

**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im.
Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk
Oddział Chemii Nanomateriałów i Katalizy**

**Autoreferat Rozprawy Habilitacyjnej
„Stan chemiczny katalizatorów opartych na tlenku ceru w
warunkach in-situ”**

Dr. Oleksii Bezkrovnyi

Wrocław 2026



(I) Imię i Nazwisko: Oleksii Bezkrivnyi

(II) Wykształcenie:

2005–2010 – Uniwersytet Narodowy im. Karazina w Charkowie

(www.univer.kharkov.ua), Charków, Ukraina; Wydział Chemiczny

2009 – Licencjat z chemii fizycznej, Uniwersytet Narodowy im. Karazina w Charkowie, Charków, Ukraina

2010 – Magisterium z chemii fizycznej, Uniwersytet Narodowy im. Karazina w Charkowie, Charków, Ukraina

2011–2014 – Studia doktoranckie w Instytucie Monokryształów Narodowej Akademii Nauk Ukrainy, Charków, Ukraina.

2015–2020 – Studia doktoranckie w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Tytuł rozprawy doktorskiej „Nanocząstki złota osadzone na powierzchni krystalitów $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-y}$ o zdefiniowanej morfologii jako aktywne i stabilne katalizatory reakcji utleniania CO”

(II) Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

2010–2015 – Inżynier w Instytucie Monokryształów Narodowej Akademii Nauk Ukrainy, Charków, Ukraina

2020–2021 – inżynier w Oddziale Chemii i Katalizy Nanomateriałów Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk

2021 - - adiunkt w Oddziale Chemii i Katalizy Nanomateriałów Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk

IV) Omówienie osiągnięć naukowych:

(i) Główne wyniki w ramach rozprawy habilitacyjnej:

Lista skrótów:

GHG – z angielskiego Green House Gases
VOC – z angielskiego Volatile Organic Compounds
MSR – z angielskiego Methane Steam Reforming
UHV-XPS – z angielskiego Ultra High Vacuum X-Ray Photoelectron Spectroscopy
NAP-XPS – z angielskiego Near Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy
SRPES – z angielskiego Synchrotron Radiation X-Ray Photoelectron Spectroscopy
DRIFTS – z angielskiego Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DFT – z angielskiego Density Functional Theory
STM – z angielskiego Scanning Tunneling Microscopy
STEM – z angielskiego Scanning transmission electron microscopy
STEM-EDS – z angielskiego Scanning Transmissin Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectrometry
HAADF-STEM – z angielskiego High Angulad Dark Field Scanning Transmissin Electron Microscopy.
CO₂-TPD – z angielskiego Carbon Dioxide Temperature-Programmed Desorption
XRD – z angielskiego X-Ray diffraction
H₂-TPR – z angielskiego Hydrogen Temperature-Programmed Reduction
LIR – z angielskiego Luminescent Intensity Ratio
CERIC – z angielskiego Central European Research Infrastructure Consortium
BWZ PAN - Biuro Współpracy z Zagranicą Polskiej Akademii Nauk

Prace wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej:

- [H1] **Bezkravnyi, O.**; Bruix, A.; Blaumeiser, D.; Piliai, L.; Schötz, S.; Bauer, T.; Khalakhan, I.; Skala, T.; Matvija, P.; Kraszkiewicz, P.; Pawlyta, M.; Vorokhta, M.; Matolínová, I.; Libuda, J.; Neyman, K. M.; Kępiński, L. Metal–Support Interaction and Charge Distribution in Ceria-Supported Au Particles Exposed to CO. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (17), 7916–7936.
- [H2] Piliai, L.; Matvija, P.; Dinhová, T. N.; Khalakhan, I.; Skála, T.; Doležal, Z.; **Bezkravnyi, O.**; Kepinski, L.; Vorokhta, M.; Matolínová, I. In Situ Spectroscopy and Microscopy Insights into the CO Oxidation Mechanism on Au/CeO₂(111). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (50), 56280–56289.
- [H3] **Bezkravnyi, O.**; Vorokhta, M.; Pawlyta, M.; Ptak, M.; Piliai, L.; Xie, X.; Dinhová, T. N.; Khalakhan, I.; Matolínová, I.; Kepinski, L. In Situ Observation of Highly Oxidized Ru Species in Ru/CeO₂ Catalyst under Propane Oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10* (31), 16675–16684.
- [H4] **Bezkravnyi, O.**; Kraszkiewicz, P.; Vorokhta, M. In Situ Study of the Effect of the Exposed Surface of Ceria (100 vs 111) on the Highly Oxidized Species Formation on Ru/Ceria Catalysts. *Acta Phys. Pol. A* **2024**, *145* (6), 310-314.
- [H5] Dinhová, T. N.; **Bezkravnyi, O.**; Piliai, L.; Khalakhan, I.; Chakraborty, S.; Ptak, M.; Kraszkiewicz, P.; Vaidulych, M.; Mazur, M.; Vajda, Š.; Kepinski, L.; Vorokhta, M.; Matolínová, I. Unraveling the Effects of Reducing and Oxidizing Pretreatments and Humidity on the Surface Chemistry of the Ru/CeO₂ Catalyst during Propane Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2025**, *129* (3), 1746–1757.
- [H6] **Bezkravnyi, O.**; Divins, N. J.; Serrano, I.; Garcia, X.; Kraszkiewicz, P.; Ptak, M.; Pawlyta, M.; Kepinski, L.; Llorca, J. Anticoking Effect of Eu³⁺ Doping of the Ru/Ceria Catalyst in the MSR Reaction for Hydrogen Generation. *J. Phys. Chem. C* **2025**, *129* (41), 18513–18518
- [H7] **Bezkravnyi, O.**; Szymczak, M.; Marciniak, Ł.; Kraszkiewicz, P.; Boiko, V.; Vorokhta, M.; Matolinova, I.; Kepinski, L. Eu³⁺ Species as a Luminescent Probe for Fast Monitoring of the Chemical State of Ceria Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128* (25), 10465–10473.
- [H8] **Bezkravnyi, O.** Comprehensive H₂-TPR Study of the Lanthanide Oxides Reducibility. *J. Cluster Sci.* **2025**, *36*, 1-13.



- [H9] **Bezkravnyi, O.**; Kraszkiewicz, P.; Vorochta, M. The Effect of H₂ Pressure on the Reduction of CeO₂ Nanocrystals. *Low Temp. Phys.* **2025**, *51* (12), 1504–1509.
- [H10] **Bezkravnyi, O.**; Szymczak, M.; Marciniak, Ł.; Seminko, V.; Kraszkiewicz, P.; Małecka, M.; Pawlyta, M.; Vorochta, M.; Matolinova, I. Advances and Limitations of the Eu³⁺ Luminescent Probe for Monitoring Ce⁴⁺/Ce³⁺ Transitions in Ceria. *J. Phys. Chem. C* **2025**, *129* (3), 1724–1732.

Wstęp

Jakość powietrza wzbudza obecnie poważne obawy społeczeństwa z powodu rosnących poziomów różnych zanieczyszczeń. Niektóre z nich, jak CO oraz VOCs, mogą być niezwykle niebezpieczne dla ludzi, powodując różne problemy zdrowotne.¹⁻³ Inne, takie jak CO₂ oraz CH₄, których stężenie w powietrzu szybko wzrasta na skutek dynamicznego rozwoju gospodarczego, powodują efekt cieplarniany, prowadzący do globalnego ocieplenia.^{4,5} Z tych powodów, jednym z głównych wyzwań katalizy heterogenicznej jest znalezienie sposobów przekształcania GHG oraz VOCs w bezpieczne związki chemiczne.

W zaproponowanym cyklu prac skupiliśmy się na dwóch ścieżkach eliminacji tych zanieczyszczeń: ich katalityczną konwersję do związków nietoksycznych oraz przetwarzanie ich w związki użyteczne dla przemysłu chemicznego. W związku z tym jako reakcje modelowe wybrano: utlenianie propanu (modelowy lotny związek organiczny, VOC), utlenianie CO (wysokotoksyczny produkt niecałkowitego spalania) oraz syntezę H₂ za pomocą parowego reformingu metanu (MSR). Ten ostatni proces łączy dwa podejścia do ograniczania emisji gazów cieplarnianych (GHG): konwersję CH₄ (uznawanego za GHG) oraz syntezę H₂, który jako paliwo nie powoduje emisji GHG. Jako modelowy katalizator do badań wybrano tlenek ceru dekorowany nanocząstkami Au oraz Ru, aktywny we wszystkich wyżej wymienionych reakcjach.⁶⁻¹⁰ W celu dogłębnego poznania procesów zachodzących na katalizatorze w warunkach jego pracy (które determinują zarówno jego skuteczność jak i trwałość) skupiliśmy się na badaniach dwóch, uzupełniających się typów obiektów: układach modelowych oraz katalizatorach realnych (proszkowych). Katalizatory modelowe, reprezentowane przez dobrze zdefiniowane układy cienkowarstwowe, są idealne dla badań zjawisk podstawowych, lecz są bardzo odległe od rzeczywistych katalizatorów stosowanych w praktyce. Z drugiej strony, złożoność strukturalna katalizatorów proszkowych, o znaczeniu praktycznym, bardzo utrudnia ich dogłębną charakterystykę. W naszej pracy połączyliśmy oba podejścia, aby możliwie najpełniej i efektywnie przeprowadzić klasyczny ciąg logiczny badań materiałowych katalizatorów opartych na tlenku ceru: skład – struktura – właściwości funkcjonalne, kluczowy dla rozwoju katalizatorów do zastosowań praktycznych. Dodatkowym celem naszych badań było opracowanie nowej techniki monitorowania stanu chemicznego katalizatora w warunkach pracy za pomocą znaczników luminescencyjnych. Nasz pomysł opiera się na silnej wrażliwości widm luminescencji jonów Eu³⁺ na lokalne środowisko centrów kationowych.^{11,12} Dlatego widma luminescencji Eu³⁺ są skutecznym narzędziem do badania dynamiki przejść Ce³⁺/Ce⁴⁺ - bezpośrednio odpowiedzialnych za aktywność katalizatorów opartych na tlenku ceru. Tak

więc metoda ta, dzięki wysokiej czułości oraz stosunkowo niskiej cenie, może znaleźć zastosowanie do szybkiego monitorowania stanu katalizatorów w warunkach przemysłowych.

Najważniejsze cele naukowe cyklu prac były następujące:

1. Zbadanie procesów chemicznych zachodzących na powierzchni katalizatorów Au/CeO₂ w warunkach in-situ w reakcji utlenienia CO.
Głównym celem była identyfikacja i zbadanie natury centrów Au^{δ+}, uważanych za najbardziej aktywne w utlenieniu CO na katalizatorach Au/CeO₂. Dodatkowo, zbadano naturę, lokalizację i warunki powstawania utlenionych form złota w tym układzie.
2. Zbadanie procesów chemicznych zachodzących na powierzchni katalizatorów Ru/CeO₂ w warunkach in-situ w reakcjach utlenienia propanu jako modelowego związku organicznego oraz otrzymywania wodoru metodą parowego reformingu metanu (MSR).
Głównym celem było zbadanie stanu chemicznego katalizatorów Ru/CeO₂ w warunkach utleniających (utlenienie C₃H₈) oraz redukcyjnych (MSR). Szczególną uwagę zwrócono na powstawanie wysoko-utlenionych form Ru –będących naszym zdaniem główną przyczyną dezaktywacji katalizatorów opartych na Ru, pracujących w reakcjach utlenienia.
3. Zbadanie możliwości wykorzystania dodatku Eu³⁺ jako znacznika luminescencyjnego do szybkiego monitorowania przejść Ce⁴⁺/Ce³⁺ w katalizatorach opartych na CeO₂.
Głównym celem było opracowanie nowej techniki monitorowania in-situ stanu chemicznego katalizatorów opartych na tlenku ceru za pomocą domieszki Eu³⁺ jako znacznika luminescencyjnego.

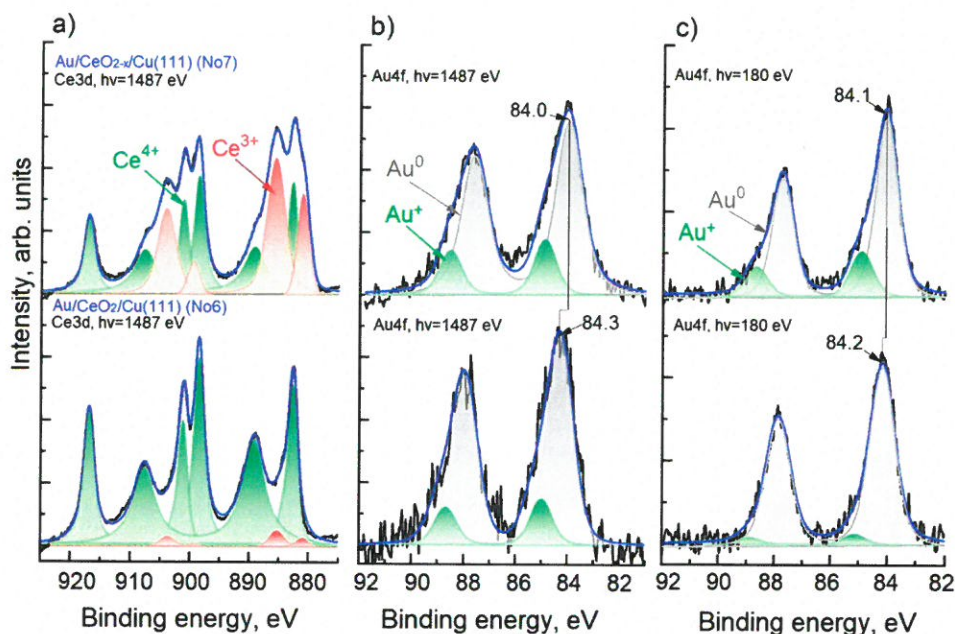
Opis wyników.

(1) Zbadanie procesów chemicznych zachodzących na powierzchni katalizatorów Au/CeO₂ w warunkach in-situ w reakcji utlenienia CO. [H1, H2]

Celem pracy [H1] było zbadanie oddziaływań metal/nośnik na granicy pomiędzy nośnikiem (CeO₂) i nanocząstkami Au, determinujących w znacznym stopniu aktywność katalityczną materiałów typu Au/CeO₂ w reakcji utlenienia CO. Obiektem badań był modelowy katalizator Au/CeO₂(111), w którym nanocząstki Au są osadzone na epitaksjalnej warstwie CeO₂(111) o grubości kilku nm oraz układ Au-CeO₂(111), z nanocząstkami Au rozproszonymi w epitaksjalnej warstwie CeO₂(111). Przygotowane układy modelowe badano metodami spektroskopii rentgenowskiej UHV-XPS, NAP-XPS oraz SRPES. Podstawową zaletą próbek modelowych pod kątem badań spektroskopii rentgenowskiej jest brak efektu ładowania w czasie pomiaru, co umożliwia precyzyjne i wiarygodne określenie zarówno stanu chemicznego próbki, jak i elektronowego oddziaływania metal-nośnik. Dodatkowo badania wykonano dla proszkowej próbki Au/CeO₂, gdzie nanocząstki Au są osadzone na powierzchni nanooktaedrów CeO₂, które eksponują powierzchnie typu (111), tak samo jak próbki modelowe. Próbkę proszkową Au/CeO₂ zbadano metodą in-situ DRIFTS, wykorzystując CO jako molekułę sondującą. Kombinacja metod eksperymentalnych (NAP-XPS, UHV-XPS, SRPES oraz DRIFTS) i obliczeń DFT pozwoliła na kompleksowe zbadanie elektronowego oddziaływania pomiędzy nośnikiem CeO₂ a osadzonymi nanocząstkami Au oraz jego wpływu na adsorpcję CO, co z kolei pozwoliło na zbadanie natury centrów aktywnych w reakcji utlenienia CO na katalizatorach typu Au/CeO₂.

Analiza widm XPS Au 4f próbek modelowych Au/CeO₂(111) pokazała, że złoto występuje tylko w dwóch stopniach utlenienia: Au⁰ (> 80%) oraz Au⁺ (< 20%). Porównanie wyników uzyskanych za pomocą UHV-XPS i SRPES pokazało, że utleniona forma złota Au⁺ jest głównie zlokalizowana na granicy pomiędzy nanocząstkami złota a podłożem (CeO₂) (Rysunek 1). Wynik ten potwierdzony został obliczeniami DFT. Warto zauważyć, że w przypadku próbek Au-CeO₂(111) (nanocząstki Au rozproszone w warstwie CeO₂) zaobserwowano dodatkowo niewielką ilość Au³⁺. Prawdopodobnie źródłem sygnału od Au³⁺ są jony złota atomowo rozproszone w CeO₂. Jest to ważna informacja, ponieważ niektórzy autorzy opisują widma Au 4f dla nanocząstek Au osadzonych na nieprzewodzących nośnikach tlenkowych trzema dubletami: Au⁰, Au⁺ oraz Au³⁺. Jest to, naszym zdaniem, raczej związane ze zniekształceniem widm XPS przez niejednorodne ładowanie próbek niż z obecnością Au³⁺. Sądzymy, że w

klasycznych proszkowych próbkach typu Au/tlenek metalu złoto występuje głównie jako Au^0 oraz Au^+ , natomiast powstawanie form Au^{3+} jest mało prawdopodobne.



Rysunek 1. Znormalizowane widma XPS Ce 3d (panel (a)) oraz Au 4f (panel (b)) oraz widma SRPES Au 4f (panel (c)) dla próbki stechiometrycznej Au/CeO₂/Cu(111) oraz niestechiometrycznej Au/CeO_{2-x}/Cu(111). [H1]

Kolejnym celem pracy było wyjaśnienie natury centrów $\text{Au}^{\delta-}$, istniejących na styku między lukami tlenowymi na powierzchni częściowo zredukowanego CeOx i nanocząstkami Au. Zdaniem niektórych autorów, centra $\text{Au}^{\delta-}$ (zidentyfikowane na podstawie wyników DRIFTS) są najbardziej aktywnymi centrami utlenienia CO na Au/CeO₂.^{13,14} W celu zweryfikowania tych doniesień, w pracy [H1] wykonano obliczenia DFT dla układów Au₃₁/CeO₂(111), które potwierdziły powstawanie centrów $\text{Au}^{\delta-}$ w miejscu bezpośredniego kontaktu luk tlenowych i atomu złota w nanocząstce Au₃₁. Z obliczeń DFT również wynika, że przewidywane położenie dubletu Au 4f od $\text{Au}^{\delta-}$ jest przesunięte o dziesiąte części eV względem Au^0 . Potwierdziły to wyniki XPS dla obu typów modelowych próbek Au-CeO₂(111) oraz Au/CeO₂(111). Pokazano, że redukcja nośnika (CeO₂) powoduje przesunięcie dubletu Au 4f w kierunku mniejszych energii o 0.1-0.3 eV, co przewyższa błąd pomiaru dla próbek modelowych (Rysunek 1). Jest to pierwsze jednoznaczne eksperymentalne potwierdzenie transferu ładunku z powierzchniowych luk tlenowych nośnika CeO₂ do nanocząstek Au. Warto przy tym zauważyć, że taki transfer

Handwritten signature

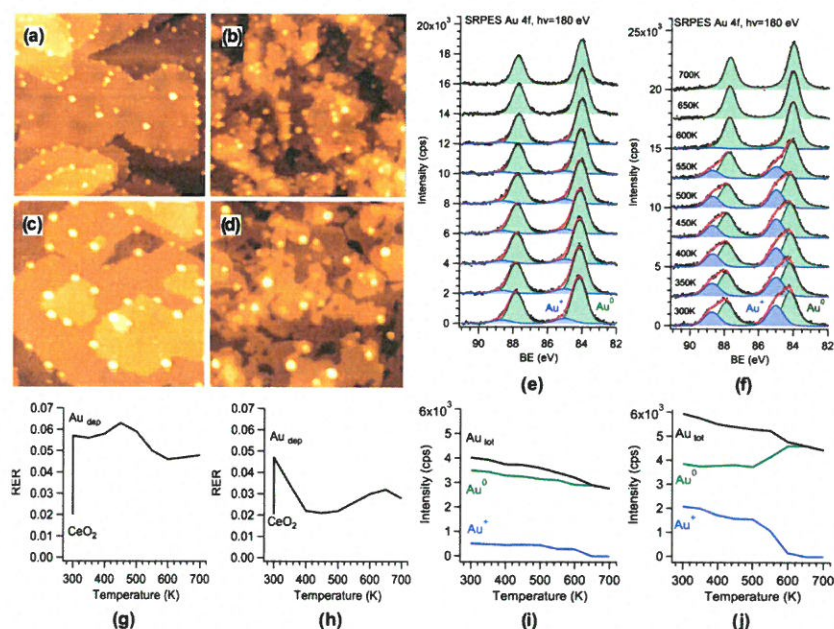
ładunku powoduje przesunięcie całego dubletu Au 4f, a nie powstanie osobnego sygnału charakterystycznego dla $\text{Au}^{\delta-}$.

Wyniki XPS oraz SRPES dobrze współgrają z danymi DRFITS uzyskanymi z użyciem CO jako molekuly sondującej. Analiza widm DRIFTS w zakresie $2050 - 2200 \text{ cm}^{-1}$, uzupełniona obliczeniami DFT, pokazuje, że główne pasmo w zakresie $2021 - 2138 \text{ cm}^{-1}$ należy przypisać cząsteczkom CO zaadsorbowanym na atomach złota o ładunku nieznacznie dodatnim lub zerowym. Pokazano, że częstości drgań rozciągających wiązania C–O zależą zarówno od ładunku miejsca aktywnego Au, jak i od jego liczby koordynacyjnej. Analiza tych zależności pozwala przypisać przesunięcie pasma Au-CO w kierunku niższych liczb falowych częściowej redukcji nośnika CeO_2 , co wiąże się z transferem elektronów do cząstki złota. Pokazaliśmy, że to pasmo można przypisać CO zaadsorbowanemu na centrach Au o niskiej koordynacji, które po związaniu CO posiadają niewielki dodatni ładunek. Z tego można wysnuć ostrożny wniosek, że najbardziej aktywnymi centrami utlenienia CO na Au/CeO_2 są atomy złota o niskiej koordynacji (na obwodzie oraz na narożach nanocząstek Au) a nie centra $\text{Au}^{\delta-}$, jak zaproponowano w pracach Del Rio oraz Fernández-García.^{13,14}

W pracy [H2] zbadano wpływ struktury powierzchni nośnika CeO_2 na oddziaływania metal–nośnik na granicy faz Au- CeO_2 w warunkach reakcji utleniania CO. W tym celu przygotowano dwa rodzaje próbek modelowych, w których nanocząstki Au były osadzone: (i) na płaskiej bądź (ii) na schodkowej powierzchni $\text{CeO}_2(111)$.

Wstępne badania SRPES wykonane w próżni pokazały, że stężenie jonów Au^+ jest wyższe dla próbki, gdzie nanocząstki Au były osadzone na schodkowej powierzchni $\text{CeO}_2(111)$ (Rysunek 2). To dobrze się zgadza z poprzednią pracą [H1], gdzie pokazano, że Au^+ jest zlokalizowany głównie na styku pomiędzy nanocząstkami Au i nośnikiem (z założenia, że powierzchnia styku Au- CeO_2 jest większa na powierzchni schodkowej). Ponadto stwierdzono brak korelacji pomiędzy stężeniem jonów Au^+ oraz Ce^{3+} , co prowadzi do wniosku, że jony Au^+ powstają nie tylko w wyniku oddziaływania metal–nośnik na granicy Au/ CeO_2 albo również na skutek dodatkowego czynnika utleniającego. Przez analogię do zachowania innych metali osadzonych na CeO_2 wysunięto hipotezę, że czynnikiem tym mogą być różne formy nadtlenkowe (peroksove), zwykle powstające podczas syntezy dwutlenku ceru i związane z różnymi defektami, takimi jak atomy na krawędziach stopni lub luki tlenowe. Hipoteza ta wymaga jednak dodatkowej weryfikacji doświadczalnej.

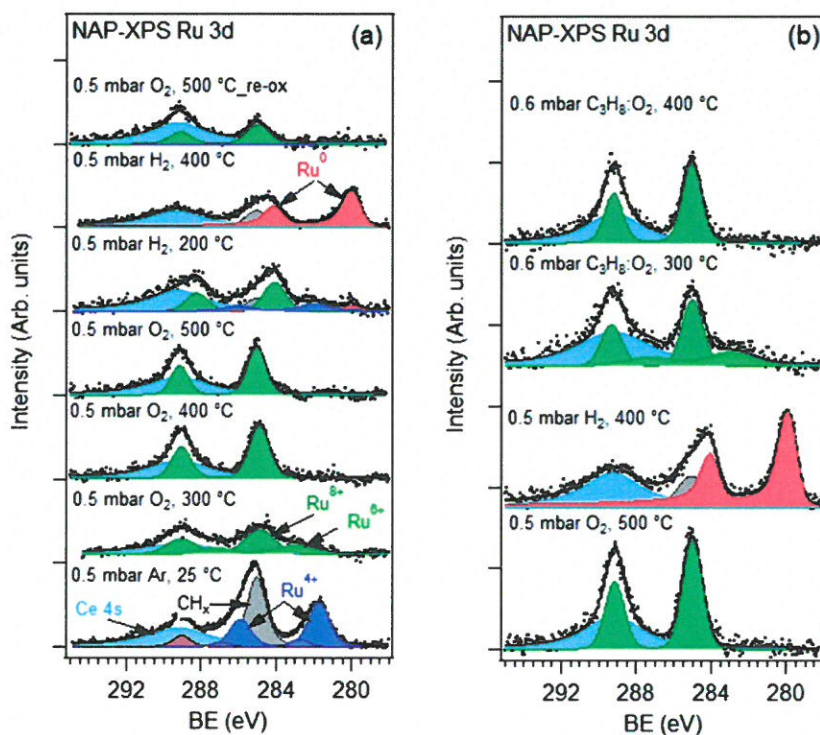
Następnym krokiem było zbadanie stanu chemicznego oraz morfologii modelowych próbek w warunkach in-situ.[H2] Za pomocą metody NAP-XPS pokazano wysoką stabilność jonów Au^+ w obecności 0.5 mbar CO oraz ich szybką redukcję w warunkach reakcji utleniania CO (mieszanina 1 mbar CO + O_2 (1:1)). Pokazano, że już w temperaturze 300 K większość jonów Au^+ ulega redukcji do stanu metalicznego, co wskazuje na ich marginalne znaczenie dla przebiegu reakcji. Zgadza się to z hipotezą, że najbardziej aktywnymi centrami utleniania CO na Au/ CeO_2 są niskoskoordynowane atomy złota w formie metalicznej lub posiadające niewielki ładunek dodatni. Dodatkowo za pomocą metody STM wykazano ograniczoną stabilność małych nanocząstek Au (<1.5 nm) w warunkach utleniania CO i ich stosunkowo szybki wzrost. Warto podkreślić, że w niskich temperaturach (< °C) proces ten nie zachodzi poprzez spiekanie cząstek, lecz zgodnie z mechanizmem dojrzewania Ostwalda.^{15,16}



Rysunek 2. (a–d) Obrazy UHV-STM (50×50 nm) złota osadzonego na płaskich (a, c) oraz schodkowych (b, d) powierzchniach $\text{CeO}_2(111)$ w temperaturze 300 K przed (a, b) i po (c, d) wygrzewaniu błyskowym do 700 K w warunkach UHV. (e, f) Widma SRPES Au 4f dla powierzchni płaskich (e) i schodkowych (f) w różnych temperaturach. (g, h) Wartości RER dla powierzchni płaskich (g) i schodkowych (h) w różnych temperaturach. (i, j) Całkowite intensywności sygnału Au 4f oraz poszczególnych składowych (Au^0 i Au^+) dla powierzchni płaskich (i) i schodkowych (j) w różnych temperaturach.[H2]

(2) Zbadanie procesów chemicznych zachodzących na powierzchni katalizatorów Ru/CeO₂ w warunkach in-situ w reakcjach utlenienia propanu jako modelowego związku organicznego oraz otrzymania wodoru metodą parowego reformingu metanu.[H3-6]

Przedmiotem badań pracy [H3] był proszkowy katalizator Ru/CeO₂ o zawartości 1% wag. Ru. Badania XRD i STEM wykazały, że nośnik ma postać sfer o średnicy 200–500 nm i grubości ścianek 20–50 nm, zbudowanych z nanokrystalitów CeO₂ o rozmiarach 22–24 nm. Brak w dyfraktogramach XRD refleksów innych niż pochodzące od CeO₂, w szczególności Ru lub jego tlenków, oraz jednorodny rozkład Ru obserwowany w mapach STEM-EDS wskazują, że katalizator zawiera silnie zdyspergowaną fazę rutenu [H3].



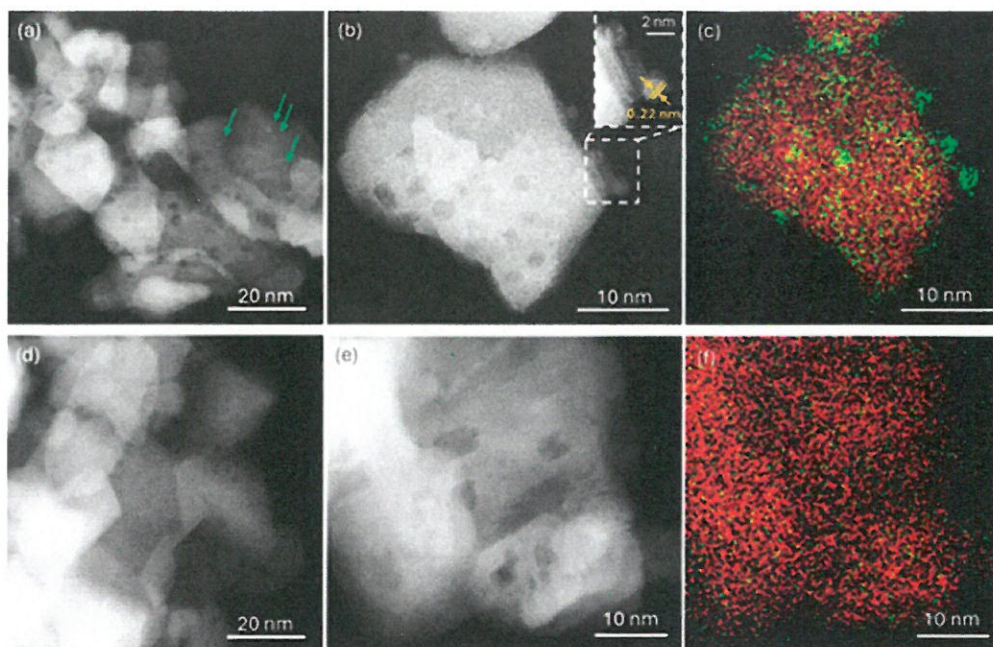
Rysunek 3. Widma NAP-XPS Ru 3d zarejestrowane: (a) podczas wstępnej obróbki utlenionego katalizatora Ru/CeO₂ w różnych środowiskach (obojętnym (Ar), utleniającym (O₂) oraz redukującym (H₂)) w różnych temperaturach; (b) podczas wstępnej obróbki utlenionego katalizatora Ru/CeO₂ w O₂, H₂ oraz podczas utleniania propanu (C₃H₈+O₂ (1 : 10)) na Ru/CeO₂. [H3]

Pomiary aktywności katalitycznej utlenionego i zredukowanego katalizatora w reakcji całkowitego utleniania propanu wykazały wyraźnie mniejszą stabilność drugiego z nich. W celu wyjaśnienia przyczyn dezaktywacji katalizatora wykonano badania NAP-XPS zredukowanej próbki Ru/CeO₂ w obecności 0.5 mbar O₂ w szerokim zakresie temperatur. Stwierdzono utlenianie rutenu do stanu Ru⁸⁺ oraz jego częściowe usuwanie z powierzchni katalizatora w temperaturze 300–500 °C (Rysunek 3). Obserwacje te pozwalają wyjaśnić dezaktywację katalizatora w trakcie reakcji utlenienia propanu. Wysoka temperatura w połączeniu ze środowiskiem utleniającym sprzyja utlenianiu nanocząstek Ru do lotnego RuO₄, powodując zmniejszenie liczby centrów aktywnych i spadek aktywności [H3].

Ponadto stwierdzono, że Ru⁸⁺ jest nietrwały w układzie Ru/CeO₂ i łatwo redukuje się do Ru⁴⁺ przy kontakcie z powietrzem w temperaturze pokojowej. Wyjaśnia to, dlaczego Ru⁸⁺ nie był wcześniej wykrywany w katalizatorach badanych za pomocą konwencjonalnej techniki *ex situ* XPS [H3].

Biorąc pod uwagę, że zdolność CeO₂ do transportu tlenu zależy od typu eksponowanej powierzchni, w pracy [H4] zbadano wpływ typu powierzchni CeO₂ (111 vs 100) na proces utleniania nanocząstek Ru w katalizatorach Ru/CeO₂. Wykazano, że nanocząstki Ru osadzone na nanokostkach CeO₂ (eksponujących głównie wysokoaktywne płaszczyzny (100)) wykazują większą skłonność do utleniania w atmosferze bogatej w tlen podczas utleniania C₃H₈ niż te osadzone na nanooktaedrach (eksponujących głównie najmniej reaktywne płaszczyzny (111)). Prowadzi to do niższej stabilności termicznej nanocząstek Ru osadzonych na nanokostkach: wysoka reaktywność płaszczyzn (100) tlenku ceru sprzyja utlenianiu rutenu do lotnej postaci RuO₄. [H4]

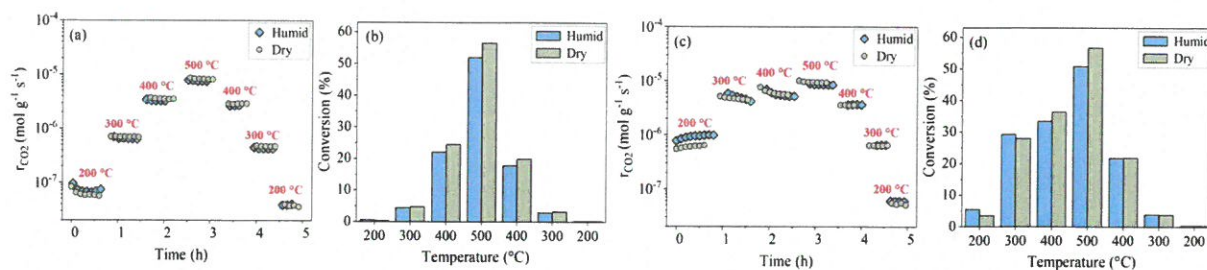
W pracy [H5] zbadano wpływ pary wodnej na przebieg procesów redoks na powierzchni katalizatora Ru/CeO₂ oraz na jego aktywność w reakcji utleniania propanu [H5]. Wygrzewanie w atmosferze bogatej w tlen przy 450 °C spowodowało znaczny ubytek Ru z powierzchni nośnika (Rysunek 4 d – f), co dobrze zgadza się z wynikami NAP-XPS uzyskanymi w poprzednich pracach [H3, H4]



Rysunek 4. Obrazy HAADF-STEM oraz odpowiadające im mapy rozkładu pierwiastków uzyskane metodą STEM-EDS, przedstawiające rozmieszczenie Ru (zielony) i Ce (czerwony) dla świeżo otrzymanych (a, b, c) oraz po wygrzewaniu w 10% O₂/He przy 450 °C (d, e, f) katalizatorów Ru/CeO₂. [H5]

Analiza wyników testów katalitycznych w reakcji utlenienia C₃H₈ pozwoliła na zaobserwowanie następujących tendencji (Rysunek 5):

- (i) Wstępna redukcja katalizatora Ru/CeO₂ w atmosferze H₂ poprawiła jego aktywność o jeden rząd wielkości. Jednak efekt ten malał wraz ze wzrostem temperatury reakcji.
- (ii) Dodatek pary wodnej do mieszaniny reakcyjnej zwiększał aktywność w niskich temperaturach; natomiast w zakresie 300–400 °C aktywność ta stopniowo zmniejszała się w czasie i w temperaturze 500 °C stawała się identyczna z aktywnością katalizatora utlenionego.

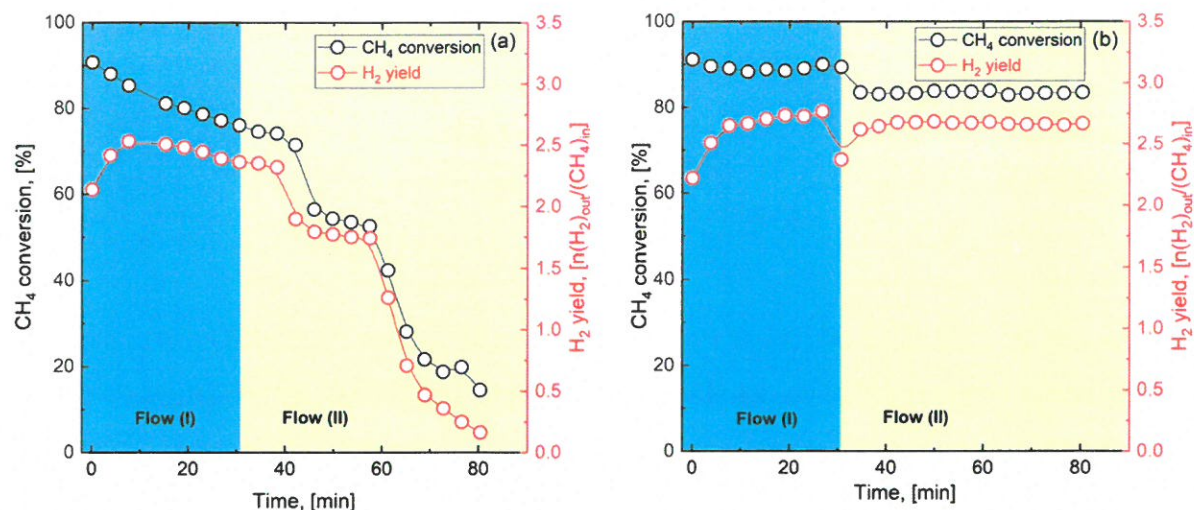


Rysunek 5. Zależność od czasu i temperatury szybkości tworzenia CO₂ oraz całkowita konwersja propanu podczas katalitycznego utleniania propanu na utlenionych (a, b) i zredukowanych (c, d) katalizatorach Ru/CeO₂ bez i z dodatkiem pary wodnej.[H5]

Badania in situ NAP-XPS powierzchni katalizatora Ru/CeO₂ podczas obróbek wstępnych w warunkach utleniających i redukujących, a także w trakcie reakcji utleniania propanu (bez i z dodatkiem pary wodnej), jednoznacznie wykazały, że małe metaliczne nanocząstki Ru zdyspergowane na powierzchni tlenku ceru ulegają utlenieniu w środowisku bogatym w tlen przy temperaturach poniżej 200 °C, prowadząc do powstania RuO₂, natomiast w wyższych temperaturach tworzą się formy RuO_x ($x > 2$), które wykazują tendencję do powolnego odparowywania z powierzchni.[H5] Wynik ten może stanowić istotny wkład do dyskusji nad mechanizmem redispersji rutenu, zjawiska szeroko opisywanego w literaturze.^{19–21} Wykazano także, że w typowych temperaturach prowadzenia reakcji utleniania lotnych związków organicznych (VOC) na katalizatorach Ru/CeO₂ (powyżej 300 °C) ruten występuje w stopniu utlenienia Ruⁿ⁺ ($n > 4$), a nie — jak powszechnie przyjmowano — Ru⁴⁺. Eksperymenty NAP-XPS pokazały, że obecność pary wodnej w atmosferze reakcyjnej istotnie ogranicza straty Ru. Efekt stabilizujący można przypisać grupom OH, które potencjalnie wiążą kompleksy Ru-O_x podczas utleniającej redispersji rutenu na powierzchni tlenku ceru.[H5]

W pracy [H6] sprawdzono możliwość wykorzystania katalizatorów Ru/CeO₂ do syntezy H₂ za pomocą parowego reformingu metanu (MSR) [H6]. W tym celu przygotowano dwa katalizatory: Ru/CeO₂ oraz Ru/Ce_{0.80}Eu_{0.20}O_{1.9}. Główną hipotezą badawczą było założenie, że jony domieszki Eu³⁺ w CeO₂ mogą pełnić rolę dodatkowego wysokotemperaturowego źródła tlenu sieciowego. Mogłoby to ograniczać osadzanie się węgla na katalizatorze i tym samym poprawiać jego stabilność w MSR.

Testy katalityczne pokazały podobną (~90 %) początkową konwersję CH₄ dla obu próbek (Rysunek 6). Domieszkowanie nośnika CeO₂ jonami Eu bardzo wyraźnie natomiast zwiększa stabilność katalizatora w czasie.

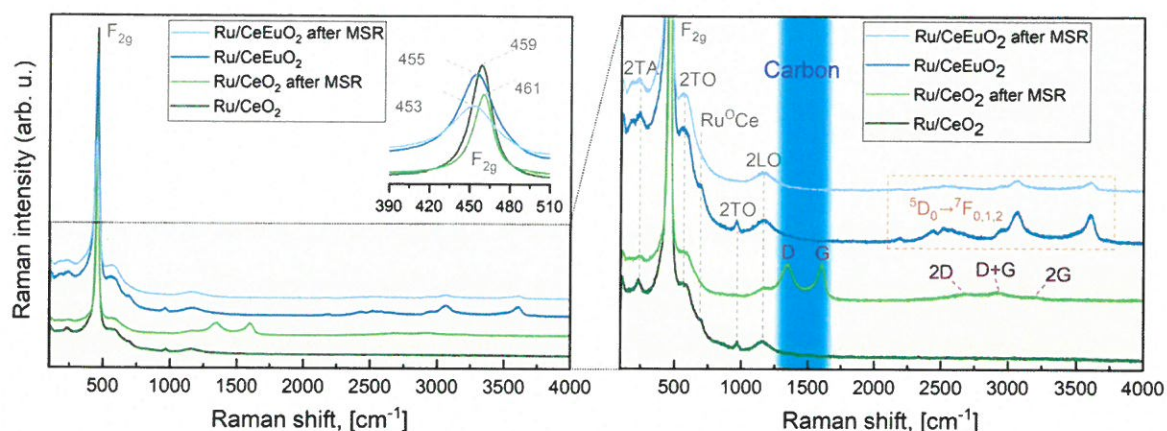


Rysunek 6. Wykresy konwersji CH_4 oraz wydajności H_2 w reakcji MSR w temperaturze 700°C na katalizatorach Ru/CeO_2 (a) i $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{O}_{1.9}$ (b). (Przepływ (I): 30 mL/min N_2 , 20 mL/min CH_4 oraz $40\text{ mL/min H}_2\text{O}$; Przepływ (II): 60 mL/min N_2 , 40 mL/min CH_4 oraz $80\text{ mL/min H}_2\text{O}$).[H6]

Wyniki spektroskopii Ramana dla próbek Ru/CeO_2 i $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{O}_{1.9}$ przed i po reakcji MSR pokazały jednoznacznie, że $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{O}_{1.9}$ jest bardziej odporny na zawęglanie niż Ru/CeO_2 . (Rysunek 7). Brak pasm D i G węgla w widmie Ramana zarejestrowanym dla $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{O}_{1.9}$ po teście katalitycznym dowodzi, że obecność jonów Eu^{3+} drastycznie ogranicza powstawanie węglowych produktów ubocznych (Rysunek 7). Można stąd wnioskować, że zawęglanie jest głównym powodem dezaktywacji katalizatora Ru/CeO_2 w reakcji MSR, natomiast dodatek Eu może temu przeciwdziałać.

W pracy [H6] zaproponowano trzy możliwe powody ograniczania osadzania się węgla przez dodatek Eu do Ru/CeO_2 :

- (i) Obecność dodatkowej wysokotemperaturowej ścieżki dostarczania tlenu sieciowego, związanej z redukcją $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ na powierzchni nośnika CeO_2 domieszkowanego Eu.
- (ii) Ułatwienie transportu tlenu z objętości do powierzchni nośnika przez modyfikację jego struktury wywołaną domieszką Eu^{3+} .
- (iii) Wzrost zasadowości nośnika w wyniku domieszkowania Eu.



Rysunek 7. Widma Ramana próbek Ru/CeO₂ i Ru/Ce_{0,80}Eu_{0,20}O_{1,9} (wstawka: powiększony obszar zawierający pasmo F_{2g}).[H6]

W celu weryfikacji hipotez (i) oraz (ii) wykonano pomiary XPS dla próbek Ru/CeO₂ i Ru/Ce_{0,80}Eu_{0,20}O_{1,9} przed i po reakcji MSR. Okazało się, że stosunek Eu³⁺ do Eu²⁺ w próbce Ru/Ce_{0,80}Eu_{0,20}O_{1,9} przed i po reakcji jest podobny, co wskazuje, że pierwszy mechanizm zapobiegania osadzeniu węgla nie jest dominujący. Podobnie stosunek Ce³⁺ do Ce⁴⁺ w obu próbkach był zbliżony przed i po reakcji (27 - 31 % Ce³⁺ we wszystkich pomiarach). Wskazuje to, że modyfikacja struktury CeO₂ przez dodatek Eu³⁺ ma stosunkowo niewielki wpływ na redukowalność nośnika i tym samym jego zdolność do transportu tlenu.

Z drugiej strony, wyniki CO₂-TPD pokazują, że dodatek Eu³⁺ zwiększa liczbę centrów zasadowych na powierzchni katalizatora. W literaturze przedmiotu znajdują się doniesienia, że centra takie mogą być czynnikiem ograniczającym osadzenie węgla. Aziz i wsp. wykazali, że zasadowe centra adsorbują cząsteczki CO₂, które, reagując z osadzającym się węglem, usuwają go w postaci CO, przeciwdziałając jego akumulacji.²² Niewątpliwie, wyjaśnienie wpływu domieszkowania nośnika CeO₂ europem na zawęglanie (a zatem także stabilność) katalizatorów rutenowych wymaga dalszej weryfikacji za pomocą technik eksperymentalnych *in situ* oraz obliczeń DFT, które planujemy przeprowadzić w kolejnym badaniu.

Handwritten signature

(3) Zbadanie możliwości wykorzystania dodatku Eu^{3+} jako znacznika luminescencyjnego do szybkiego monitorowania przejść $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ w katalizatorach opartych na CeO_2 . [H7-10]

Nasz pomysł opiera się na silnej wrażliwości widm luminescencji jonów Eu^{3+} na lokalne środowisko centrów kationowych.^{11,12,23} Dzięki temu widma luminescencji Eu^{3+} są skutecznym narzędziem do badania dynamiki przejść $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ - w decydującym stopniu odpowiedzialnych za aktywność katalityczną katalizatorów na bazie tlenku ceru. Uważamy, że dzięki wysokiej czułości i stosunkowo prostemu układowi pomiarowemu metoda ta może znaleźć zastosowanie do szybkiego monitorowania stanu katalizatorów w warunkach przemysłowych.

W pracy [H7] sprawdzono użyteczność tej metody dla serii próbek o różnej zawartości Eu: CeO_2 , $\text{CeO}_2:\text{Eu}(1\%)$, $\text{CeO}_2:\text{Eu}(2\%)$, $\text{CeO}_2:\text{Eu}(5\%)$, $\text{CeO}_2:\text{Eu}(10\%)$ oraz $\text{CeO}_2:\text{Eu}(20\%)$. Wyniki XRD wykazały, że dodatek europu powoduje: (i) zmniejszenie rozmiarów krystalitów oraz (ii) zwiększenie parametru komórki elementarnej CeO_2 , co jest związane z większym promieniem jonowym Eu^{3+} w porównaniu z Ce^{4+} (odpowiednio 0,1066 i 0,097 nm). Efekt ten jest słaby przy niskiej zawartości europu ($\leq 5\%$) i wyraźnie nasila się przy wyższej ($\geq 10\%$) zawartości domieszki.

Stosując spektroskopię Ramana, pokazano, że zwiększenie stężenia Eu^{3+} zwiększa intensywność pasm przy 545 oraz 595 cm^{-1} , które związane są z lukami tlenowymi. Podstawienie dwóch jonów Eu^{3+} w miejsce dwóch jonów Ce^{4+} w sieci krystalicznej tlenku ceru prowadzi do powstania jednej luki tlenowej w celu zachowania elektrostatycznej obojętności ładunkowej. W kolejnym kroku zbadano wpływ stężenia luk tlenowych na widmo fotoluminescencji Eu^{3+} . Zaobserwowano, że zwiększenie stężenia Eu^{3+} zwiększa stosunek intensywności pasm odpowiadających przejściom $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (LIR), potwierdzając tym samym podstawowe założenie metody.[H7]

Zbadano także korelację pomiędzy wartością LIR a temperaturą wygrzewania próbek $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ w wodorze. Logiczne jest przypuszczenie, że ekspozycja nanocząstek $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ na wodór może spowodować prócz redukcji jonów $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ także redukcję $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, co może utrudnić prawidłową interpretację wyników luminescencji.

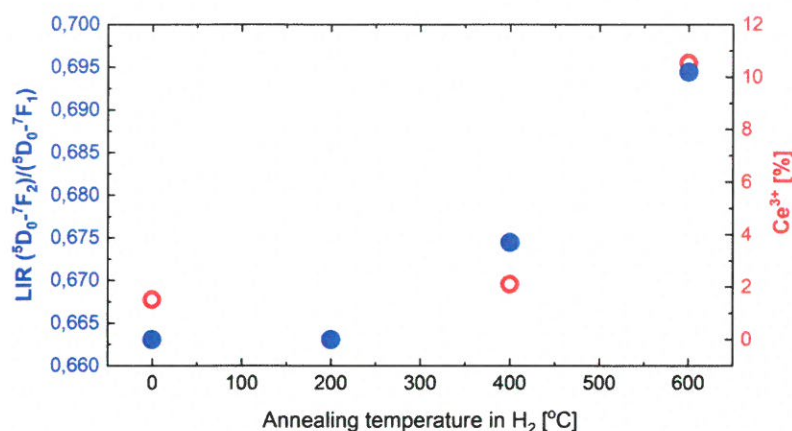
W celu sprawdzenia tej ewentualności, w pracy [H8] wykonaliśmy pomiary redukowalności wszystkich tlenków lantanowców metodą H_2 -TPR. Otrzymane wyniki wskazują, że mimo znacznie wyższej zdolności do redukcji CeO_2 w porównaniu z Eu_2O_3 , temperaturowy obszar

aktywacji powierzchniowej redukcji obu tlenków pokrywa się i wynosi 400–550 °C.[H8] Dodatkowo, pomiary NAP-XPS dla próbki $\text{Ce}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_2$ w atmosferze 0,1 mbar H_2 do 600 °C wykazały, że aktywacja redukcji $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ rozpoczyna się około 400 °C, natomiast nie zaobserwowano zauważalnej redukcji $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ aż do 600 °C, co stanowiło maksymalną możliwą temperaturę w pomiarach NAP-XPS.[H8]

Na podstawie danych prac [H7 oraz H8] przyjęto, że w próbkach $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ eksponowanych na H_2 istnieją jedynie dwa znaczące rodzaje luk tlenowych:

- (i) Luki tlenowe związane z zastąpieniem jonów Ce^{4+} jonami Eu^{3+} w sieci tlenku ceru. Liczba tych luk tlenowych jest stała.
- (ii) Luki tlenowe, które powstały w wyniku redukcji $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ podczas ekspozycji $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ na H_2 w podwyższonych temperaturach.

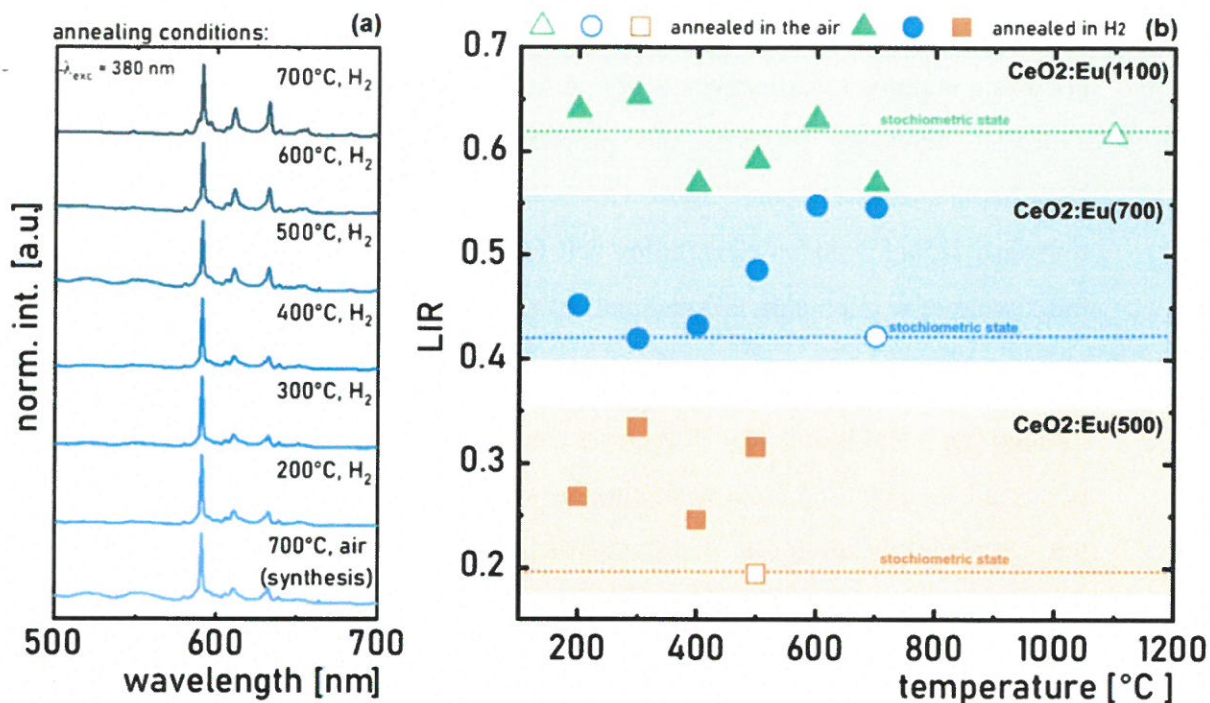
Biorąc pod uwagę, że ciśnienie H_2 ma wyraźny wpływ na powierzchniową redukcję CeO_2 , co jest istotne przy porównaniu wyników NAP-XPS, H_2 -TPR oraz luminescencji, w pracy [H9] zbadano wpływ ciśnienia H_2 na redukcję CeO_2 . Pokazano, że wpływ ten jest najbardziej widoczny w zakresie ciśnień H_2 od 5 do 145 mbar. Przy niższych ciśnieniach H_2 efekt ten był maskowany przez redukcję wywołaną ekspozycją próbki w próżni oraz oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego (dane uzyskano metodą NAP-XPS), natomiast przy ciśnieniach powyżej 145 mbar położenie maksimum redukcji powierzchniowej na wykresach H_2 -TPR praktycznie nie ulegało zmianie.[H9] Wynika stąd, że pewne niespójności pomiędzy wynikami NAP-XPS, H_2 -TPR oraz luminescencji mogą być spowodowane różnymi ciśnieniami H_2 stosowanymi w eksperymentach. Mimo to, jak widać na Rysunku 8, zależność wartości LIR od temperatury redukcji odwzorowuje analogiczną zależność stężenia Ce^{3+} (obliczonego na podstawie wyników NAP-XPS). Potwierdza to ewentualną możliwość zastosowania zaproponowanej metody luminescencyjnej do zdalnego monitorowania in situ zmian stosunku $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ w katalizatorach opartych na tlenku ceru.



Rysunek 8. Zależność LIR oraz stężenia Ce^{3+} (wyznaczonego z wyników NAP-XPS) dla próbki $\text{Ce}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_2$ od temperatury wygrzewania w H_2 . [ref]

W następnej pracy [H9] sprawdzono działanie zaproponowanej metody luminescencyjnej dla nanocząstek tlenku ceru o różnych rozmiarach krystalitów. W tym celu przygotowano nanocząstki $\text{Ce}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_2$ w rozmiarach krystalitów od 10 do 100 nm. Jak widać z Rysunku 9, zaproponowana technika oparta na luminescencji ma jednak trzy istotne ograniczenia:

- (i) Wartość LIR zależy w znacznym stopniu od rozmiaru nanokrystalitów tlenku ceru.
- (ii) Sygnał luminescencyjny od nanokrystalitów $\text{Ce}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_2$ o rozmiarze 10 nm jest zbyt słaby, aby można go było poprawnie zinterpretować.
- (iii) Aktywacja termicznie indukowanej segregacji Eu w nanocząstkach $\text{Ce}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_2$ wygrzewanych w wysokiej temperaturze (1100 °C) oraz ich niska redukowalność dodatkowo utrudniają interpretację sygnału luminescencyjnego.



Rysunek 9. Porównanie widm emisji próbki CeO₂:Eu(700) wygrzewanej w 5% H₂/95% N₂ w różnych temperaturach przy $\lambda_{exc} = 380$ nm (a); wartość LIR w funkcji temperatury wygrzewania dla próbek CeO₂:Eu(500), CeO₂:Eu(700) i CeO₂:Eu(1100) (b).

Podsumowanie.

Na początku powinno znaleźć się kilka zdań podsumowujących cały cykl prac. Można wykorzystać fakt, że stosowane są metody in-situ oraz to, że wszystkie prace dotyczą CeO₂ i reakcji ważnych dla katalizy środowiskowej. Potem można wymienić w punktach najważniejsze osiągnięcia.

1. Wykonano kompleksowe badania teoretyczne i eksperymentalne oddziaływania elektronowego metal-nośnik na granicy faz Au-CeO₂ w realistycznych warunkach utleniania CO. Oddziaływanie to stanowi kluczowy czynnik odpowiedzialny za powstawanie aktywnych centrów reakcji utleniania CO na katalizatorze Au/CeO₂. Wykorzystując technikę NAP-XPS wykazano, że w „rzeczywistych” (proszkowych) katalizatorach Au/CeO₂ występują jedynie dwie formy złota: Au⁺ oraz metaliczne Au⁰. Formy Au³⁺ obserwowano jedynie w niewielkich ilościach, wyłącznie w cienkich warstwach Au-CeO₂, gdzie złoto było rozproszone w objętości CeO₂. Wykorzystując komplementarne badania UHV-XPS i SRPES po raz pierwszy wyznaczono rozkład ładunku w nanocząstkach Au osadzonych na CeO₂. Centra Au^{δ+} są

zlokalizowane głównie na granicy faz Au-CeO₂, natomiast pozostałe atomy złota pozostają w stanie metalicznym. Stężenie Au⁺ na powierzchni CeO₂ (111) związane jest z liczbą defektów (wzrasta dla powierzchni schodkowej). Nie jest natomiast skorelowane ze stężeniem jonów Ce³⁺. Szczegółowo zbadano również mechanizm transferu ładunku od powierzchniowych luk tlenowych do nanocząstek Au oraz ich możliwą rolę w utlenianiu CO na katalizatorach Au/CeO₂.

2. Stosując badania in situ (NAP-XPS) po raz pierwszy wykazano utlenianie rutenu do lotnego stanu RuO₄ oraz jego częściowe usuwanie z powierzchni katalizatora Ru/CeO₂ podczas ekspozycji na środowisko bogate w tlen w temperaturze 300–500 °C. Proces ten odgrywa kluczową rolę w dezaktywacji katalizatorów na bazie rutenu dla reakcji zachodzących w takich warunkach. Wykazaliśmy, że nanocząstki Ru osadzone na nanokostkach CeO₂ (eksponujących wysokoaktywne powierzchnie (100)) są bardziej podatne na utlenianie (również do RuO₄) w warunkach bogatych w tlen (reakcja utleniania propanu) niż nanocząstki Ru osadzone na nanooktaedrach CeO₂ (eksponujących niskoaktywne powierzchnie 111)). Prowadzi to do niższej stabilności termicznej w pierwszym przypadku spowodowanej usuwaniem rutenu z powierzchni poprzez lotną fazę RuO₄. Pokazano także, że dodatek pary wodnej do mieszaniny reakcyjnej w reakcji utleniania propanu hamuje utlenienie Ru, zwiększając aktywność katalityczną w zakresie 200 - 300 °C.
3. Wykazano pozytywny wpływ domieszkowania nośnika CeO₂ jonami Eu³⁺ na stabilność katalizatora Ru/CeO₂ podczas reakcji reformingu parowego metanu (MSR), wykorzystywanej do produkcji H₂. Efekt ten przypisano zahamowaniu procesu tworzenia osadów węglowych na skutek dodatku Eu, co ogranicza dezaktywację katalizatora.
4. Opracowano nową metodę monitorowania stanu chemicznego katalizatorów w warunkach pracy z wykorzystaniem Eu³⁺ jako znacznika luminescencyjnego. Przedyskutowano możliwości oraz ograniczenia zaproponowanej metody pod kątem jej praktycznego zastosowania w procesach przemysłowych jako prostego narzędzia do monitorowania stanu chemicznego katalizatorów opartych na tlenku ceru.

Odnosniki Literaturowe

- (1) Liu, R.; Wu, H.; Shi, J.; Xu, X.; Zhao, D.; Ng, Y. H.; Zhang, M.; Liu, S.; Ding, H. Recent Progress on Catalysts for Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review. *Catalysis Science and Technology*. Royal Society of Chemistry September 29, 2022, pp 6945–6991. <https://doi.org/10.1039/d2cy01181f>.
- (2) Yang, Y.; Zhao, S.; Cui, L.; Bi, F.; Zhang, Y.; Liu, N.; Wang, Y.; Liu, F.; He, C.; Zhang, X. Recent Advancement and Future Challenges of Photothermal Catalysis for VOCs Elimination: From Catalyst Design to Applications. *Green Energy & Environment* 2022. <https://doi.org/10.1016/J.GEE.2022.02.006>.
- (3) Chang, T.; Wang, Y.; Wang, Y.; Zhao, Z.; Shen, Z.; Huang, Y.; Veerapandian, S. K. P.; De Geyter, N.; Wang, C.; Chen, Q.; Morent, R. A Critical Review on Plasma-Catalytic Removal of VOCs: Catalyst Development, Process Parameters and Synergetic Reaction Mechanism. *Science of The Total Environment* 2022, 828, 154290. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.154290>.
- (4) Liu, R.; Wu, H.; Shi, J.; Xu, X.; Zhao, D.; Ng, Y. H.; Zhang, M.; Liu, S.; Ding, H. Recent Progress on Catalysts for Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review. *Catalysis Science and Technology*. Royal Society of Chemistry September 29, 2022, pp 6945–6991. <https://doi.org/10.1039/d2cy01181f>.
- (5) Climate, U. S. *A Critical Review of Impacts of Greenhouse Gas Emissions on The*; 2025.
- (6) Hu, Z.; Wang, Z.; Guo, Y.; Wang, L.; Guo, Y.; Zhang, J.; Zhan, W. Total Oxidation of Propane over a Ru/CeO₂ Catalyst at Low Temperature. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52 (16), 9531–9541. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03448>.
- (7) Sorbino, G.; Di Benedetto, A.; Italiano, C.; Thomas, M.; Vita, A.; Ruoppolo, G.; Landi, G. Novel Ni–Ru/CeO₂ Catalysts for Low-Temperature Steam Reforming of Methane. *Int. J. Hydrogen Energy* 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.385>.
- (8) Schilling, C.; Ziemba, M.; Hess, C.; Ganduglia-pirovano, M. V. Identification of Single-Atom Active Sites in CO Oxidation over Oxide-Supported Au Catalysts. *J. Catal.* 2020, 383, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.01.022>.
- (9) Guzman, J.; Gates, B. C. Catalysis by Supported Gold: Correlation between Catalytic Activity for CO Oxidation and Oxidation States of Gold. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (9), 2672–2673. <https://doi.org/10.1021/ja039426e>.
- (10) Trovarelli, A.; Llorca, J. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? *ACS Catalysis*. American Chemical Society July 7, 2017, pp 4716–4735. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01246>.
- (11) Zhang, J.; Cai, G.; Wang, W.; Ma, L.; Wang, X.; Jin, Z. Tuning of Emission by Eu³⁺ Concentration in a Pyrophosphate: The Effect of Local Symmetry. *Inorg. Chem.* 2020, 59 (4), 2241–2247. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02949>.
- (12) Ghosh, P.; Patra, A. Tuning of Crystal Phase and Luminescence Properties of Eu³⁺ Doped Sodium Yttrium Fluoride Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112 (9), 3223–3231. <https://doi.org/10.1021/jp7099114>.
- (13) Fernández-García, S.; Collins, S. E.; Tinoco, M.; Hungria, A. B.; Calvino, J. J.; Cauqui, M. A.; Chen, X. Influence of {111} Nanofaceting on the Dynamics of CO Adsorption and Oxidation over Au Supported on CeO₂ Nanocubes: An Operando DRIFT Insight. *Catal. Today* 2019, 336, 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.078>.
- (14) Collins, S. E.; Aguirre, A.; Chen, X.; Jose, J.; Juan, J.; Bernal, S. Reversible Deactivation of a Au/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ Catalyst in CO Oxidation: A Systematic Study of CO₂-Triggered Carbonate Inhibition. *J. Catal.* 2014, 316, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.016>.
- (15) Wang, X.; Van Bokhoven, J. A.; Palagin, D. Ostwald Ripening versus Single Atom Trapping: Towards Understanding Platinum Particle Sintering. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017, 19 (45), 30513–30519. <https://doi.org/10.1039/c7cp05887j>.
- (16) Khalakhan, I.; Bogar, M.; Vorokhta, M.; Kůš, P.; Yakovlev, Y.; Dopita, M.; Sandbeck, D. J. S.; Cherevko, S.; Matolínová, I.; Amenitsch, H. Evolution of the PtNi Bimetallic Alloy Fuel Cell Catalyst under Simulated Operational Conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12 (15), 17602–17610. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02083>.



- (17) Conesa, J. C. Computer Modeling of Surfaces and Defects on Cerium Dioxide. *Surf. Sci.* 1995, 339 (3), 337–352. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00595-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00595-1).
- (18) Castanet, U.; Feral-Martin, C.; Demourgues, A.; Neale, R. L.; Sayle, D. C.; Caddeo, F.; Flitcroft, J. M.; Caygill, R.; Pointon, B. J.; Molinari, M.; Majimel, J. Controlling the {111}/{110} Surface Ratio of Cuboidal Ceria Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11 (12), 11384–11390. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b21667>.
- (19) Liu, P.; Zheng, C.; Liu, W.; Wu, X.; Liu, S. Oxidative Redispersion-Derived Single-Site Ru/CeO₂ Catalysts with Mobile Ru Complexes Trapped by Surface Hydroxyls Instead of Oxygen Vacancies. *ACS Catalysis* 2024, 14 (8), 6028–6044. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c01230>.
- (20) Fraga, G.; Konarova, M.; Massin, L.; Deshan, A. D. K.; Rackemann, D.; Laycock, B.; Pratt, S.; Batalha, N. Reduction of RuO₂ Nanoparticles Supported on Silica by Organic Molecules: A Strategy for Nanoparticle Redispersion. *J. Mater. Chem. A Mater.* 2025, 13 (10), 7445–7460. <https://doi.org/10.1039/d4ta08563a>.
- (21) Aitbekova, A.; Wu, L.; Wrasman, C. J.; Boubnov, A.; Hoffman, A. S.; Goodman, E. D.; Bare, S. R.; Cargnello, M. Low-Temperature Restructuring of CeO₂-Supported Ru Nanoparticles Determines Selectivity in CO₂ Catalytic Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140 (42), 13736–13745. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07615>.
- (22) Aziz, M. A. A.; Jalil, A. A.; Wongsakulphasatch, S.; Vo, D. V. N. Understanding the Role of Surface Basic Sites of Catalysts in CO₂ Activation in Dry Reforming of Methane: A Short Review. *Catalysis Science and Technology*. Royal Society of Chemistry 2020, pp 35–45. <https://doi.org/10.1039/c9cy01519a>.
- (23) Maciejewska Kamila; Paściak Agnieszka; Szalkowski Marcin; Ptak Maciej; Bednarkiewicz Artur; Marciniak Lukasz. Two-Dimensional Photo-Thermo-Polymerisation of MMA with Cr³⁺-Doped Nanoheaters. *Mater. Res. Bull.* 2023, 160, 112119.



(iii) Lista opublikowanych prac.

Łączna liczba publikacji: 58. Łączna liczba cytowań: 587 (Google Scholar), 531 – Łączna liczba cytowani (Scopus), Liczba cytowani bez autocytowań 436 (Scopus)

H-index: 13 (Google Scholar), 12 (Scopus)

2026 rok -dziś

1. Bezkravna, O.; Lisiecki, R.; **Bezkravnyi, O. S.**; Khalakhan, I.; Dereń, P. J. Up-Conversion and Vis-Luminescent Properties of Pr^{3+} Ions in $\text{SiO}_2\text{--CaF}_2$ Sol-Gel Nanoceramic. *Mater. Sci. Eng. B* **2026**, 323, 118892.
2. Khalyavka, T. O.; Shymanovska, V. V.; Gavrilko, T. A.; Manuilov, E. V.; Klishevich, G. V.; Szymański, D.; Chaika, M.; **Bezkravnyi, O.**; Baran, J.; Drozd, M.; Grivel, J.-C. Synthesis and Characterization of Nanostructured Co–Si Co-Doped TiO_2 with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance in Phenol Red Degradation. *Ceram. Int.* **2026**, **52**, 1221-1236
3. O. S. Pylypchuk, V. V. Vainberg, V. N. Poroshin, A. V. Terebilenko, A. S. Nikolenko, V. I. Popenko, A. S. Tolochko, M. V. Olenchuk, **O. Bezkravnyi**, G. I. Dovbeshko, T. Sabov, B.M. Romaniuk, S.V. Kolotilov, A.N. Morozovska. The impact of morphological structure and flexo-chemical strains on the electric transport mechanisms in molybdenum-disulfide-oxide nanoflakes. *Nanotechnology* 2026, 37, 065202
4. Krivchikov, A. I.; Jeżowski, A.; Barabashko, M. S.; Dolbin, A. V.; Vinnikov, N. A.; Cherednychenko, S. V.; Horbatenko, Y. V.; Korolyuk, O. A.; Bezkravnyi, O.; Hurova, D. E.; Romantsova, O. O.; Szewczyk, D. Impact of Compaction and Thermal Annealing on the Low-Temperature Heat Capacity of Graphene Oxide. *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* 2026, 1–15.

2025 rok

5. **Bezkravnyi, O.**; Kraszkiewicz, P.; Vorochta, M. The Effect of H_2 Pressure on the Reduction of CeO_2 Nanocrystals. *Low Temp. Phys.* **2025**, 51 (12), 1504–1509.
6. Bezkravna, O.; Lisiecki, R.; **Bezkravnyi, O. S.**; Dereń, P. J. UV Up-Conversion and Vis-Luminescent Properties of CaF_2 Crystallites Doped with Pr^{3+} Ions. *J. Alloys Compd.* **2025**, 1047, 185075.
7. **Bezkravnyi, O.**; Divins, N. J.; Serrano, I.; Garcia, X.; Kraszkiewicz, P.; Ptak, M.; Pawlyta, M.; Kepinski, L.; Llorca, J. Anticoking Effect of Eu^{3+} Doping of the Ru/Ceria Catalyst in the MSR Reaction for Hydrogen Generation. *J. Phys. Chem. C* **2025**, 129 (41), 18513–18518.
8. **Bezkravnyi, O.** Comprehensive H_2 -TPR Study of the Lanthanide Oxides Reducibility. *J. Cluster Sci.* **2025**, 36, 1-13.
9. Barabashko, M. S.; Krivchikov, A. I.; Jeżowski, A.; **Bezkravnyi, O.**; Bagatskii, M. I.; Sumarokov, V. V.; Boiko, V.; Szewczyk, D. Experimental Evidence of Flexural Phonons in Low-Temperature Heat Capacity of Carbon Nanotubes. *Carbon Trends* **2025**, 19, 100479.

10. Danilov, M. O.; Dovbeshko, G. I.; Boiko, V. V.; Rusetskyi, I. A.; Gnatyuk, O. P.; Gubareni, I. V.; **Bezkravnyi, O. S.**; Fomanyuk, S. St.; Kolbasov, G. Ya. g-C₃N₄-HNO₃-Treated Partially Unzipped Carbon Nanotubes Hybrid Composites for Oxygen Electrodes of Alkaline Fuel Cells. *Monatsh. Chem.* **2025**, 156, 515–521.
11. Dinhová, T. N.; **Bezkravnyi, O.**; Piliat, L.; Khalakhan, I.; Chakraborty, S.; Ptak, M.; Kraszkiewicz, P.; Vaidulych, M.; Mazur, M.; Vajda, Š.; Kepinski, L.; Vorochta, M.; Matolínová, I. Unraveling the Effects of Reducing and Oxidizing Pretreatments and Humidity on the Surface Chemistry of the Ru/CeO₂ Catalyst during Propane Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2025**, 129 (3), 1746–1757.
12. **Bezkravnyi, O.**; Szymczak, M.; Marciniak, Ł.; Seminko, V.; Kraszkiewicz, P.; Małecka, M.; Pawlyta, M.; Vorochta, M.; Matolinova, I. Advances and Limitations of the Eu³⁺ Luminescent Probe for Monitoring Ce⁴⁺/Ce³⁺ Transitions in Ceria. *J. Phys. Chem. C* **2025**, 129 (3), 1724–1732.
13. Terebilenko, A. V.; Olenchuk, M. V.; Mazur, D. O.; Nikolenko, A. S.; Popenko, V. I.; Dovbeshko, G. I.; **Bezkravnyi, O.**; Sabov, T.; Romanyuk, B. M.; Poroshin, V. N.; Ryabukhin, S. V.; Volochnyuk, D. M.; Kolotilov, S. V. Influence of Formation Temperature on the Morphology of MoS₂ and Its Catalytic Properties in the Hydrogenation of Isomeric Bromoquinolines to Bromo-1,2,3,4-Tetrahydroquinolines. *Dalton Trans.* **2025**, 54 (35), 13057–13070.
14. Kujawa, D.; Grzegórska, A.; Zielińska-Jurek, A.; Fandzloch, M.; **Bezkravnyi, O.**; Głuchowski, P. Enhancement of carbamazepine photodegradation using hybrid of phosphorescent carbon dots coupled with highly porous TiO₂ photocatalyst. *Dalton Trans.* **2025**, 54 (4), 1504–1520.

2024 rok

15. Pinchuk, N. D.; Piecuch, A.; Charczuk, N.; Sobierajska, P.; Targonska, S.; **Bezkravnyi, O.**; Ogórek, R.; Wang, Y.; Wiglus, R. J. Effect of Silver Ion and Silicate Group on the Antibacterial and Antifungal Properties of Nanosized Hydroxyapatite. *Sci. Rep.* **2024**, 14 (1), 29339.
16. Krisanova, N.; Pozdnyakova, N.; Pastukhov, A.; Dudarenko, M.; Tarasenko, A.; Borysov, A.; Driuk, M.; Tolochko, A.; **Bezkravnyi, O.**; Paliienko, K.; Sivko, R.; Gnatyuk, O.; Dovbeshko, G.; Borisova, T. Synergistic Neurological Threat from Cu and Wood Smoke Particulate Matter. *Food Chem. Toxicol.* **2024**, 193, 115009.
17. Kotulska, A. M.; Prorok, K.; **Bezkravnyi, O.**; Pilch-Wrobel, A.; Bednarkiewicz, A. Role of Energy Migration in the Efficiency of Upconversion-Based Resonance Energy Transfer to Organic Acceptors. *J. Lumin.* **2024**, 275, 120823.
18. Pinchuk, N. D.; Sobierajska, P.; Szyszka, K.; **Bezkravnyi, O.**; Wiglus, R. J. Preparation of Nanohydroxyapatite with Diverse Morphologies and Optimization of Its Effective Aqueous Colloidal Dispersions for Biomedical Applications. *Ceram. Int.* **2024**, 50 (15), 27426–27435.
19. **Bezkravnyi, O.**; Szymczak, M.; Marciniak, Ł.; Kraszkiewicz, P.; Boiko, V.; Vorochta, M.; Matolinova, I.; Kepinski, L. Eu³⁺ Species as a Luminescent Probe for Fast Monitoring of the Chemical State of Ceria Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128 (25), 10465–10473.



20. **Bezkrvnyi, O.**; Kraszkiewicz, P.; Vorochta, M. In Situ Study of the Effect of the Exposed Surface of Ceria (100 vs 111) on the Highly Oxidized Species Formation on Ru/Ceria Catalysts. *Acta Phys. Pol. A* **2024**, *145* (6), 310-314.
21. Cherednichenko, S. V.; Andrievsky, G. V.; Vinnikov, N. A.; Dolbin, A. V.; Kosevich, M. V.; Shelkovsky, V. S.; Basnukaeva, R. M.; Gnatyuk, O. P.; **Bezkrvnyi, O.**; Ptak, M.; Chaika, M.; Kuzema, P. O.; Dovbeshko, G. I. Raman, UV-Vis, MS, and IR Characterization of Molecular-Colloidal Solution of Hydrated Fullerenes C₆₀ Obtained Using Vacuum-Sublimation Cryogenic Deposition Method. *Low Temp. Phys.* **2024**, *50* (3), 248–256.
22. Rebrova, N.; Zdeb, P.; Lemanski, K.; Macalik, B.; **Bezkrvnyi, O.**; Dereń, P. J. Upconversion Luminescence Properties of Pr³⁺-Doped BaYF₅ Nanoparticles Prepared by Microwave Hydrothermal Method. *Inorg. Chem.* **2024**, *63* (6), 3028–3036.

2023 rok

23. Pinchuk, N. D.; Pasciak, A.; Pasciak, G.; Sobierajska, P.; Chmielowiec, J.; **Bezkrvnyi, O.**; Kraszkiewicz, P.; Wiglusz, R. J. Photothermal Conversion Efficiency of Silver and Gold Incorporated Nanosized Apatites for Biomedical Applications. *ACS Omega* **2023**, *8* (44), 41302–41309.
24. Bezkrvna, O.; Zdeb, P.; **Bezkrvnyi, O.**; Lisiecki, R.; Dereń, P. J. Micro- and Nanocrystalline LuPO₄ (Ln³⁺: Nd, Pr)—Morphology, Luminescence, and Inter-Ionic Interplays. *Acta Phys. Pol. A* **2023**, *144* (4), 263-272.
25. Żemojtel, P.; Olejniczak, A.; Tomala, R.; Cichy, B.; Radosiński, Ł.; de Araujo Maia, A. F.; **Bezkrvnyi, O.**; Stręk, W. Understanding Continuous Wave Laser-Induced Chemical Reactions at Micro- and Nano-Diamond–Glass Interface under Infrared Excitation. *Mater. Res. Express* **2023**, *10* (9), 095601.
26. Chaika, M.; Tomala, R.; **Bezkrvnyi, O.**; Stręk, W. Spectroscopic Properties of Cr, Yb:YAG Nanocrystals under Intense NIR Radiation. *Mater. Res. Bull.* **2023**, *163*, 112201.
27. Olejniczak, A.; Tomala, R.; Żemojtel, P.; de Araujo Maia, A. F.; **Bezkrvnyi, O.**; Macalik, B.; Ignatenko, O.; Beben, D.; Stręk, W. Structural and Optical Characterization of Synthetic Diamonds in Nano-, Micro-, and Millimetre Scale. *Opt. Spectrosc.* **2023**, *131* (6), 434–440.
28. Barabashko, M. S.; Basnukaeva, R. M.; Dolbin, A. V.; Drozd, M.; **Bezkrvnyi, O.**; Tkachenko, M. V. Influence of MWCNTs Additives on the Thermal Conductivity of HA–MWCNTs Composite. *Low Temp. Phys.* **2023**, *49* (6), 737–742.
29. Chaika, M.; Tomala, R.; **Bezkrvnyi, O.**; Stręk, W. The Influence of Nonradiative Relaxation on Laser-Induced White Emission Properties in Cr:YAG Nanopowders. *J. Lumin.* **2023**, *257*, 119734.
30. Paściak, A.; Misiak, M.; Trejgis, K.; Elżbieciak-Piecka, K.; **Bezkrvnyi, O.**; Marciniak, Ł.; Bednarkiewicz, A. Highly-Doped Lanthanide Nanomaterials for Efficient Photothermal Conversion—Selection of the Most Promising Ions and Matrices. *J. Alloys Compd.* **2023**, *934*, 167900.

31. Dudek, M.; Korczak, Z.; Prorok, K.; **Bezkrvnyi, O.**; Sun, L.; Szalkowski, M.; Bednarkiewicz, A. Understanding Yb³⁺-Sensitized Photon Avalanche in Pr³⁺ Co-Doped Nanocrystals: Modeling and Optimization. *Nanoscale* **2023**, *15* (46), 18613–18623.
32. Kosman, R.; Wawrzyńczyk, D.; Nyk, M.; Pawlyta, M.; **Bezkrvnyi, O.**; Cichy, B. Zn, Cd, and Hg Doping of AgInS₂ Quantum Dots—Efficient Strategy to Modify Nonlinear Absorption. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11* (31), 10758–10769.

2022 rok

33. Piliai, L.; Matvija, P.; Dinhová, T. N.; Khalakhan, I.; Skála, T.; Doležal, Z.; **Bezkrvnyi, O.**; Kepinski, L.; Vorokhta, M.; Matolínová, I. In Situ Spectroscopy and Microscopy Insights into the CO Oxidation Mechanism on Au/CeO₂(111). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (50), 56280–56289.
34. **Bezkrvnyi, O.**; Bruix, A.; Blaumeiser, D.; Piliai, L.; Schötz, S.; Bauer, T.; Khalakhan, I.; Skala, T.; Matvija, P.; Kraszkiewicz, P.; Pawlyta, M.; Vorokhta, M.; Matolínová, I.; Libuda, J.; Neyman, K. M.; Kępiński, L. Metal–Support Interaction and Charge Distribution in Ceria-Supported Au Particles Exposed to CO. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (17), 7916–7936.
35. Kosman, R.; Olejniczak, A.; Pawlyta, M.; **Bezkrvnyi, O.**; Cichy, B. Spectroscopic and Structural Implications of Hosting Zn²⁺, Cd²⁺, and Hg²⁺ Ions in the AgInS₂ Quantum Dots. *J. Alloys Compd.* **2022**, *911*, 164977.
36. Pasciak, A.; Marin, R.; Abiven, L.; Pilch-Wróbel, A.; Misiak, M.; Xu, W.; Prorok, K.; **Bezkrvnyi, O.**; Marciniak, Ł.; Chanéac, C.; Gazeau, F.; Bazzi, R.; Roux, S.; Viana, B.; Lehto, V.-P.; Jaque, D.; Bednarkiewicz, A. Quantitative Comparison of the Light-to-Heat Conversion Efficiency in Nanomaterials Suitable for Photothermal Therapy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (29), 33555–33566.
37. Woźniak, P.; Małecka, M. A.; Kraszkiewicz, P.; Miśta, W.; **Bezkrvnyi, O.**; Chinchilla, L.; Trasobares, S. Confinement of Nano-Gold in 3D Hierarchically Structured Gadolinium-Doped Ceria Mesocrystal: Synergistic Effect of Chemical Composition and Structural Hierarchy in CO and Propane Oxidation. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12* (23), 7082–7113.
38. **Bezkrvnyi, O.**; Vorokhta, M.; Pawlyta, M.; Ptak, M.; Piliai, L.; Xie, X.; Dinhová, T. N.; Khalakhan, I.; Matolínová, I.; Kepinski, L. In Situ Observation of Highly Oxidized Ru Species in Ru/CeO₂ Catalyst under Propane Oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10* (31), 16675–16684.

2021 rok

39. **Bezkrvnyi, O. S.**; Kraszkiewicz, P.; Miśta, W.; Kepinski, L. The Sintering of Au Nanoparticles on Flat {100}, {111} and Zigzagged {111}-Nanofaceted Structures of Ceria and Its Influence on Catalytic Activity in CO Oxidation and CO PROX. *Catal. Lett.* **2021**, *151* (4), 1080–1090.

2020 rok

40. Nawrot, K. C.; Wawrzyńczyk, D.; Bezkravnyi, O.; Kępiński, L.; Cichy, B.; Samoć, M.; Nyk, M. Functional CdS-Au Nanocomposite for Efficient Photocatalytic, Photosensitizing, and Two-Photon Applications. *Nanomaterials* **2020**, *10* (4), 715.
41. **Bezkravnyi, O. S.**; Blaumeiser, D.; Vorokhta, M.; Kraszkiewicz, P.; Pawlyta, M.; Bauer, T.; Libuda, J.; Kepinski, L. NAP-XPS and In Situ DRIFTS of the Interaction of CO with Au Nanoparticles Supported by $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ Nanocubes. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (10), 5647–5656.
42. **Bezkravnyi, O. S.**; Vorokhta, M.; Małecka, M.; Miśta, W.; Kepinski, L. NAP-XPS Study of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ and $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ Reduction in $\text{Au}/\text{Ce}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{O}_2$ Catalyst. *Catal. Commun.* **2020**, *135*, 105875.

2019 rok

43. **Bezkravnyi, O.**; Kraszkiewicz, P.; Krivtsov, I.; Quesada, J.; Ordóñez, S.; Kepinski, L. Thermally Induced Sintering and Redispersion of Au Nanoparticles Supported on $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ Nanocubes and Their Influence on Catalytic CO Oxidation. *Catal. Commun.* **2019**, *131*, 105798.
44. Małecka, M. A.; Kraszkiewicz, P.; **Bezkravnyi, O.** Catalysis by Shapely Nanocrystals of the $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-x/2}$ Mixed Oxides—Synthesis and Phase Stability. *Mater. Charact.* **2019**, *155*, 109796.
45. Cichy, B.; Olejniczak, A.; **Bezkravnyi, O.**; Kepinski, L.; Stręk, W. Defects Mediated Charge Disturbance in Quantum-Confined $\text{Ag}_x\text{S}/\text{AgInS}_2$ Random Alloys—Toward Slowly Decaying Quantum Dot Emitters. *J. Alloys Compd.* **2019**, *798*, 290–299.

2018 rok

46. **Bezkravnyi, O. S.**; Kraszkiewicz, P.; Ptak, M.; Kepinski, L. Thermally Induced Reconstruction of Ceria Nanocubes into Zigzag {111}-Nanofaceted Structures and Its Influence on Catalytic Activity in CO Oxidation. *Catal. Commun.* **2018**, *117*, 94–98.
47. **Bezkravnyi, O.**; Małecka, M. A.; Lisiecki, R.; Ostroushko, V.; Thomas, A. G.; Gorantla, S.; Kepinski, L. The Effect of Eu Doping on the Growth, Structure and Red-Ox Activity of Ceria Nanocubes. *CrystEngComm* **2018**, *20* (12), 1698–1704.

2016 rok

48. **Bezkravnyi, O. S.**; Lisiecki, R.; Kepinski, L. Relationship between Morphology and Structure of Shape-Controlled CeO_2 Nanocrystals Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *Cryst. Res. Technol.* **2016**, *51* (10), 554–560.
49. **Bezkravnyi, O. S.**; Matveevskaya, N. A.; Yanovsky, V. V.; Tolmachev, A. V. Porosity of Spherical $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ Crystalline Particles. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (1), 843–846.

2015 rok

50. **Bezkravnyi, O. S.**; Matveevskaya, N. A.; Yermolayeva, Yu. V.; Tolmachev, A. V.; Prymak, O.; Eppler, M.; Baumer, V. N. Synthesis, Morphology and Structure of the

Dense $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ Spherical Shape Particles. *Cryst. Res. Technol.* **2015**, 50 (8), 621–625.

51. **Bezkravnyi, O. S.**; Yermolayeva, Yu. V.; Matveevskaya, N. A.; Danylenko, M. I.; Baumer, V. N.; Parkhomenko, S. V.; Tolmachev, A. V. Influence of Time-Temperature Parameters on the Structure and Photoluminescence of $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ Crystalline Spheres. *J. Mater. Eng. Perform.* **2015**, 24 (2), 859–863.
52. **Bezkravnyi, O. S.**; Yermolayeva, Yu. V.; Yanovskii, V. V.; Dulina, N. A.; Prymak, O.; Baumer, V. N.; Danilenko, N. I.; Tolmachev, A. V. Structure and Morphology of Spherical Crystalline $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ Particles. *Inorg. Mater.* **2015**, 51 (1), 51–56.

2014 rok

53. **Bezkravnyi, O. S.**; Babayevskaya, N. V.; Mateychenko, P. V.; Vovk, O. M.; Doroshenko, A. G.; Sofronov, D. S. Structure and Morphological Stability of $(Lu_{1-x}Eu_x)_2O_3$ Thin Films. *Cryst. Res. Technol.* 2014, 49 (2–3), 85–91.
54. **Bezkravnyi, O.**; Yermolayeva, Y. V.; Vovk, O.; Dobrotvorskaya, M. V.; Chaika, M.; Tolmachev, A. V. Morphology of Lead Sulfide Crystalline Particles in Size-Limited State. *Funct. Mater.* 2014, 21 (4), 467–471.
55. Zaitsev, S. V.; Yermolayeva, Yu. V.; Gruzintsev, A. N.; Kudrenko, E. A.; Zverkova, I. I.; **Bezkravnyi, O.**; Tolmachev, A. V.; Emelchenko, G. A. Geometry Effect on Spontaneous Emission Decay in Nanosized Y_2O_3 - Eu^{3+} Particles. *Opt. Mater.* 2014, 37, 714–717.
56. Gruzintsev, A. N.; Ermolaeva, Yu. V.; Matveevskaya, N. A.; **Bezkravnyi, A. S.**; Tolmachev, A. V.; Emel'chenko, G. A. Size-Dependent Luminescence of Spherical Y_2O_3 :Er Nanoparticles. *Inorg. Mater.* **2014**, 50 (11), 1099–1103.

2013 rok

57. **Bezkravnyi, A. S.**; Babayevskaya, N. V.; Mateichenko, P. V.; Vovk, O. M.; Savina, Yu. N.; Kapustnik, A. K. The Structure, Morphology and Electrical Properties of $Ni_{1-x}Li_xO$ Films Prepared by Sol–Gel Method. *Kharkiv Univ. Bull. Chem. Ser.* **2013**, 22, 187–193.

2010 rok

58. Babayevskaya, N. V.; **Bezkravnyi, A. S.**; Mateychenko, P. V.; Vovk, O. M.; Yavetskiy, R. P. Sol-Gel Processing of Transparent Lu_2O_3 : Eu^{3+} Phosphor Films. *Funct. Mater.* **2010**, 17 (4), 537–542.

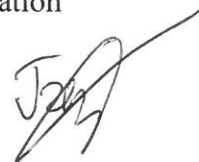
IV) Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej:

(i) Uczestnictwo w projektach:

- (1) 2018–2020 NCN, PRELUDIUM 14 (UMO-2017/27/N/ST5/02731) – kierownik projektu;
- (2) 2017–2020 NCN, SONATA 11 (UMO-2016/21/D/ST5/01640) – wykonawca;
- (3) 2019–2022 NCN, SONATA 14 (2018/31/D/ST5/01328) – wykonawca;
- (4) 2022–2023 NCBiR, LIDER XII (LIDER/26/0121/L-12/20/NCBR/2021) – wykonawca;
- (5) 2023–obecnie NCN, OPUS 22 (UMO-2021/43/B/ST5/01244) – wykonawca;
- (6) 2023–obecnie Weave-UNISONO (UMO-2022/04/Y/ST5/00081) – wykonawca;
- (7) 2025–obecnie NCN, OPUS 26 (UMO-2023/51/B/ST5/00837) – wykonawca.
- (8) 2026–obecnie projekt bilateralny (Wgląd uzyskany metodą in-situ IR w charakter centrów aktywnych katalizatorów na bazie Ru/Ceria) pomiędzy Polską Akademią Nauk oraz Bułgarską Akademią Nauk. – koordynator z Polskiej strony.

(ii) Uczestnictwo w konferencjach (2020-dzisiaj):

- (1) NanoScience@Surfaces 2016 – Summer School on NanoScience@Surfaces (Cambridge, United Kingdom, 1–4.08.2016). „Morphology and structural features of cube-shaped $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ nanoparticles synthesized by microwave assisted hydrothermal method”. O. S. Bezkravnyi, R. Lisiecki, L. Kępiński. Prezentacja posterowa.
- (2) SECAT 2017 – 17th International Conference on Surface Chemistry and Catalysis (Oviedo, Spain, 26–28.06.2017). „Formation of shape selective $\text{Ce}_{1-x}\text{REE}_x\text{O}_2$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) nanoparticles by oriented attachment mechanism in microwave-assisted hydrothermal conditions”. O. S. Bezkravnyi, R. Lisiecki, M. Małecka, L. Kępiński. Prezentacja ustna.
- (3) EM 2017 – XVI International Conference on Electron Microscopy (Jachranka, Polska, 10–13.09.2017). „Defect structure of cube-shaped $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ nanoparticles”. O. S. Bezkravnyi, M. Małecka, S. Gorantla, L. Kępiński. Prezentacja ustna. Prezentacja wyróżniona III miejscem w konkursie na najlepszy referat doktorantów.
- (4) CeO_2 Catalysis 2018 – 3rd International Conference „Fundamental and Applications of Cerium Dioxide in Catalysis” (Barcelona, Hiszpania, 25–27.06.2018). „Thermally induced surface reconstruction of ceria nanocubes and its effect on their catalytic efficiency”. O. S. Bezkravnyi, M. Małecka, P. Kraszkiewicz, S. Gorantla, L. Kępiński. Prezentacja ustna.
- (5) EAAOP 2019 – 6th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (Portorož, Słowenia, 26–30.06.2019). „ $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ nanocubes as active supports for Au nanoparticles in carbon monoxide oxidation



- reaction". O. S. Bezkrivnyi, P. Kraszkiewicz, I. Krivtsov, M. Vorokhta, L. Kępiński. Prezentacja ustna.
- (6) AMBRA 2022 – 1st International Conference on Advanced Materials for Bio-Related Applications (Wrocław, Polska, 16–19.05.2022). „Photon avalanche in Pr^{3+} and Yb^{3+} co-doped $\beta\text{-NaYF}_4$ nanocrystals". M. Dudek, Z. Korczak, M. Szalkowski, O. Bezkrivnyi, M. Misiak, A. Bednarkiewicz. Prezentacja posterowa.
 - (7) DPC 2022 – 21st International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (Wrocław, Polska, 4–9.09.2022). „Photon avalanche in Pr^{3+} and Yb^{3+} co-doped $\beta\text{-NaYF}_4$ nanocrystals". M. Dudek, Z. Korczak, M. Szalkowski, O. Bezkrivnyi, M. Misiak, A. Bednarkiewicz. Prezentacja posterowa.
 - (8) CM-LTP 2023 – III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (Charków, Ukraina, 5–11.06.2023). „In-situ insights into metal-support interaction in ceria-supported metal catalysts". O. S. Bezkrivnyi, M. Vorokhta, P. Kraszkiewicz, L. Kępiński. Prezentacja ustna (on-line).
 - (9) NANOBIOPHYSICS 2025 – 9th International Conference „Nanobiophysics: Fundamental and Applied Aspects" (Charków, Ukraina, 6–9.10.2025). „Potential of Eu^{3+} as a luminescent marker for rapid monitoring of the $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ transitions in CeO_2 catalyst". O. Bezkrivnyi, M. Szymczak, L. Marciniak, M. Vorokhta. Prezentacja ustna (on-line).
 - (10) APXPS 2025 – 12th Annual Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Workshop (Brookhaven National Laboratory, USA, 9–12.12.2025). „Surface chemistry of Ru on ceria: a model catalyst approach". M. Vorokhta, T. N. Dinhova, L. Piliari, S. Chakraborty, T. Skála, P. Matvija, O. Bezkrivnyi, I. Matolínová. Prezentacja posterowa.

(iii) Wykłady poza macierzystym Instytutem (2023-dzisiaj):

- (1) 26.03.2019 „Gold nanoparticles supported by shape-selected $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ nanocrystals as active and stable catalysts for CO oxidation" – seminarium w Interface Research and Catalysis Group, Erlangen Catalysis Resource Center, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen–Nürnberg (Niemcy), na zaproszenie prof. J. Libudy.
- (2) 21.04.2023 „In-situ study of ceria-supported metal catalysts" – wspólne seminarium on-line pomiędzy Oddziałem Chemii Nanomateriałów i Katalizy/ Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu (Polska) oraz Instytutem Materiałów Scyntylicyjnych NAN Ukrainy.
- (3) 25.05.2023 „NAP-XPS study of the chemical state of Ru/Ceria-based catalysts under the realistic conditions of propane oxidation" – wspólne seminarium on-line pomiędzy Zakładem Oddziałem Chemii Nanomateriałów i Katalizy / Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu (Polska) oraz Instytutem Materiałów Scyntylicyjnych NAN Ukrainy.
- (4) 07.03.2024 „Shape-selective synthesis of ceria nanoparticles: from fundamentals to practical aspects" – seminarium w Grupie Nanomateriałów, Uniwersytet Karola (Czechy).
- (5) 25.03.2025 „NAP-XPS study of the chemical state of Ru/Ceria-based catalysts under the realistic conditions of propane oxidation" – wspólne seminarium on-line pomiędzy Oddziałem Chemii Nanomateriałów i Katalizy / Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu (Polska) oraz Instytutem Materiałów Scyntylicyjnych NAN Ukrainy.

- (6) 24.11.2025 „Insights into the surface chemistry of a Ru/CeO₂ catalyst under operational conditions” – wykład zaproszony na seminarium „AP-XPS at SOLARIS: Defining Research Directions” w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie (Polska).
- (7) 23.01.2026 „NAP-XPS and SRPES study of Metal/Ceria-based catalysts” – wykład zaproszony na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.
- (8) 09.02.2026 „*In-situ study of the surface chemistry in catalysis: from fundamentals to practical aspects for green chemistry technologies*” – wykład zaproszony na Politechnika Śląska w Gliwicach, Polska (w trybie on-line).
- (9) 02.03.2026 “Surface chemistry of Au and Ru on ceria: NAP-XPS and SRPES study” – wykład zaproszony na Grupa Spektroskopii Wysokociśnieniowej, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, Polska.

(iv) Wyjazdy zagraniczne:

(a) Wyjazdy w Ramach programu CERIC:

- (1) 04–08.02.2019 (projekt nr 20187027) – pomiary NAP-XPS.
- (2) 17–21.02.2020 (projekt nr 20197033) – pomiary NAP-XPS.
- (3) 01–06.03.2022 (projekt nr 20217203) – pomiary NAP-XPS.
- (4) 06–10.03.2023 (projekt nr 20227202) – pomiary NAP-XPS.
- (5) 16–21.10.2023 (projekt nr 20232051) – pomiary SRPES.
- (6) 02–06.10.2023 (projekt nr 20257141) – pomiary NAP-XPS.
- (7) 02–06.02.2026 (projekt nr 20257141) – pomiary NAP-XPS.

(b) Wyjazdy w Ramach wizyt studyjnych BWZ PAN (2020-dziś):

- (1) 29.09.2024–04.10.2025 staż badawczy w grupie prof. Jordiego Llorcy na Politechnice Katalońskiej (Hiszpania). Testy reakcji MSR katalizatorów Ru/CeO₂;

(c) Wyjazdy w ramach współpracy naukowej (2020-dziś):

- (1) 09–10.2021 staż badawczy w grupie Nanomateriałów (prof. Iva Matolinova) na Uniwersytecie Karola (Czechy), dotyczący badań metodą NAP-XPS stanu chemicznego katalizatorów na bazie CeO₂ w warunkach reakcyjnych (in-situ).
- (2) 12–17.10.2025 staż badawczy w grupie prof. K. Hadjiivanova w Instytucie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej Bułgarskiej Akademii Nauk, dotyczący pomiarów w podczerwieni adsorpcji ¹⁵N₂ i CO na katalizatorach CeO₂ oraz Ru/CeO₂

VI) Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę:

(i) Opieka nad praktykantami

- Klaudia Lipowczyk; Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii; Termin Praktyk: 28.07.2025-18.08.2025;
- Paweł Zawadzki; Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii; Termin Praktyk: 07-25.07.2025;
- Jagoda Mleczek; Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii; Termin Praktyk: 07-25.07.2025;
- Agata Dżaman; Wrocław University of Science and Technology; Termin Praktyk: 07.08-07.08.2025.

VII) Inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej:

(i) Nadrody

- O. Bezkravnyi, M. Małecka, S. Gorantla, L. Kępiński, *Defect structure of cube-shaped $Ce_{1-x}Eu_xO_2$ nanoparticles*, XVI Międzynarodowa Konferencja Mikroskopii Elektronowej, 10–13 września 2017 r., Jachranka, Polska, księga abstraktów – s. 40. Prezentacja ustna. Wystąpienie zostało nagrodzone III miejscem w konkursie na najlepsze referaty doktorantów.
- 17.05.2025 – Nagroda im. Artura Rojszczaka. (Nagroda Artura Rojszczaka została ustanowiona przez Klub Stypendystów Fundacji na rzecz Nauki Polskiej oraz samą Fundację dla upamiętnienia jednego z założycieli Klubu, Artura Rojszczaka. Każdego roku nagroda przyznawana jest młodemu naukowcowi (do 5 lat po uzyskaniu stopnia doktora), który nie tylko wyróżnia się w swojej dyscyplinie naukowej, lecz także charakteryzuje się humanistyczną postawą wobec świata, szerokimi horyzontami oraz chęcią niesienia pomocy innym).

(ii) Recenzowanie prac dla czasopism:

- Advanced Functional Materials
- ChemCatChem
- Small
- Optical Material

13.03.2026
Oleksii Bezkravnyi

