



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

dr hab. inż. Andrzej Koleżyński, prof. AGH
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych

Kraków, 20.07.2019 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgra Damiana Chlebdy, pt.

„Rozwój i zastosowanie metod *in situ* i *operando* spektroskopii molekularnej i mikroskopii sił atomowych do badań katalizatorów tlenkowych”

wykonanej pod kierunkiem Prof. dr hab. Joanny Łojewskiej
(Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie)

Podstawa formalna do sporządzenia recenzji:

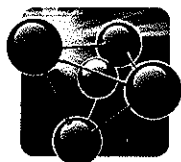
Pismo z dnia 10 czerwca 2019 roku Pana prof. dra hab. Piotra Kuśtrowskiego, Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie oraz umowa o dzieło nr WCH/F/UD/162/2019 z dnia 3 czerwca 2019 roku na wykonanie recenzji rozprawy doktorskiej w przewodzie doktorskim mgra Damiana Chlebdy.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Damiana Chlebdy dotyczy komplementarnego zastosowania spektroskopii w podczerwieni i Ramana w trybie *in situ* i *operando*, sprzężonej mikroskopii sił atomowych ze spektroskopią Ramana oraz dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej DRIFT, do analizy struktury i zachowania wybranych katalizatorów strukturalnych w reakcji całkowitego utleniania metanu.

Jednym z podstawowych wyzwań stojących przed współczesną katalizą jest szczegółowe poznanie i zrozumienie działania katalizatorów na poziomie molekularnym, pozwalające na efektywną modyfikację jego struktury i optymalizację działania w reakcjach katalitycznych. Obserwowany w ostatnich dziesięcioleciach dynamiczny rozwój metod badawczych służących charakterystyce struktury i właściwości fizykochemicznych ciał stałych, znacząco zwiększył możliwości badania takich materiałów na poziomie atomowym. Dotyczy to również materiałów o właściwościach katalitycznych. O ile jednak w przypadku wielu materiałów metody te stosowane standardowo są zazwyczaj w zupełności wystarczające do ich charakteryzacji, to w przypadku materiałów stosowanych w katalizie, bardzo ważne jest poznanie nie tylko struktury, ale również zachowania tychże materiałów w trakcie rzeczywistych procesów katalitycznych zachodzących na ich powierzchni. Stąd coraz większe znaczenie mają badania prowadzone z wykorzystaniem wspomnianych metod w warunkach *in situ* i *operando*. Co więcej, coraz powszechniej spotyka się również badania prowadzone z równoczesnym wykorzystaniem dwóch różnych metod, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie dodatkowych istotnych informacji na temat struktury, bądź zachowania danego materiału w warunkach pracy.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska której zasadnicze cele, zdefiniowane przez Autora, to
a) zastosowanie spektroskopii ramanowskiej i w podczerwieni w trybie *in situ* i *operando* do określenia struktury i mechanizmu działania układu bimetalicznego Co-Pd i pochodnych katalizatorów opartych na



wimic

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 25 39, fax +48 12 633 71 61
e-mail: kckizw@agh.edu.pl; web: kckizw.ceramika.agh.edu.pl
Bank Pekao S.A. Kraków, nr rachunku: 96 1240 4722 1111 0000 4858 2922
Regon: 000001577, NIP: 675 000 19 23

tlenku glinu (mono, bi i trójmetalicznych wariantów katalizatorów zawierających tlenki kobaltu, palladu i ceru) w testowej reakcji katalitycznego dopalania metanu; b) rozwój metody mikroskopii sił atomowych sprzężonej ze spektroskopią ramanowską, jako narzędzia do śledzenia zmian struktury katalizatorów w trakcie pracy oraz c) zastosowanie dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej do analizy danych spektroskopowych *in situ* DRIFTS dla układów katalitycznych, bardzo dobrze wpisuje się w ten wyraźny nurt współczesnych badań materiałowych.

Recenzowana rozprawa jest obszerna, liczy 211 stron, w tym 38 rysunków i fotografii, 15 tabeli oraz 252 pozycje literaturowe (o ile dobrze policzyłem, ponieważ w pracy zastosowano format przypisów postaci nazwisko autora plus rok, a alfabetyczna lista wszystkich cytowanych prac nie jest numerowana). Układ pracy jest logiczny i dość typowy dla prac doktorskich z zakresu nauk przyrodniczych i jak większość tego typu prac, recenzowana rozprawa składa się z wyraźnie postawionego celu badań, części literaturowej, części eksperymentalnej w której osobno przedstawiono opis sposobu otrzymywania i charakterystyki badanych materiałów i stosowanych metod badawczych oraz uzyskane wyniki wraz z ich szczegółową dyskusją. Pracę zamyka podsumowanie i wnioski oraz załącznik zawierający obliczone przez Autora macierze znaków dla widm 2DCoS w podczerwieni oraz bibliografia. Wszystkie ważne i niezbędne elementy, wymagane w tego typu rozprawach zostały w niej zawarte, a tytuł rozprawy jest spójny z założonym celem pracy i jej treścią.

Ocena merytoryczna rozprawy

Część literaturowa, licząca 39 stron, składa się z pięciu stosunkowo krótkich, odrębnych tematycznie rozdziałów, poprzedzonych krótkim wprowadzeniem w tematykę charakterystyki materiałów katalitycznych i standardowo stosowanych w tym celu metod eksperymentalnych. W pierwszym z nich, Autor przedstawił krótko rodzaje, opis działania i sposoby analizy centrów aktywnych w katalizie. Mimo, iż rozdział ten liczy tylko kilka stron, to jednak informacje w nim zawarte, są w zupełności wystarczające. Kolejny rozdział poświęcony został omówieniu problematyki związanej z katalitycznym dopalaniem metanu. Autor opisał budowę cząsteczki metanu i problem jej aktywacji, przedstawił opisane w literaturze, możliwe mechanizmy reakcji katalitycznego dopalania metanu na katalizatorach tlenkowych i rodzaje produktów pośrednich powstających w trakcie przebiegu reakcji poprzez dany mechanizm, by dalej przybliżyć krótko katalizator palladowy i sposoby jego modyfikacji celem poprawy aktywności katalitycznej i stabilności w warunkach procesowych poprzez zmianę nośnika tlenowego oraz dodatek innych tlenków metali.

Dwa kolejne rozdziały przeglądu literaturowego poświęcone zostały trzem głównym metodom eksperymentalnym stosowanym przez Autora rozprawy, spektroskopii w podczerwieni (szczególnie technice odbiciowej DRIFTS), spektroskopii Ramana i mikroskopii sił atomowych AFM. W przypadku dwóch pierwszych metod Autor przedstawił podstawy tych metod, wybrane zastosowania w katalizie oraz w badaniach *in situ* i *operando* katalitycznego dopalania metanu, a omawiając metodę AFM, przedstawił podstawy tej metody oraz możliwości jej zastosowania w analizach *in situ* jako metody samodzielnej oraz w połączeniu ze spektroskopią Ramana, pozwalającym na uzyskanie map AFM/Raman zawierających wartościowe, komplementarne dane na temat mikrostruktury i składu chemicznego powierzchni nośnika i katalizatora.

Ostatni, zaledwie 3-stronicowy rozdział części literaturowej poświęcony został przybliżeniu podstaw analizy danych spektroskopowych z wykorzystaniem metod statystycznych, a dokładniej klasycznej już dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej 2DCoS, pozwalającej na wyodrębnienie z danych spektroskopowych (np. widm IR) informacji na temat (często subtelnego) wpływu wybranego bodźca (temperatury, ciśnienia, składu chemicznego itp.) na postać widm. Uzyskane widma dwuwymiarowe pozwalają na wzmocnienie rozdzielczości widmowej i bardziej precyzyjną, szczegółową analizę zmian intensywności poszczególnych pasm i korelacji tych zmian (oraz, co istotne, ich kolejności) dla różnych

pasm. Metoda ta jest szczególnie atrakcyjna w przypadku badania właściwości strukturalnych katalizatorów oraz procesów katalitycznych, zachodzących na ich powierzchniach w warunkach rzeczywistych, ponieważ pozwala na badanie zarówno wpływu nieperiodycznego bodźca na układ katalityczny i zmianę jego właściwości strukturalnych, jak i analizę powstających w układzie produktów przejściowych i stąd mechanizmu reakcji katalitycznej.

Podsumowując, należy stwierdzić, że część literaturowa jest dobrze napisana i nie budzi zastrzeżeń (poza drobnymi błędami omówionymi w dalszej części recenzji) i mimo, że stanowi stosunkowo niewielki fragment rozprawy, to stanowi spójne i wystarczające wprowadzenie w zagadnienia, których dotyczyły badania własne Autora rozprawy.

Obszerna, druga część rozprawy doktorskiej (106 stron!), dotyczy badań własnych Autora i podzielona została na dwie osobne części, z których pierwsza, zdecydowanie krótsza (15 stron) poświęcona została omówieniu preparatyki materiałów oraz szczegółowemu, precyzyjnemu opisowi metod zastosowanych przez Autora w badaniach własnych oraz stosowane procedury i parametry pomiarów, które - w tym miejscu należy pochwalić Autora – przedstawione zostały w bardzo precyzyjny i czytelny sposób, ułatwiający czytelnikowi szybkie i łatwe sięgnięcie do opisu tych metod w trakcie czytania rozdziałów zawierających wyniki badań i stąd ich efektywną analizę – sam wielokrotnie zaglądałem do tej części pracy podczas analizy wyników badań własnych Autora.

Niestety Autor nie ustrzegł się w tej części błędu: opisując badanie rozmiarów ziaren katalizatora techniką dynamicznego rozpraszania światła DLS, Autor definiuje równanie Stokesa-Einsteina, z którego można wyliczyć hydrodynamiczną średnicę cząstek w cieczy jako $D = \frac{kT}{2\pi\eta R_h}$, podczas gdy dla cząstek sferycznych w roztworze, poprawne wyrażenie ma postać $D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$.

Druga moja uwaga dotyczy preparatyki katalizatorów w formie proszków metodą nazwaną przez Autora metodą impregnacji - Autor opisuje preparatykę próbek tą metodą, pisząc, iż „*Depozycja katalizatora na nośnik następowała poprzez umieszczenie i mieszanie nośnika w wodnym roztworze azotanu(V) danego metalu przez 1h w temperaturze pokojowej. Kolejno zaimpregnowany nośnik został odsączony i przepłukany w 100cm³ wody destylowanej i suszony w suszarce w przepływie powietrza przez 4h w 80 °C po czym został poddany kalcynacji*”. Jednakże osadzanie aktywnych składników na nośnik metodą impregnacji polega na wypełnieniu porów nośnika roztworem soli metalu aktywnego (o odpowiednim stężeniu dobranym w taki sposób, aby otrzymać założony stopień pokrycia powierzchni nośnika czynnikiem aktywnym), w obliczonej z pomiarów chłonności nośnika ilości, wystarczającej do wypełnienia porów i zwilżenia powierzchni ziaren nośnika i poddaniu tak zaimpregnowanego nośnika podwójnej obróbce termicznej (suszenie i kalcynacja). W procedurze tej nie odsącza się nadmiaru roztworu (bo go nie powinno być), ani nie przepłukuje nośnika z aktywnym składnikiem – zastosowanie procedury zawierającej te dwa dodatkowe kroki uniemożliwia moim zdaniem uzyskanie nośników o powtarzalnych, ściśle określonych, zadanych parametrach (szczególnie proces wypłukiwania może w istotny sposób wpłynąć na ilość aktywnego składnika na powierzchni nośnika). Stąd moje pytanie do Autora o przyczyny i zasadność wprowadzenia tych dwóch dodatkowych kroków do opisanej w pracy procedury przygotowywania katalizatorów metodą impregnacji.

Druga, znacznie dłuższa część badań własnych, poświęcona omówieniu i dyskusji uzyskanych wyników, rozpoczyna się od opisu podjętej przez Autora próby zastosowania metody elektrochemicznej i odpowiednich templatów z tlenku glinu do wytworzenia igieł, w celu zwiększenia rozdzielczości pomiarów AFM. Niestety podjęte próby zakończyły się niepowodzeniem (nanodruły nie tworzyły połączeń, które zapewniałyby możliwość ich wykorzystania do badań AFM), a przedstawione na trzech stronach wyniki tych prób, pokazują wprawdzie opanowanie warsztatu przez Autora, ale mogłyby być moim zdaniem

całkowicie pominięte w rozprawie, gdyż nie wnoszą niczego do przedstawionych w rozprawie wyników badań Autora.

Omawiając wyniki badań prowadzących do uzyskania metodą sonikacji ziaren materiału wyjściowego do dalszej impregnacji nośnika katalitycznego, autor przedstawia wyniki analizy średniego rozmiaru ziaren w funkcji czasu sonikacji. W kontekście wspomnianego wcześniej błędu we wzorze Stokesa-Einsteina, pojawia się pytanie o wyliczone wartości promieni hydrodynamicznych oraz dodatkowo o błąd pomiaru zarówno w przypadku tych promieni, jak i promieni zmierzonych manualnie na podstawie obrazów AFM dla 100 losowo wybranych ziaren – Autor podaje tylko wartość liczbową $\pm x$, bez informacji z jakim błędem mamy do czynienia (odchylenie standardowe, błąd względny, bezwzględny). Podsumowując wyniki uzyskane techniką AFM, wykorzystane do oszacowania wielkości ziaren katalizatora na podłożu kantalowym, Autor pisze, iż „*obróbka ultradźwiękami daje możliwość sterowania rozmiarami ziaren danego materiału*” oraz że ze względów praktycznych jako parametr kontrolny wybrano czas sonikacji przy ustalonych pozostałych parametrach składu, roztworu, temperatury i mocy wyładowania, stwierdzając, że „*dogłębne studia w tym zakresie wymagałyby optymalizacji wszystkich wymienionych parametrów*”. To oczywiście prawda i mam świadomość, że nie to było celem badań, niemniej jednak trochę szkoda, iż Autor nie pokusił się wykonanie serii badań dla kilku przynajmniej kombinacji innych parametrów, a nie tylko tego jednego, bo wyniki takich badań stanowiłyby dodatkową wartość rozprawy.

Dwa kolejne rozdziały rozprawy poświęcone są ramanowskiej analizie struktury katalizatorów tlenkowych oraz analizie *in situ* aktywacji i dezaktywacji katalizatorów. Przedstawiona w pierwszym z nich analiza widm Ramana uzyskanych dla katalizatorów tlenkowych na nośniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zarówno dla pojedynczych tlenków jak i dla układów tlenkowych, otrzymanych metodą standardowej impregnacji i metodą sonochemiczną oraz porównanie ich z odpowiednimi widmami otrzymanymi dla materiałów odniesienia – tlenków kobaltu, palladu i ceru, pozwoliły Autorowi potwierdzić obecność odpowiednich form tlenkowych katalizatorów na nośniku, pokazując równocześnie wpływ struktury katalizatora, oddziaływania z nośnikiem oraz wzajemnych interakcji między tlenkami, na pozycje odpowiednich pasm w widmach Ramana. W tym miejscu pojawia się pytanie o przyczyny braku w pracy wyników oraz odpowiednich analiz dla katalizatorów tlenkowych osadzanych na blaszkach kantalowych (taka analiza byłaby moim zdaniem przydatna, szczególnie w kontekście wykonanych w pracy testów katalitycznych dla wszystkich trzech typów katalizatora).

Wyniki testów katalitycznych pozwoliły Autorowi stwierdzić, iż najlepsze wskaźniki konwersji w reakcji dopalania metanu charakteryzują katalizatory $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Co}/\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (bez względu na sposób preparatyki) oraz $\text{Co}/\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, osiągający w tych samych warunkach połowę wartości aktywności względem tych dwóch wymienionych katalizatorów. Na tej podstawie, Autor podjął decyzję, by dalsze badania których celem było określenie mechanizmów oraz identyfikacja produktów reakcji katalitycznego dopalania metanu, prowadzić już tylko dla tych właśnie katalizatorów. Należy w tym miejscu wspomnieć, że ten krótki, trzystronicowy rozdział zawiera niestety szereg błędów i niezgodności (omówionych szczegółowo w dalszej części recenzji) pomiędzy danymi przedstawionymi na wykresach light-off dla katalitycznego utleniania metanu oraz zawartymi w tabeli nr 7 wartościami parametrów opisujących poziomy konwersji.

Wykonane dodatkowo dla najaktywniejszego katalizatora $\text{Co}/\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i katalizatora referencyjnego $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ testy obciążeniowe składające się z trzech etapów, stopniowego zwiększania temperatury przy stałym przepływie mieszanki reakcyjnej, 8h ekspozycji katalizatora na temp. 500 °C przy stałym przepływie mieszanki reakcyjnej oraz regeneracji katalizatora w warunkach przepływu czystego tlenu w temp. 300 °C i powtórzenia etapu I, pozwoliły Autorowi na stwierdzenie, iż początkowa aktywność

katalizatora w etapie I jest niższa niż ta mierzona dla katalizatora po regeneracji, a w trakcie 8h przepływu mieszanki reakcyjnej w temp. 500 °C aktywność katalityczna obu katalizatorów nieznacznie rośnie. Co więcej, w trakcie badania obciążeniowego dochodzi do zauważalnego spadku aktywności badanych próbek. Szkoda trochę, iż Autor nie pokusił się o wykonanie przynajmniej kilkukrotnej próby regeneracji i badania aktywności, by sprawdzić, czy każdy kolejny cykl regeneracji pogarsza aktywność katalizatora, czy też po pewnym czasie następuje jej stabilizacja.

Wykonane przez Autora badania powierzchni katalizatorów na nośnikach katalitycznych z blachy kantowej metodą sprzężonej mikroskopii AFM-Ramana potwierdziły przydatność tej techniki w badaniach topografii i morfologii próbek, a uzyskane mapy AFM/Raman pozwoliły na stwierdzenie obecności jednorodnego rozkładu aktywnych form tlenkowych na powierzchni nośnika.

Jednym z postawionych przez Autora celów rozprawy była próba określenia mechanizmu katalitycznego dopalania metanu i identyfikacji produktów przejściowych, stąd w kolejnym etapie wykonał on serię badań z wykorzystaniem spektroskopii *in situ* DRIFT w funkcji temperatury, dotyczących zmian powierzchni katalizatorów oraz struktur tworzących się podczas zachodzących w warunkach rzeczywistych procesów desorpcji odpowiednich cząsteczek sond (możliwych produktów pośrednich reakcji dopalania metanu – tlenku węgla(II), metanalu i kwasu mrówkowego oraz metanolu, jako uniwersalnej cząsteczki sondy do skanowania centrów aktywnych katalizatora) i analiza zmian na widmach rejestrowanych w różnych temperaturach w trakcie desorpcji cząsteczek sond w przepływie gazu obojętnego. Dopełnieniem badań nad mechanizmem katalitycznego dopalania metanu były badania *in situ* DRIFTS samego procesu spalania metanu. Uzyskane wyniki pozwoliły Autorowi na obserwację przebiegu procesu spalania metanu w różnych temperaturach oraz stwierdzenie, że metan nie adsorbuje się na powierzchni katalizatorów tlenkowych bez obecności tlenu, a wyniki eksperymentów stop-flow sugerują, iż metan adsorbuje się na powierzchni katalizatorów w postaci grupy metoksylovej $-OCH_3$ i grupy te , obok dwukleszczowych grup mrówczanowych i jedno- oraz dwukleszczowych grup węglanowych, stanowią główne produkty pośrednie podczas dysocjacji metanu na katalizatorach tlenkowych w atmosferze tlenowej.

Ostatnim elementem badań *in situ* DRIFTS produktów pośrednich i mechanizmu reakcji dopalania metanu i niejako ich dopełnieniem, było zastosowanie dwuwymiarowej analizy korelacyjnej do wyników badań spektroskopowych *in situ* DRIFT w funkcji temperatury. Przedstawione wyniki analiz 2D-CoS potwierdziły bardzo dużą praktyczną wartość takich analiz, stanowiących cenne uzupełnienie klasycznych analiz widm *in situ* DRIFTS i w efekcie pozwoliły Autorowi na zaproponowanie prawdopodobnego mechanizmu reakcji dopalania metanu na katalizatorach tlenkowych.

Całość rozprawy wieńczę podsumowanie i wnioski, które poza drobnymi błędami wymienionymi w dalszej części recenzji, mają pełne odzwierciedlenie w przedstawionych w rozprawie wynikach.

Recenzowano pracę, jak każda tego typu praca, zawiera pewną liczbę błędów i niezręcznych lub nieprecyzyjnych sformułowań, które można podzielić na dwie kategorie: błędy redakcyjne i gramatyczne oraz błędy merytoryczne. Te pierwsze dotyczą przede wszystkim błędów typowo edytorskich, np.:

- Błędna numeracja rysunków: nr 6, zamiast nr 5 (str. 80) oraz nr 7 zamiast nr 6 (str. 81).
- str. 91 – odwołanie do rys. 12C, zamiast rys. 11C
- str. 101: W tabeli 7 znajduje się szereg błędów i niezgodności z danymi zawartymi w tekście i wynikającymi z odpowiednich wykresów na rys. 14:
 - w kolumnie oznaczonej Pd-son/ γ - Al_2O_3 w tabeli zamieszczono wartość T_{10} równą 318, a w tekście 313 °C,

- w kolumnie oznaczonej jako Co-son/Pd-son/ γ -Al₂O₃ zamieszczone wartości T10/T50/T90 to odpowiednio 432/-/-, a wg wykresu 14B wartości te wynoszą (w przybliżeniu) 340/430/475,
- Analogicznie, dla kolumny oznaczonej jako Co-son/Ce-son/ γ -Al₂O₃ zamieszczone wartości T10/T50/T90 to 310/428/494, a wg wykresu winno być (w przybliżeniu) 250/480/-
- W kolumnie oznaczonej jako Co-son/Ce-son/Pd-son/ γ -Al₂O₃ zamieszczone wartości T10/T50/T90 to 344/437/487, a wg wykresu winno być (w przybliżeniu) 440/-/-
- str. 106 w legendzie do rys. 16, odwrotnie opisano kolory krzywych (linie czerwona i niebieska).
- str. 109: błędne odwołanie do tabeli 4 zamiast do tabeli 2.
- str. 111: w legendzie do rys. 18 błędnie napisano że kolor zielony (zamiast niebieskiego) odpowiada rozmieszczeniu spinelu kobaltowego.
- str. 127: pozycja pasma opisana jako 999 zamiast 2999.
- str. 137-138: Błąd w legendzie rys. 26 oraz 27 – zamiast podanego zakresu temperatury 150-200°C winno być 40-450 °C (wg procedury IR_pr_6). Identyczny błąd znajduje się w podpisach do rys. 28 i 29, na stronach 141 i 142
- str. 166: odwrotne odwołanie do danych na rys. 38 ([IIa] \longleftrightarrow [IIb])
- str. 170: niedokończone zdanie „w badaniach efekt ten zaobserwowano dla układu tlenkowego Co/Pd/ γ -Al₂O₃, o składzie”

oraz tzw. literówek, błędów składniowych i zbędnych kalek językowych, których zważywszy na obszerność pracy jest jednak stosunkowo niewiele – przykładowo:

- str. 20: „Wyniki badań pozwoliły odpowiedzieć na pytanie o strukturę katalizatora, jej ewolucje w warunkach temperaturowej reakcji katalitycznej czy stabilność podczas testów obciążeniowych”
- str. 20: „rozwiązań konstrukcyjnych oraz i przykładów”
- str. 23: „techniki badawcze można w podzielić”
- str. 24: „Cząsteczki sondy powierzchni pozwalają prowadzić pomiary w warunkach rzeczywistych pracy katalizatora [...] w warunkach pracy katalizatora”
- str. 24: urwane ostatnie zdanie na stronie: „Istotne dla prezentowanej pracy [...], a w tym”
- str. 25: „próby mogą zostać wykonywane szybciej”
- str. 27: „w zależności od”
- str. 27: „ze względu łatwość obserwacji”
- str. 28: „Z tego powodu istotana jest”
- str. 29: Tabela 1, pierwszy wiersz „cząsteczka sonda do oceny wakacji tlenowych”
- str. 32: „przeniesienie atomu wodoru do rodnika wprowadzanego reagującego do układu”
- str. 32: „technologii”
- str. 37: „ich powierzchni w realnym czasie”
- str. 38: „głównie ze względu zauważalnego wpływu jednego metalu na drugi”
- str. 49: „wakacje powierzchniowe”
- str. 51: „limitacje techniki AFM”
- str. 59: „w warunkach zbliżonych procesom biegnącym w rzeczywistych układach”
- str. 73: Tabela 3, nagłówki „Pamo krzyżowe”, „Wysnaczona”
- str. 73: „przygotowano matryce ze znakami pasm dla obu widma 2D”
- str. 79: „zastosowanie techniki in situ FTIR do badania mechanizmu dopalania metanu na wybranych [...] trzech katalizatorów nośnikowych”

- str. 122: „z uwagi na brak bezpośredniego powiązania tych wiązań obu atomów z powierzchnią”
- str. 124: „grupy hydroksylowe na powierzchni tlenku glinu [...] pozostają jednak stałe, aż do ostatniej badanej temperatury 500 °C.”
- str. 129: podpis do rys. 23 „podczas plusowego dodawania”
- str. 130: „tworzone połączenia są słabo związane z powierzchnią”
- str. 139: „pasma pochodzące głównie od grup hydroksylowych”
- str. 146: „pasma w temperaturze 250 °C pasma pochodzące”
- str. 161: „z powodu wysokiej szybkości reakcji”
- str. 164: „tlen może zostać zaadsorbowany na powierzchni, po czym może ulec rozkładowi do jego form aktywnych”
- str. 166: „jednakże sam utlenienia metanu jest bardziej skomplikowany”
- str. 167: „sugeruje o słabej zdolności nośnika”
- str. 171: „detekowanymi”
- str. 176: „co spowodowane jest spowodowane”

Z ważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymieniałbym następujące:

- 1) Na str. 31, Autor pisze, iż „metan zbudowany jest z czterech wiązań C-H i tylko jednego atomu węgla”. Poprawnym jest stwierdzenie, iż metan zbudowany jest z atomu węgla i czterech atomów wodoru. Wiązania chemiczne należą do bytów o dość nieokreślonym statusie ontologicznym, trudno więc definiować skład cząsteczki za ich pomocą.
- 2) Na stronie 41-42, Autor pisze iż, „Konstrukcja przystawki pomiarowej do badań *in situ/operando* ma duże znaczenie dla prawdziwości interpretacji danych”. Sformułowanie to nie jest poprawne, można bowiem mówić o „poprawności interpretacji danych” lub o „prawdziwości danych”, ale nie o „prawdziwości interpretacji danych”.
- 3) Opisując procedurę 2DCoS i dalej w tekście wyniki analiz tą metodą, Autor trochę niekonsekwentnie używa określenia pasmo krzyżowe na angielski odpowiednik cross-peak, natomiast dla wartości na przekątnej macierzy dwuwymiarowej używa kalki językowej - określenia autopik (ang. auto-peak). Przedstawiając zasady analizy widm korelacyjnych, Autor opisuje zastosowane przez siebie uproszczenie w postaci korelacyjnych macierzy znaków. Niestety macierze te zawierają wartości równe zero zarówno w przypadku zerowej intensywności pasma krzyżowego na widmie synchronicznym, jak i asynchronicznym, w związku z czym nie można odróżnić sytuacji, w której dwa pasma zmieniają się dynamicznie w sposób synchroniczny, od takiej dla której sekwencji zmian intensywności nie można tą metodą określić ($\Phi(\nu_1, \nu_2) = 0$). Przypisanie temu drugiemu przypadkowi dowolnego symbolu różnego od zera pozwoliłoby na łatwiejszą i bardziej precyzyjną interpretację wyników 2DCoS DRIFT.
- 4) Omawiając na stronach 89-90 struktury tlenków kobaltu, palladu i ceru, Autor pisze o wynikającej z teorii grup liczbie drgań normalnych w tlenku kobaltu, stwierdzając, że „istnieje tylko 5 drgań normalnych, które są aktywne ramanowsko (R). Należą do nich: jedno drganie normalne A_{1g} , jedno drganie normalne E_g oraz trzy drgania normalne F_{2g} .” Jest to stwierdzenie niepoprawne, ponieważ drgań takich jest w rzeczywistości 12, z czego jedno podwójnie, a trzy potrójnie zdegenerowane (o takiej samej energii). Analogiczna uwaga dotyczy liczby drgań aktywnych ramanowsko w tlenkach palladu i ceru (odpowiednio 3, a nie 2 oraz 3, zamiast jednego). W ogólności, przykładowo dla tlenku kobaltu (grupa przestrzenna $Fd-3m$) mamy 56 atomów w komórce konwencjonalnej i 14 w komórce

prymitywnej, stąd 42 drgania normalne, z czego 3 drgania translacyjne (F_{1u}), 12 drgań aktywnych w podczerwieni ($4F_{1u}$), 12 aktywnych ramanowsko ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$) oraz 15 drgań nieaktywnych ($2A_{2u} + 2E_u + 2T_{2u} + T_{1g}$). Analogiczne rozważania można przeprowadzić dla tlenku palladu - 6 atomów w komórce, 18 drgań: Tr(3: $A_{2u}+E_u$), IR(7: $A_{2u}+3E_u$), R(6: $A_{1g}+B_{1g}+2E_g$) oraz nieaktywne (2: $2B_{2u}$) oraz tlenku ceru - 12 atomów w komórce konwencjonalnej, stąd 3 w komórce prymitywnej i 9 drgań normalnych, z czego 3 to drgania translacyjne (F_{1u}), 3 aktywne w podczerwieni (F_{1u}) oraz 3 aktywne ramanowsko (F_{2g}).

- 5) Na stronie 92, Autor pisze: „*Dwa maksima na widmie ramanowskim w pozycjach 323 i 263 cm^{-1} , zwane B i C, nie są obserwowane dla monokrystalicznego lub polikrystalicznego CeO_2 . Można więc wywnioskować, że wynikają one z efektów związanych z wielkością ziaren*”. Jeśli pasma takie nie są obserwowane dla polikrystalicznego CeO_2 , to w jaki sposób mogą wynikać z efektów związanych z wielkością ziaren (ziaren czego)?
- 6) Na stronie 94 Autor pisze, że „*wielkość krystalitów tworzy zbiorowe drgania sieci*” – jest to nieprecyzyjne sformułowanie i zbyt daleko idący skrót myślowy.
- 7) Strona 95: sformułowanie „*Ze względu na interakcję lasera z powierzchnią próbki, a także większą ilością kobaltu, struktura palladu jest zwykle ukryta, a zarejestrowane widmo ramanowskie odpowiada bardziej monometalicznej strukturze katalizatora, niż układowi bimetalicznemu (brak obserwowanych pasm od drugiego składnika)*” jest zbyt daleko idącym skrótem myślowym.
- 8) Na stronie 96 Autor pisze: „*Pozostałe katalizatory mieszane $Co/Ce/\gamma-Al_2O_3$ oraz $Co/Ce/Pd/\gamma-Al_2O_3$ (Rysunki 12E-F) na zarejestrowanych widmach ramanowskich wykazują cechy pozwalające łatwo wyróżnić tlenki obecne na ich powierzchni*”, by w kolejnym zdaniu częściowo temu zaprzeczyć: „*Jedynie dla próbki $Co/Ce/Pd/\gamma-Al_2O_3$ na podstawie zarejestrowanego widma nie można wyróżnić struktury palladu [...]*”.
- 9) Dalej na tej samej stronie, Autor stwierdza, że „*Dla próbek sonikowanych widmo podobne do próbek referencyjnej niesonikowanego katalizatora otrzymano jedynie dla katalizatora $Pd-son/\gamma-Al_2O_3$* ”, podczas gdy porównanie widm na rys. 12A oraz 13A wskazuje na równie duże podobieństwo widm ramanowskich dla katalizatora kobaltowego.
- 10) Na stronie 97, Autor pisze, iż „*na widmie $Co-son/\gamma-Al_2O_3$ tworzy się ramię w pozycji ok. 500 cm^{-1} , które nie jest obserwowane dla materiału odniesienia*”, podczas gdy analiza widm na rys. 11A i 12A pozwala na stwierdzenie, iż odpowiednie pasma występują zarówno dla tlenku kobaltu, jak i katalizatora kobaltowego przygotowanego standardową metodą impregnacji. Generalnie wszystkie trzy widma, dla tlenku oraz obu katalizatorów są bardzo podobne i zmiany dotyczą głównie niewielkich przesunięć pasm i zmian ich względnych intensywności.
- 11) Omawiając badania dotyczące dopalania metanu (punkt 22.6), Autor opisuje wzrost intensywności pasma 1343 cm^{-1} widoczny dla wszystkich trzech badanych katalizatorów, zarówno w atmosferze utleniającej jak i obojętnej, przypisując ten efekt reorganizacji powierzchni katalizatora, zachodzącej ze wzrostem temperatury, nie wyjaśniając na czym jego zdaniem ta reorganizacja polega i z jakiego rodzaju drganiami atomów się wiąże.
- 12) Na stronie 151, analizując wyniki 2D CoS , Autor stwierdza, iż „*Na widmie podobną odpowiedź na zadaną perturbację – zmianę temperatury w układzie – opisują dodatnie pasma na przekątnej (autopiki)*”. Jest to sformułowanie co najmniej nieprecyzyjne, ponieważ wartości na przekątnej są zawsze nieujemne, a ich intensywność może nam ewentualnie powiedzieć coś na temat podobieństwa stopnia odpowiedzi różnych pasm (dokładniej drgań normalnych) na bodziec perturbacyjny.

- 13) W podsumowaniu, na stronie 172, Autor pisze iż analizy 2D-CoS pozwoliły na określenie kolejności zmian intensywności pasm na widmach podczas przepływu metanu w różnych warunkach przez złożę katalizatora, podczas gdy badania wykonano dla różnych katalizatorów w funkcji temperatury. Autor stwierdza dodatkowo, że dwuwymiarowa analiza korelacyjna nie była nigdy wcześniej stosowana w katalizie do badań spektroskopowych *in situ*, podczas gdy pierwsze doniesienia o takim zastosowaniu analiz 2D-CoS pochodzą z roku 2000 (F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, C. Fernandez and J. P. Gilson, *2D correlation IR spectroscopy of xylene isomerisation on H-MFI zeolite*, Chem. Commun., 2000, 1003–1004).
- 14) Na następnej stronie, Autor pisze: „*Badania spektroskopowe udowodniły, iż w trakcie procesu katalizacyjnego dopalania metanu na katalizatorach nie powstają pary kwasu octowego oraz formaldehydu, jak postulowano dotychczas w literaturze.*” Jest to stwierdzenie zbyt daleko idące i w ogólności nieprawdziwe, bo zwyczajnie nie da się stwierdzić empirycznie, korzystając z narzędzi o ograniczonej zdolności rozdzielczej, że czegoś nie ma, skoro urządzenie pomiarowe tego nie wykryło.

Wszystkie wymienione uwagi odnoszą się wyłącznie do recenzowanej rozprawy, a nie samych wyników i w żadnej mierze nie umniejszają wartości pracy.

Podsumowanie i uwagi końcowe

Całość przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej mgra Damiana Chlebdy oceniam jednoznacznie pozytywnie. Praca napisana jest językiem jasnym i zrozumiałym, a uzyskane wyniki stanowią cenny wkład Doktoranta do badań nad opracowaniem efektywnej metody badania powierzchni aktywnych katalitycznie ciał stałych, opartej o komplementarne wykorzystanie spektroskopii Ramana w połączeniu z mikroskopią sił atomowych oraz techniki *in situ* DRIFTS, wspartej metodami statystycznymi. Za najważniejsze osiągnięcie rozprawy uważam zaproponowanie metody analizy produktów pośrednich reakcji katalizacyjnego dopalania metanu w oparciu o pomiary *in situ* DRIFTS z wykorzystaniem cząsteczek sond powierzchni katalizatorów oraz samej reakcji dopalania metanu, wsparte dwuwymiarową korelacyjną analizą chemometryczną wyników, co pozwoliło Autorowi na określenie prawdopodobnego przebiegu reakcji dopalania metanu na analizowanych powierzchniach katalizatorów tlenkowych.

Wyniki otrzymane przez mgra Damiana Chlebde przy realizacji pracy doktorskiej były przedstawione w 5 publikacjach z listy JCR. Dorobek naukowy Doktoranta obejmuje dodatkowo 15 prac w czasopismach z listy JCR, udział w 24 konferencjach naukowych oraz kierownictwo projektem badawczym NCN w konkursie Preludium.

Podsumowując stwierdzam, że opiniowana praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgra Damiana Chlebdy do dalszych etapów w przewodzie doktorskim. Dodatkowo, biorąc pod uwagę wysoką jakość otrzymanych wyników, ogrom pracy włożony przez Doktoranta oraz znaczący dorobek publikacyjny, wnoszę o wyróżnienie przedstawionej do ocen rozprawy doktorskiej.

