant wymieniany jest jako pierwszy autor (D6). W ostatnich latach w coraz większym zakresie wydawnictwa wprowadzają konieczność składania deklaracji opisującej charakter udziału poszczególnych współautorów w przygotowaniu publikacji („*CRedit authorship contribution statement*”). Deklaracje takie zostały zamieszczone w dwóch artykułach (D3, D5). Wynika z nich, iż Pan Piotr Woźniak opracował koncepcję badań, metodologię, prowadził badania, analizował uzyskane wyniki, przygotowywał manuskrypt w wersji wstępnej oraz końcowej, brał udział w pozyskaniu środków finansowych i kierowaniu projektem.

Rozprawa doktorska Pana mgr. Piotra Woźniaka przygotowana została w języku angielskim. Rozprawę poprzedza komentarz do opublikowanych prac liczący 47 stron. Zgodnie z wymaganiami ustawy na jego wstępie zamieszczono streszczenia zarówno w języku angielskim, jak i polskim. W kolejnych częściach komentarza zawarto zwięzłe wprowadzenie do tematyki prowadzonych badań, zamieszczono listę artykułów naukowych stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, a także zwięzłe podsumowanie uzyskanych wyników. Komentarz kończą wnioski oraz spis do literatury przedmiotu.

## **Wartość merytoryczna rozprawy**

Podstawę rozprawy doktorskiej stanowi zbiór 6 artykułów naukowych, które zostały opublikowane w międzynarodowych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu. Warto dodać, iż zazwyczaj artykuły w tych czasopismach przed ich opublikowaniem są recenzowane przez kilku niezależnych recenzentów. Weryfikują oni zarówno stronę formalną, jak i wartość merytoryczną pracy. Zamieszczone artykuły naukowe, jak również dołączone do nich komentarz wskazują na wysoką wiedzę teoretyczną doktoranta w obszarze katalizy oraz umiejętności praktyczne związane z planowaniem i realizacją badań naukowych. Analizując działalność naukową doktoranta można odnaleźć dwa wyraźnie zarysowane kierunki prowadzonych przez niego badań. Pierwszy z nich akcentowany w pracach D1-D3 obejmował syntezę i badania właściwości strukturalnych, powierzchniowych i katalitycznych tlenków ceru o unikatowej gwiazdziej i rurkowej morfologii, domieszkowanych wybranymi metalami ziem rzadkich. Drugi obszar badań, będący bezpośrednią konsekwencją wcześniej prowadzonych prac (artykuły D4-D6), związany był z syntezą i analizą właściwości katalizatorów zawierających nanocząstki złota osadzone na tlenkach ceru o specyficznych właściwościach strukturalnych i powierzchniowych.

W pierwszej kolejności chciałbym skupić się na komentarzu do artykułów naukowych przygotowanym przez doktoranta. W rozdziale „3. *Theoretical background*” doktorant przeprowadził zwięzłą charakterystykę tlenków ceru, ich właściwości fizykochemiczne i zastosowanie. Do bardzo ważnych cech zaliczył ich wielopoziomą budowę hierarchiczną, odnoszącą się do przestrzennego rozmieszczenia zarówno jednostek strukturalnych, jak również centrów aktywnych – odpowiednich jonów, atomów i ich większych skupisk, a także systemu porów. Według doktoranta czynniki te mogą wpływać na aktywność katalityczną tlenku ceru w reakcjach utleniania CO, węglowodorów i cząstek sadzy. Doktorant modyfikował właściwości katalizatorów poprzez zmianę sposobu aglomeracji nanocząstek CeO<sub>2</sub>, zmianę ich składu chemicznego, w tym wprowadzanie metali ziem rzadkich, jak również osadzanie nanocząstek złota przy zastosowaniu różnych metod syntezy. Doktorant wskazał, iż tlenek ceru ze względu na unikatowe właściwości utleniająco-redukujące ma bardzo szerokie zastosowanie, m.in. jako katalizator utleniania lotnych związków organicznych, konwersji tlenku węgla z parą wodną i trójdrogowy katalizator w przemyśle samochodowym. Szkoda, że w tym miejscu tematy te nie zostały dokładniej omówione. Moje pytanie dotyczy składu chemicznego katalizatorów utleniania lotnych związków organicznych oraz katalizatorów samochodowych.

W części komentarza „4. *Experimental techniques*” doktorant bardzo zwięźle omówił metody syntezy katalizatorów, odsyłając czytelnika do poszczególnych artykułów. W podobny sposób zaprezentował najważniejsze metody badań katalizatorów. W podrozdziale „4.3. *Catalytic tests*” doktorant omówił ideę pomiarów katalitycznych, wskazując iż szczegóły zostały opisane w poszczególnych publikacjach. Drobną uwagą jaka mi się nasunęła w tym miejscu dotyczy braku precyzyjnego opisu sposobu wyznaczania konwersji substratów. Na przykład, w artykułach naukowych D2 i D5 określono, iż konwersję propanu wyznaczano na podstawie zmian wielkości pików chromatograficznych. Chociaż w istocie do określania zmian stężenia propanu w strumieniu zasilającym i wylotowym stosowano chromatografię gazową, to jednak definicja konwersji powinna raczej bezpośrednio odnosić się do zmian parametrów tych strumieni. Z kolei efektywność działania katalizatorów stosowanych w procesie katalitycznego spalania sadzy porównywano jedynie poprzez zamiany bezwzględnej masy próbek. Ponadto warto zwrócić uwagę, iż chociaż stosowana metoda ma wiele zalet, może jednak wprowadzać pewne uogólnienia związane na przykład z brakiem analizy składu produktów reakcji. Są to jednak drobne zastrzeżenia, które nie podważają całości dokonań doktoranta.

Doktorant w trakcie realizacji swojej pracy doktorskiej uzyskał wiele niezwykle interesujących wyników badań. W komentarzu zawarł jedynie najważniejsze z nich. Podzielił je na części odnoszące się do poszczególnych celów swoich badań. W pracach D1 i D2 zaprezentowana została nowatorska metoda syntezy tlenków ceru o strukturze gwiaździstej, wynikającej ze specyficznego połączenia niewielkich jednostek strukturalnych nanocząstek  $CeO_2$ , dodatkowo modyfikowanych metalami ziem rzadkich. Natomiast w pracy D3 omówiona została nowa metoda syntezy nanocząstek tlenku ceru o morfologii rurek, który był modyfikowany iterbem. Właściwości fizykochemiczne i katalityczne uzyskanych materiałów zostały szeroko zbadane przy zastosowaniu różnych metod eksperymentalnych. Na szczególną uwagę zasługują interesujące wyniki badań mikroskopowych. Duży walor poznawczy wnoszą przeprowadzone w sposób systematyczny badania wpływu obecności poszczególnych metali ziem rzadkich na właściwości strukturalne, powierzchniowe i utleniająco-redukujące uzyskanych materiałów. Warto zwrócić uwagę, iż problem obecności defektów sieci krystalicznej  $CeO_2$ , w tym związanych z obecnością lantanowców ma bardzo szerokie znaczenie, nie tylko w odniesieniu do aktywności katalizatorów utleniania tlenku węgla, węglowodorów i sadzy, ale także pracy katalizatorów stosowanych w innych procesach chemicznych, jak również materiałów wykorzystywanych w wielu innych dziedzinach, np. do budowy membran czy elektrod. Z kolei wyniki badań zmian właściwości materiałów pod wpływem wygrzewania w różnych temperaturach omawiane w tych pracach mogą

w przyszłości przynieść ciekawe rozwiązania aplikacyjne. Doktorant wykazał, że opracowane materiały cechowały się bardzo wysoką aktywnością w reakcjach utleniania tlenku węgla, propanu i sadzy. Pan mgr Piotr Woźniak podjął się także próby wyjaśnienia przyczyn aglomeracji nanocząstek  $\text{CeO}_2$  w formę mikroskopowych struktur gwiazdzystych oraz nanorurek. Sądzę, że dalsze prace w tym kierunku będą mogły lepiej wyjaśnić opisywane zjawiska oraz przyczynić się do uzyskania nowych materiałów. Moje pytanie dotyczy możliwych przyczyn tworzenia tlenku ceru o strukturze gwiazdzistej, wydaje mi się iż ten problem nie został mocno zaakcentowany w samym komentarzu.

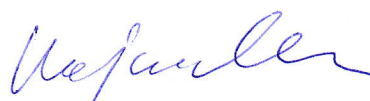
Kolejne etapy badań prowadzonych przez doktoranta w ramach rozprawy doktorskiej dotyczyły opracowania metod syntezy, a następnie analizy właściwości fizykochemicznych i katalitycznych tlenków ceru o zróżnicowanej morfologii z osadzonymi nanocząstkami złota. Przed ich realizacją doktorant przeprowadził systematyczne badania wpływu warunków syntezy, m.in. wpływu stężenia kwasu chlorozłotowego ( $\text{HAuCl}_4$ ) stosowanego podczas otrzymywania katalizatorów oraz wielkości powierzchni właściwej tlenków ceru zawierających regularne cząstki o zadanej wielkości, na sposób formowania się nanocząstek złota, ich wielkość i przestrzenne rozmieszczenie. Chociaż doktorant skupił swoją uwagę na układach typu  $\text{Au-CeO}_2$ , sądzę, że uzyskane wyniki badań będą pomocne przy analizie zjawisk zachodzących z udziałem nanocząstek innych metali i nośników.

Bardzo wysoko oceniam prace D5 i D6. Prezentują one dobrze zaprojektowane i konsekwentnie przeprowadzone badania wpływu wybranych lantanowców na właściwości fizykochemiczne i katalityczne katalizatorów zawierających nanocząstki złota osadzone na tlenkach ceru o zróżnicowanej, specyficznej morfologii w reakcjach utleniania CO, propanu i sadzy. Pośród interesujących wyników badań można wymienić określenie wpływu morfologii tlenku ceru na wielkość tworzących się podczas syntezy nanocząstek złota, opracowanie nowych katalizatorów typu  $\text{Au/Ce}_{1-x}\text{REE}_x\text{O}_{2-x/2}$  (REE – pierwiastek należący do grupy metali ziem rzadkich) o strukturze hierarchicznej, cechujących się wysoką aktywnością w reakcjach utleniania CO, propanu i sadzy oraz analiza ich właściwości fizykochemicznych przed oraz po reakcji katalitycznej. Doktorant zaprezentował także interesującą metodę wyznaczania liczby centrów aktywnych do określania aktywności katalizatorów wykorzystując do tego celu mikroskopię elektronową. Opierała się ona na założeniu udziału w reakcji katalitycznej jedynie tych miejsc, które ulokowane są w bezpośrednim sąsiedztwie metalu z nośnikiem. Jest to ciekawa koncepcja odnosząca się do natury centrów aktywnych i warto nad nią podjąć dalszą dyskusję.

Zaprezentowana w artykułach naukowych D1-D6 szczegółowa dyskusja uzyskanych wyników badań w odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy dobrze świadczy o wysokim stopniu przygotowaniu doktoranta do samodzielnej pracy naukowej. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż Pan mgr Piotr Woźniak, zgodnie z wykazem zamieszczonym w autoreferacie jest współautorem łącznie 8 artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie o wysokim współczynniku wpływu. Brał udział w przygotowaniu 5 prezentacji konferencyjnych. Na duże wyróżnienie zasługuje udział doktoranta w realizacji badań w ramach programu ESTEEM3 – Enabling Science and Technology through European Electron Microscopy, udział w projektach badawczych finansowanych ze źródeł zewnętrznych - Undergraduate Research Opportunities Program oraz SONATA, a także zdobycie 4 stypendiów, m.in. International Students Exchange Programme (ISEP), Chemistry, Virginia Commonwealth University, Richmond VA, 2017 oraz POWR.03.02.00-00-I030/17.00 “Multidyscyplinarne studia doktoranckie – nanotechnologia w biomedycynie”.

Reasumując pragnę stwierdzić, iż otrzymana do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Piotra Woźniaka spełnia wymogi zawarte w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668, z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. Piotra Woźniaka do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr. Piotra Woźniaka zatytułowanej „The role of the architecture of  $Ce_{1-x}REExO_{2-x/2}$  and  $Au/Ce_{1-x}REExO_{2-x/2}$  (REE- rare-earth element) hierarchical materials in catalytic oxidation of C, CO and  $C_3H_8$ ”. Uzyskane przez doktoranta wyniki badań mają wysoką wartość naukową. Podstawą rozprawy doktorskiej jest zbiór 6 artykułów naukowych opublikowanych w renomowanych czasopiśmie o obiegu międzynarodowym. Doktorant wniósł duży wkład w poznanie metod syntezy hierarchicznych katalizatorów na osnowie tlenku ceru, wpływu metali ziem rzadkich oraz złota na ich właściwości strukturalne, powierzchniowe, utleniająco-redukujące oraz katalityczne w reakcji utleniania tlenku węgla, propanu i sadzy. Uzyskane wyniki mogą również posłużyć do opracowania nowych katalizatorów oraz nanomateriałów funkcjonalnych wykorzystywanych w działaniach na rzecz poprawy jakości środowiska naturalnego.



prof. dr hab. Wojciech Gac