

Prof. dr hab. Andrzej Kotarba
Zespół Chemii Powierzchni i Materiałów
kotarba@chemia.uj.edu.pl
tel. 12 686 25 09

Kraków, 02.03.2023



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr. Piotra Woźniaka**

p.t.: „*The role of the architecture of $Ce_{1-x}REE_xO_{2-x/2}$ and $Au/Ce_{1-x}REE_xO_{2-x/2}$ (REE - rare-earth element) hierarchical materials in catalytic oxidation of C, CO and C_3H_8* ”

w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych

im. Włodzimierza Trzebiatowskiego

Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

promotor pracy: **dr hab. inż. Małgorzata Małecka**

Wydział Chemii

Tematyka i cel pracy

Jednym z najintensywniej badanych materiałów w katalizie reakcji utleniania jest tlenek ceru(IV). Zainteresowanie to wynika z dużej mobilności strukturalnych jonów tlenu i możliwości zaangażowania ich w reakcje katalityczne. W konsekwencji tlenek ceru jest badany w kontekście zastosowań jako faza aktywna, nośnik katalityczny, czy też składnik bardziej złożonych katalitycznych układów kompozytowych. Polepszanie właściwości katalitycznych tlenku ceru uzyskuje się poprzez dotacje strukturalne (głównie w podsięci kationowej), dekorowanie powierzchni (najczęściej nanocząstkami), zwiększanie powierzchni aktywnej (na drodze optymalizacji metod i parametrów syntezy). Prace naukowe, których obiektem badań jest CeO_2 poświęcone są zarówno zagadnieniom podstawowym, jak i czysto praktycznym. W literaturze znajdują się artykuły o charakterze czysto teoretycznym (modelowanie molekularne), jak i typowo aplikacyjne (testy katalityczne na układach monolitycznych w przepływie gazów spalinowych).

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Jak dotąd największe sukcesy zostały osiągnięte w obszarze katalizy środowiskowej, do usuwania szkodliwych zanieczyszczeń poprzez ich utlenienie. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Piotra Woźniaka nawiązuje do tych aktualnych nurtów badawczych. Poświęcona jest bowiem opracowaniu nowych metod preparatyki, funkcjonalizacji, charakterystyki powierzchni tlenku ceru, zbadania jego właściwości i eksploracji nowych potencjalnych aplikacji.

Opis ogólny pracy

Praca została napisana w języku angielskim i została zredagowana w formie przewodnika (zawierającego dziesięć rozdziałów) i monotematycznego ciągu publikacji (sześć pozycji). Przewodnik obejmuje sformułowanie celów i zakresu pracy (*1. Scope and research goals*), listę publikacji, które stanowią podstawę rozprawy (*2. List of publications with graphical abstracts*), wprowadzenie literaturowe (które niezbyt fortunnie zatytułowano *3. Theoretical backgroud*), spis technik eksperymentalnych zastosowanych w przeprowadzonych w pracy badaniach (*4. Experimental techniques*), omówienie wyników (*5. Results*), po czym następuje podsumowanie najważniejszych rezultatów w formie wypunktowanych wniosków (*6. Conclusions*). Przewodnik zawiera spis referencji (*7. Literature*) oraz dodatkowe nieopublikowane jeszcze materiały (*8. Additional materials*), a zakończony jest spisem osiągnięć naukowych Autora (*9. Academic achievements*). W rozdziale 10 zamieszczono reprints wszystkich sześciu publikacji wchodzących w zakres recenzowanej rozprawy (*10. Appendix 1*).

Ogólnie praca zawiera solidny, dobrze udokumentowany (głównie w publikacjach) materiał badawczy zarówno od strony metodologicznej, jak i uzyskanych wyników. W mojej opinii uzyskane wyniki mają wysoki poziom naukowy. Natomiast muszę napisać, że sama analiza materiału zawartego w pracy nie jest zadaniem łatwym. Na przykład w rozdziale 4. przewodnika opis syntezy wszystkich badanych w pracy preparatów został zawarty w pięciu zdaniach. Co prawda Autor odsyła po każdym zdaniu do odpowiednich

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



publikacji, ale takie „skakanie” bardzo utrudnia uchwycenie całokształtu zastosowanych metod preparatyki. Podobnie rzecz się ma z opisem metod charakterystyki, gdzie każdej metodzie poświęcono 1 – 4 zdania. A recenzent bardzo chciałby się dowiedzieć bezpośrednio z opisu w jakim stopniu Autor opanował warsztat eksperymentalny, metodologiczny czy teoretyczny.

Uwagi szczegółowe

Literaturowa część pracy, choć bardzo zwarta, zawiera najistotniejsze elementy potrzebne do osadzenia pracy w literaturze przedmiotu i do zrozumienia kontekstu przeprowadzonych badań. Jasno zostały określone główne cele rozprawy, choć w osi logicznej i klasycznym ujęciu powinny pojawić się po wstępie literaturowym (przecież z niego bezpośrednio powinny wynikać). W części opisującej wyniki brakło mi syntetycznego (graficznego) ujęcia strategii badawczej zastosowanej w pracy, porównawczych diagramów czy tabeli wyników z różnych prac, takich jak np. Tabela 1. (*nota bene* w tekście przewodnika znajdują się dwie Tabele 1 na str. 14 i 21). Bardzo przydałby się również spis wszystkich badanych preparatów wraz z symbolami. Takie zestawienie zilustrowałoby zakres przeprowadzonych prac syntetycznych, a jest się czym pochwalić, bo był on bardzo szeroki. Tytuły rozdziałów też mogłyby być bardziej dopracowane i informatywne. Nie zawsze odpowiadają one zawartym treściom np. *Theoretical background* nie zawiera opisu żadnych teorii, natomiast zawiera skrócony przegląd literaturowy, a rozdziały 4.1 i 5.1.1 mają ten sam tytuł: *Synthesis*. Brakło mi też wyjaśnienia na czym polega rozróżnienie pomiędzy *Hierarchical systems* (rodz. 5.2.2) i *Hierarchical catalysts* (rodz. 5.3.).

Przewodnik (autoreferat) jest napisany dobrym i zrozumiałym językiem angielskim. Może w kilku miejscach dobór słów nie jest najwłaściwszy np. powtarzające się słowo *knowledgeable* w różnych kontekstach (*knowledgeable strategy, knowledgeable control, knowledgeable decoration, knowledgeable design, itp.*), moim zdaniem nie jest adekwatnie dobrane i nie zawsze rozumiałem co Autor miał na myśli. Analizując tę część stwierdzam, że w mojej opinii przewodnik, zawierający głównie wyniki badań

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



mikroskopowych z niewielką dozą wyników aktywności katalitycznej, nie oddaje w pełni zakresu przeprowadzonych badań w ramach pracy doktorskiej. Nadmienając ten fakt w recenzji moim zamiarem nie jest deprecjonowanie przedstawionej dysertacji a jedynie poproszenie Autora by w przyszłości bardziej zadbał o komfort czytelnika.

Podstawą pracy doktorskiej jest cykl sześciu artykułów opublikowanych w dobrych i bardzo dobrych czasopismach anglojęzycznych (3x *CrystEngComm*, *Mater. Res. Bull.*, *ChemistrySelect*, *Catal. Sci. Technol.*). Wszystkie czasopisma znajdują się na liście *Journal Citation Report*. Mgr Piotr Woźniak jest pierwszym autorem w czterech publikacjach. Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) publikacji z cyklu doktorskiego wynosi ponad 25, co daje przyzwoity średni IF na publikację > 4. Taki dorobek naukowy należy uznać za znaczący na etapie przygotowania pracy doktorskiej.

Warsztat eksperymentalny do charakterystyki składu chemicznego, struktury, morfologii, porowatości, właściwości powierzchni czy reaktywności obejmuje ponad 20 metod badawczych (m.in. dyfrakcyjnych, spektroskopowych, mikroskopowych, sorpcyjnych, testów katalitycznych). Niektóre z zastosowanych technik np. ET, EELS czy NAP-XPS dopiero wchodzi do użycia w obszarze katalizy heterogenicznej. Jak wspomniałem powyżej, rozdział poświęcony technikom eksperymentalnym nie bardzo przypadł mi do gustu, ale muszę przyznać, że przy każdej metodzie Autor napisał po co ją stosował. Zgromadzony materiał eksperymentalny, jak na pracę doktorską, jest obszerny i zawiera wiele ciekawych wyników. Na przykład chcąc zbadać wpływ domieszkowania CeO₂ jonami metali ziem rzadkich Autor sprawdził modyfikację dla wszystkich 17. pierwiastków. Nic więc dziwnego, że otrzymane korelacje są dobrze udokumentowane. Systematyczne badania dotyczą również poziomu dotacji, dobierania warunków syntezy czy dyspersji nanocząstek złota. Interpretacja wyników jest na dobrym poziomie naukowym. Zdjęcia mikroskopowe uzupełniane są histogramami rozkładu



wielkości nanocząstek, dla testów katalitycznych wyliczane parametry kinetyczne.

Do najważniejszych wyników i osiągnięć pracy zaliczam:

1. Opracowanie i przetestowanie protokołów eksperymentalnych syntezy hierarchicznych katalizatorów na osnowie tlenku ceru i systematyczne zbadanie wpływ domieszkowania jonami metali rzadkich na cechy morfologiczne otrzymywanych układów.
2. Wykazanie wpływu hierarchicznej struktury na aktywność katalityczną i udokumentowanie jej w reakcjach katalitycznego utleniania tlenku węgla, propanu i sadzy.
3. Określenie okien stabilności termicznej badanych katalizatorów co bezpośrednio określa ich zakresy stosowalności.
4. Zaproponowanie metody wyznaczania TOF, w której liczba centrów aktywnych szacowana jest na podstawie granicy faz nanocząstka Au/tlenek ceru.
5. Eksperymentalne ustalenie korelacji skład-morfologia-reaktywność i wykazanie korzystnego wpływu struktury hierarchicznej katalizatorów utleniania zbudowanych z tlenku ceru(IV) i nanocząstek Au.

Wydział Chemii

Problemy badawcze, które nasunęły mi się w trakcie lektury pracy i które chciałbym przedyskutować z Autorem w trakcie obrony:

1. Czy Autor rozważył możliwość dopasowania strukturalnego wybranych płaszczyzn krystalograficznych dla sieci złota i tlenku ceru? Czy wprowadzając domieszki do podsieci kationowej CeO_2 moglibyśmy uzyskać takie dopasowanie? Czy mogłoby to skutkować lepszą stabilnością, a przez to i dyspersją, osadzanych na powierzchni nanocząstek?
2. Jak wprowadzanie domieszek do tlenku ceru(IV) wpływa na ekspozycję jego płaszczyzn krystalograficznych?

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



3. Czy obok stabilności termicznej można coś powiedzieć o stabilności chemicznej, rozumianej jako odporność na obecne w gazach spalinowych typowe zanieczyszczenia?
4. Czy na podstawie zgromadzonego materiału doświadczalnego można wnioskować o wpływie defektów powierzchniowych o niskiej liczbie koordynacyjnej (krawędzie, naroża) na aktywność katalityczną krystalitów złota?
5. Czy na podstawie zgromadzonego materiału badawczego Autor może zaproponować eksperymenty, które jednoznacznie pokazałyby ścieżki mechanistyczne badanych reakcji katalitycznych np. wykorzystując znakowanie izotopowe?

Podsumowanie i wniosek końcowy

Zrealizowane w ramach pracy badania są na dobrym poziomie naukowym a przedstawione uwagi dyskusyjne oraz zauważone niedociągnięcia nie mają istotnego wpływu na moją całościową, pozytywną ocenę przedłożonej rozprawy. Stwierdzam, że zawarte w rozprawie wyniki poszerzającą dotychczasową wiedzę w zakresie preparatyki, charakterystyki, projektowania oraz optymalizacji składów i morfologii katalizatorów na osnowie tlenku ceru stosowanych w reakcjach utleniania. Otrzymane wyniki są spójne, a ich interpretacja i dyskusja stoi na dobrym poziomie naukowym. Podkreślić należy, że Doktorant jest współautorem sześciu artykułów opublikowanych w czasopismach dedykowanych badaniom nad preparatyką, inżynierią struktur krystalicznych, jak i poświęconych zagadnieniom czysto katalitycznym. W mojej opinii fakt ten wyraźnie wskazuje na jakość otrzymywanych przez Autora wyników oraz umiejętności i kompetencje badawcze.

Podsumowując, mgr Piotr Woźniak przedstawił rozprawę doktorską, zawierającą wyniki badań z wyraźnie zaznaczonymi elementami nowości naukowej. W mojej opinii przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania formalne i zwyczajowe, stawiane pracom doktorskim przez

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnoszę zatem do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

Jednocześnie biorąc pod uwagę szeroki zakres prac badawczych, wysoki poziom naukowy otrzymanych wyników, udokumentowany serią opublikowanych prac w prestiżowych czasopismach, wnoszę również o wyróżnienie rozprawy doktorskiej magistra Piotra Woźniaka.

Wydział Chemii

A. Kotarba

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl