

WYDZIAŁ CHEMII
Zakład Technologii Chemicznej
prof. dr hab. Janusz Ryczkowski
Pl. M. Skłodowskiej-Curie 3
20-031 Lublin

Lublin, dn. 01.08.2019

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr Damiana Karola CHLEBDY** wykonanej
pod kierunkiem **prof. dr hab. Joanny Łojewskiej**
(Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie)

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem "**Rozwój i zastosowanie metod *in situ* i *operando* spektroskopii molekularnej i mikroskopii sił atomowych do badań katalizatorów tlenkowych**" liczy 211 stron, zawiera 38 rysunków, 15 tabel (łącznie z tabelami umieszczonymi w załączniku) i została przygotowana z uwzględnieniem 252 pozycji literaturowych (według wykazu literatury umieszczonego pod koniec rozprawy, str. 187-206).

Spektroskopia IR jest techniką, która wygenerowała największą ilość informacji o strukturze powierzchni i rodzajach form powierzchniowych w układach zdyspergowanych. Zastosowanie spektroskopii IR do badania struktury form powierzchniowych sięga 1940 r., kiedy to A.N. Terenin i K. Kasparov zarejestrowali widmo absorpcyjne amoniaku zaadsorbowanego na silikazelu zawierającym zdyspergowane żelazo (A.N. Terenin, K. Kasparov, IR spectroscopy study of ammonia adsorption on pure or Fe-containing silica, *Russian Journal of Physical Chemistry*, **14** (1940) 1362). Dopiero 15 lat później grupa amerykańskich naukowców opublikowała podobne badania (R.P. Eischens, W. Pliskin, S.A. Francis, Infrared spectra of chemisorbed carbon monoxide, *Journal of Chemical Physics*, **22** (1954) 1786). Dwa lata później wspomniana grupa naukowców opublikowała pracę, w której po raz pierwszy znalazł się schemat reaktora/kamery do prowadzenia badań *in situ* (R.P. Eischens, W. Pliskin, S.A. Francis, The effect of surface coverage on the spectra of chemisorbed CO, *Journal of Physical Chemistry*, **60** (1956) 194). W treści publikacji znalazło się istotne stwierdzenie bazujące na zdobytym doświadczeniu, które praktycznie ukierunkowało rozwój badań w warunkach *in situ*: „W celu efektywnego przeprowadzenia tych badań konieczne było zaprojektowanie aparatury, w której można uzyskać widma IR, podczas gdy próbki poddano traktowaniu szerokiemu zakresowi temperatur i ciśnień. Pomyślny rozwój tego rodzaju aparatu do badań *in situ* nie tylko umożliwia badanie wpływu pokrycia powierzchni, ale także otwiera drogę do badań IR chemisorbowanych cząsteczek podczas przebiegu reakcji”.

Niemal pięć dekad później (2002) w literaturze naukowej pojawił się termin *operando*. Został on zaproponowany przez Miguela A. Bañaresa, który starał się nazwać metodologię w taki sposób, aby uchwycić ideę obserwacji materiału funkcjonalnego - w tym przypadku katalizatora - w warunkach jego rzeczywistej pracy (M.A. Bañares, Raman spectroscopy during catalytic operations with on-line activity measurement (*operando* spectroscopy): a method for understanding the active centres of cations supported on porous materials, *Journal of Materials Chemistry*, **12** (2002) 3337).



Tematyka rozprawy doktorskiej Pana mgr Damiana K. Chlebdy wpisuje się w problematykę poszukiwania efektywnych rozwiązań zastosowania nowoczesnych metod fizykochemicznych do badania układów katalitycznych. Jak sam autor zaznaczył, motywacją podjętych badań jest rozwój metod badawczych do charakterystyki układów katalitycznych w warunkach rzeczywistych oraz ich zastosowanie do rozwiązania problemów związanych z analizą struktury i zachowania katalizatorów strukturalnych w reakcji całkowitego utlenienia metanu. Mimo, że zaproponowane przez doktoranta główne problemy badawcze związane są z wykorzystaniem technik spektroskopowych, mikroskopii sił atomowych i technik obliczeniowych, to wydaje się, że końcowy test katalityczny również zasługuje na uwagę ze względu na przesłanki do zastosowań praktycznych (usuwanie metanu z kopalń lub/i ograniczenie tzw. efektu cieplarnianego).

W części literaturowej rozprawy Doktorant krótko opisał sposoby badania centrów aktywnych, zagadnienie związane z katalitycznym dopalaniem metanu, zawarł informacje związane z wykorzystaniem metod spektroskopowych (IR i Ramana) do badań katalitycznych z uwzględnieniem badań *in situ* i *operando*, scharakteryzował badania AFM w katalizie z możliwością wykorzystania wspomnianej techniki do analiz *in situ*, a także zawarł informacje związane z analizą danych z wykorzystaniem metod chemometrycznych. Zagadnienia opisane w części literaturowej stanowią wprowadzenie do części doświadczalnej. Szkoda jedynie, że autor rozprawy nie zakończył tej części krótkim podsumowaniem, które w sposób rzeczywisty, a nie domyślny stanowiło spójny łącznik z kolejno przedstawianymi treściami.

Część eksperymentalną pracy rozpoczynają informacje zawierające dane dotyczące wykorzystywanych materiałów oraz stosowanych metod badawczych. Wszystkie niezbędne treści zostały przedstawione w sposób zwięzły i przejrzysty. Zasadniczą i zarazem najobszerniejszą częścią pracy jest część poświęcona wynikom i ich dyskusji. Z uznaniem należy podkreślić, że tytuł rozdziału zasadniczego odpowiada przedstawionym treściom. W tym konkretnym przypadku chodzi przede wszystkim o dyskusję, która opisana jest wraz cytatami literaturowymi. Bogaty materiał doświadczalny został bardzo dobrze opisany i zilustrowany. Metodyczne przeprowadzenie badań umożliwiło w sposób logiczny ich przeprowadzenie i przejrzystą prezentację.

Poszczególne sekcje prezentowanego materiału kończą się krótkim podsumowaniem. Szkoda tylko, że Doktorant nie zawarła dodatkowo wniosków cząstkowych wynikających z poszczególnych etapów przeprowadzonych badań. Ułatwiło by to w znacznym stopniu przedstawienie wniosków końcowych. Jeden z ostatnich rozdziałów rozprawy (23),

zatytułowany „Podsumowanie” jest formą streszczenia pracy, z podsumowaniem i wnioskami ogólnymi w formie opisowej. Ostatni rozdział pracy zawiera wnioski końcowe, które są zgodne przedstawionymi opisami w części doświadczalnej. Oczekuję, że w trakcie publicznej obrony doktorant przedstawi w punktach najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań (z syntetycznym wykorzystaniem materiału zaprezentowanego w rozprawie na str. 175-177). Niezależnie od zamieszczonych uwag należy podkreślić, że jest **pełna korelacja pomiędzy przedstawionym celem pracy, a konkluzjami końcowymi.**

Praca przygotowana została niezwykle starannie, z dużą dbałością o oprawę graficzną. Z obowiązku recenzenta poniżej przedstawię swoje uwagi i wątpliwości, które w większości przypadków mają charakter polemiczny:

- spis treści – jeżeli brak jest kontynuacji to nie powinno się wyróżniać pojedynczych podrozdziałów (np. 8.1, 12.1, 21.1).
- na stronie 27 przy opisie podstawowych kryteriów, jakie musi spełniać cząsteczka do wykorzystania jej jako sonda powierzchni niezbyt szczęśliwie został dobrany cytat literaturowy. Zostało zacytowane wydanie encyklopedyczne liczące 8 tomów (prawie 4 tysiące stron) bez podania dokładnych danych bibliograficznych. Zdaniem recenzenta w tym miejscu powinna zostać zacytowana publikacja Lercher’a i współpracowników (J.A. Lercher, Ch. Grundling, G. Eder-Mirth, Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catalysis Today*, 27 (1996) 353) z odniesieniem do prac wcześniejszych (E.A. Paukshtis, E.N. Yurchenko, Study of the acid-base properties of heterogeneous catalysts by infrared spectroscopy, *Russian Chemistry Reviews*, 52 (1983) 242; H. Knozinger, Infrared spectroscopy as a probe of surface acidity, in: *Elementary reaction steps in heterogeneous catalysis* (R.W. Joyner, R.A. van Santen, Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993, pp 267-285).
- każdy akronim, który pojawia się w tekście po raz pierwszy powinien zostać wyjaśniony (w większości przypadków ten warunek został spełniony); szkoda, że autor nie podała wykazu wszystkich stosowanych skrótów (wraz z rozwinięciem) na początku pracy;
- autor naprzemiennie stosuje skrót FTIR oraz FT-IR; obie formy występują powszechnie w literaturze naukowej, jednak zgodnie z poniżej przedstawionym słownikiem pojęć stosowanych w spektroskopii oscylacyjnej powinno się używać akronimu FT-IR.

J.E. Bertie, *Glossary of terms used in vibrational spectroscopy*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (J.M. Chalmers and P.R. Griffiths, Eds.), Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2002, pp 3743-3791.

Quantity	Abbreviation	Meaning
Frustrated total internal reflection	FTIR	A name sometimes used for attenuated total reflection
<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>	FT-IR	Infrared spectroscopy practiced by the use of a Fourier transform spectrometer. Often abbreviated to FTIR but FT-IR is preferred to avoid confusion with frustrated total internal reflection
Attenuated total reflection	ATR	<i>Internal reflection from the interface ATR spectroscopy has also been called internal reflection spectroscopy, IRS, and frustrated total internal reflection, FTIR, spectroscopy</i>

- czy słowo mapowanie (np.: str. 51) nie można zastąpić słowem obrazowanie ?
- trudności i limitacje techniki (również strona 51); chodzi chyba o ograniczenia techniki ?
- w języku polskim liczby całkowite od dziesiętnych oddziela się przecinkiem, a nie kropką;
- chyba niepotrzebne było wprowadzenie temperatury w dwóch jednostkach (K i °C);

Stwierdzam, że zawarte w recenzji uwagi **nie podważają mojej bardzo pozytywnej oceny o rozprawie Pana mgr Damiana K. Chlebdy.**

Szerokie spektrum stosowanych technik badawczych wymuszało na Doktorancie poruszanie się w różnych dziedzinach i dyscyplinach wiedzy oraz techniki. Uzpełnieniem przeprowadzonych analiz fizykochemicznych były testy aktywnościowe spreparowanych układów. Interpretacja wyników badań nie budzi zastrzeżeń.

W oparciu o materiały jakimi dysponował recenzent z dużym uznaniem należy wypowiedzieć się o aktywności naukowej doktoranta. Jest on współautorem 5 publikacji, które są bezpośrednio związane z recenzowaną rozprawą doktorską (IF₂₀₁₇ = 17,409). Ponadto jest współautorem 15 innych prac, które opublikowane zostały w czasopismach o obiegu międzynarodowym. Pan D.K. Chlebda brał czynny udział w 24 konferencjach naukowych, a ponadto był kierownikiem grantu NCN w programie Preludium 10. Zatem nie jest dziełem przypadku, że recenzowana praca jest na bardzo wysokim poziomie.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr Damiana Karola Chlebdy należy podkreślić wartość i znaczenie uzyskanych wyników eksperymentalnych, z możliwością ich dalszego dostosowania do rozwiązań praktycznych.

Zgodnie art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) w punkcie 6:

„Rozprawa doktorska powinna być opatrzona streszczeniem w języku angielskim, a rozprawa doktorska przygotowana w języku obcym również streszczeniem w języku polskim. W przypadkach, gdy rozprawa doktorska nie ma formy pisemnej powinna być opatrzona opisem w języku polskim i angielskim”. Recenzowana rozprawa **nie posiada streszczenia w języku angielskim** co powinno zostać **uzupelnione**, aby spełnione zostały wszystkie wymogi formalne i administracyjne.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Damiana Karola Chlebdy zgodnie z rozporządzeniem MNiSW z dnia 3 października 2014 (*Dz. U. poz.1383*) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) **odpowiada wymogom** określonym przez wyżej wymienione ustawy (rozprawa powinna zostać uzupełniona o streszczenie w języku angielskim). Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie o **dopuszczenie** mgr Damiana Karola Chlebdę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę walory osiągnięć naukowych przedstawionych w recenzowanej rozprawie doktorskiej, uważam, że Autor powinien uzyskać stopień doktora **z wyróżnieniem** (z uwzględnieniem zasad wyróżnień prac doktorskich bronionych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie).

