



Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Joanny Gryboś

pt.: „Morfologia i struktura nanokrystalów tlenkowych”

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Rady Wydziału Chemii
Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Omówienie formalne pracy

Praca doktorska mgr J. Gryboś jest napisana w języku angielskim, liczy 250 stron i składa się ze streszczenia (w tym w języku polskim) oraz 6 rozdziałów. Pracę otwiera „Wprowadzenie”, w którym Autorka starała się zapoznać czytelnika z układem pracy, wskazując na czym koncentrowała się w każdym z wyróżnionych rozdziałów. W pierwszym z nich skrótowo przedstawiona została problematyka nano-krystalitów oraz przyjęty sposób opisu stosowany przy analizie procesów katalitycznych, a w drugim znacznie szerzej podjęte zostały problemy fizycznych podstaw mikroskopii elektronowej oraz symulacji obrazów elektronowych i obliczeń ab-initio. W kolejnym rozdziale Doktorantka zdefiniowała główny cel pracy oraz wskazała cele cząstkowe, przez które postanowiła go osiągnąć, a w tym metody i materiały modelowe. Główna część pracy stanowi opis części eksperymentalnej, w której skład wchodzi charakterystyki materiałów modelowych, metod badawczych, pakietów symulacyjnych, wykorzystywanych mikroskopów elektronowych, a przede wszystkim uzyskanych wyników. Podrozdziały tej części odnoszące się do wykorzystania różnych metod zamykają każdorazowo bloki wniosków lub podsumowań, ale w pracy brak jest osobnego rozdziału nakierowanego na dyskusję wszystkich uzyskanych wyników. Merytoryczną część pracy kończy rozdział z podsumowaniem oraz pięcioma wnioskami. Praca zbudowana została w oparciu o obszerną dokumentację literaturową, która jest podzielona tematycznie i prezentowana każdorazowo na końcu danego rozdziału. Do czasu przedłożenia omawianej pracy Doktoranta była współautorką pięciu publikacji w czasopiśmie o zasięgu światowym z problematyki, którą obejmuje rozprawa.

Tematyka rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska podejmuje tematykę możliwości optymalizacji nano-krystalicznych materiałów proszkowych stosowanych w katalizie w oparciu o kompleksową charakterystykę ich budowy. Wykorzystanie własności katalitycznych materiałów jest ściśle powiązane z własnościami ich powierzchni, tj. charakterem wiązań atomów warstw powierzchniowych. W tej sytuacji wszelkie działania z tego zakresu oparte na wiedzy muszą uwzględniać informacje o typie ścian krystalicznych ograniczających dane nano-krystalicity.

Ten ważny zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia problem jest jednak bardzo trudny do realizacji. Silna tendencja do aglomeracji tak drobnych proszków powoduje, że nie tylko zastosowania, ale nawet ich badania poddane są istotnym ograniczeniom. Z kolei bardzo niewielkie wymiary takich proszków wymuszają wykorzystanie do badań metod o najwyższej osiągalnej obecnie zdolności rozdzielczej, a w tym transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Teoretycznie zdolność rozdzielcza obecnie konstruowanych mikroskopów rzeczywiście zapewnia możliwość obrazowania nano-krystalitów w skali atomowej, ale jednak pod pewnymi warunkami, których spełnienie jest dość trudne. Pierwszym z nich jest przygotowanie odpowiednio cienkiego preparatu. W przypadku obecnych badań nakierowanych na ocenę udziału płaszczyzn tworzących zewnętrzne powierzchnie krystalitów pozostaje praktycznie jedynie dość prosta, ale często długa droga ich rozdypergowania na błonkę i poszukiwania tych odpowiednio transparentnych, tj. najmniejszych. Niestety, obrazowanie układu atomów w najbardziej interesujących płaszczyznach o nisko-wskaźnikowych osiach pasa wymaga ich ustawienia równoległe do osi wiązki, co powoduje że korzystny wynik takich eksperymentów uzależniony jest w dużym stopniu od przypadku. Dodatkowo, ocena stopnia odchylenia nano-krystalitu od danej osi pasa jest możliwa jedynie poprzez modelowanie uwzględniające jego grubość. Pomimo wymienionych powyżej ograniczeń jest to i tak najbardziej przyjazna z metod prowadzenia takich badań.

W Polsce w ostatnich latach zainstalowano szereg nowoczesnych mikroskopów elektronowych i część zespołów podjęła trud rozwijania w oparciu o nie nowych metod badawczych, a w tym w zakresie zastosowań wysokorozdzielczej mikroskopii transmisyjnej, jak na przykład w zespole prof. Piotra Dłużewskiego z IF PAN w Warszawie, gdzie obrazy tego typu służą do oceny naprężeń w układach półprzewodnikowych. Jako równie ważne oceniam podjęcie specjalizacji w obrazowaniu nano-krystalitów z wykorzystaniem mikroskopii wysokorozdzielczej oraz modelowania przez zespół prof. Zbigniew Sojki, w którym realizowana była obecnie recenzowana rozprawa doktorska. Dlatego też, z obu powyższych powodów, tj. prowadzenia badań bardzo ważnej grupy materiałów oraz rozwijania nowych metod badawczych, spełnia ona warunki nowatorstwa stawiane takim opracowaniom.

Teza i zakres pracy

W rozdziale podsumowującym część teoretyczną rozprawy Autorka jeszcze raz wskazała na duże znaczenie uzyskania pełnej charakterystyki powierzchni proszków nano-krystalicznych, umożliwiającą lepszy dobór tych o zwiększonej aktywności, jak też selektywności katalitycznej.

Następnie autorka sformułowała główny cel rozprawy jako opracowanie nowych oraz dostosowanie istniejących metod mikroskopii transmisyjnej oraz modelowania ab-initio do wielo skalowej analizy morfologii i struktury proszków nano-krystalicznych. Cel ten miał zostać osiągnięty poprzez realizację czterech zadań odnoszących się do zasadniczo różnych pól badawczych obejmujących wykorzystanie odrębnych, zaawansowanych technik mikroskopii elektronowej oraz modelowania ab-initio, co miało służyć kompleksowej charakterystyce powierzchni nano-krystalicznych proszków tlenkowych. Jako najbardziej reprezentatywne materiały Autorka rozprawy wybrała proszki tlenku cyrkonu, spinelu kobaltu oraz tlenku tytanu, od dawna szeroko wykorzystywane w procesach katalitycznych.

Należy otwarcie stwierdzić, że postawienie tak wielu ambitnych, a jednocześnie metodologicznie rozłącznych zadań badawczych, z których każde z osobna mogłoby stanowić podstawę osobnej rozprawy doktorskiej, budzi wątpliwości co do zasadności takiego podejścia. Równoległe, odstępianie od postawienia tezy w rozprawie, co jest jak najbardziej prawem Autorki, odbieram w tym wypadku jako brak ukierunkowania dla odbiorcy tego bardzo obszernego opracowania.

Metodyka badawcza

Postawienie za główny cel pracy charakterystyki morfologii oraz powierzchni nano-krystalicznych proszków wymusiło niejako na Autorce sięgnięcie po grupę jednych z najbardziej zaawansowanych metod badawczych z zakresu fizyk-chemii ciała stałego, takich jak mikroskopia wysokorozdzielcza realizowana albo w trybie wiązki równoległej (HREM), albo też wiązki zbieżnej (STEM-HAADF), oraz modelowanie takich obrazów i porównywanie obserwacji z obliczeniami DFT, XRD i ab-initio. Na tym etapie szczególnie wysoko oceniam podjęcie wysiłku wdrożenia pakietów oprogramowania Gempa oraz TrueImage. Szczególnie ten drugi pakiet oprogramowania wymaga dużego zaangażowania czasowego w kalibrację wykorzystywanego mikroskopu, ale na podstawie serii zdjęć tego samego miejsca uzyskanych przy odpowiednio zmieniających się parametrach pracy mikroskopu pozwala na uzyskanie obliczonych obrazów mikrostruktury najbardziej zbliżonych do rzeczywistego rozkładu atomów w badanym materiale. O ile w przypadku prostych struktur typu sieci krystalicznej krzemu, żelaza, czy aluminium, możliwa jest prosta weryfikacja uzyskiwanych obrazów wysokorozdzielczych, to w przypadku bardziej złożonych struktur tlenkowych wskazanym, a nawet koniecznym jest wsparcie obserwacji modelowaniem.

W świetle powyższego zaawansowania możliwych do wykorzystania technik mikroskopowych, Autorka rozprawy słusznie - jako główny cel rozprawy - postawiła zaproponowanie odpowiedniej procedury ujmującej wspomniane techniki, tak aby możliwym była jednoznaczna ocena morfologii oraz struktury powierzchni nano-krystalicznych materiałów tlenkowych.

Ocena merytoryczna pracy

Przedłożona rozprawa doktorska zasługuje na bardzo dobrą ocenę merytoryczną przede wszystkim ze względu na wysoki poziom interesująco zaplanowanych i konsekwentnie realizowanych badań, zarówno w sferze eksperymentalnej, jak też modelowej.

W części opisowej rozprawy Autorka bardzo przystępnie przedstawiła kwestie związane z przyjętymi rozwiązaniami odnoszącymi się do możliwości opisu kształtu nano-krystalitów oraz ich odniesienia do właściwych struktur krystalograficznych (w sumie ~20 stron). Następnie, przedstawiła podstawy optyki elektronowej, chemii kwantowej oraz modelowania systemów periodycznych (~100 stron). Niewątpliwie, każda z wymienionych dziedzin ma związek z technikami wykorzystywanymi w pracy, jednak według mnie ich przystępne przybliżenie czytelnikowi wymaga znacznie więcej miejsca niż było to możliwe w rozprawie doktorskiej. W tej sytuacji należało raczej wskazać na właściwe najważniejsze przeglądowe pozycje literaturowe, a swoim tekście ograniczyć się do najważniejszych praktycznych aspektów warunkujących wykorzystanie omawianych technik badawczych.

W części eksperymentalnej Autorka podjęła się bardzo ambitnego zadania, jakim była analiza rozmiaru, kształtu, budowy krystalograficznej oraz częstotliwości występowania ścian tworzących powierzchnie nano-krystalitów tlenków cyrkonu. Zadanie to zrealizowała zarówno na drodze obliczeń periodycznych DFT, jak też obserwacji wysokorozdzielczych, tj. HREM. Kolejnym cennym z poznawczego punktu widzenia zadaniem było uzyskanie obrazów ZrO_2 z wykorzystaniem mikroskopów z tzw. pełną korekcją astygmatyzmu do obliczenia obrazów amplitudowego i fazowego, co umożliwiło ocenę relaksacji warstw przypowierzchniowych. Jednym z ważniejszych osiągnięć jest również wskazanie możliwości dopasowania eksperymentalnych profili grubościowych nano-krystalitów uzyskanych metodą skaningowo-transmisyjną (STEM-HAADF) do obliczonych i uzyskania na tej drodze ich rzeczywistego kształtu. W ostatniej części pracy Autorka podjęła się między innymi porównania obrazów nano-krystalitów, a w tym spinelu kobaltu oraz tlenku tytanu z obrazami uzyskanymi drogą symulacji ab-initio. Wypracowanie takiego podejścia ma dużą wagę, gdyż - o ile w przypadku prostych struktur takich, jak w przypadku większości metali i ich stopów - wysokorozdzielcze obrazowanie w zakresie Scherzera ma bezpośrednie przełożenie na ich strukturę, to w przypadku tlenków często brak mu powiązania maksimów intensywności z położeniem kolumn atomowych.

W posumowaniu tej części pracy pragnę stwierdzić, że uzyskane przez Doktorantkę wyniki mają duże znaczenie poznawcze, a w dalszej perspektywie mogą wpływać na opracowanie nowych materiałów katalitycznych i wdrożeń opartych na wiedzy.

Uwagi krytyczne

Do uwag krytycznych, które nasuwają się w czasie zapoznawania się z opiniowaną pracą należy przede wszystkim zaliczyć:

- nadmierne poszerzenie wstępu o kontrowersyjną decyzję próby podjęcia opisu podstaw fizycznych mikroskopii elektronowej, zniekształcenia obrazów powodowanych wadami soczewek elektronowych, podstaw chemii kwantowej oraz szeregu analogicznych tematów ujętych w rozdziale II. Tematy te są bardzo szeroko opisane w łatwo dostępnej literaturze naukowej, a zadaniem autora rozprawy doktorskiej jest właśnie wskazać po pierwsze gradację ich ważności, a po drugie prace, które najlepiej przybliżą poruszane problemy. Przypisanie spisów publikacji do poszczególnych rozdziałów pozwoliło nieco ukryć problem z nadmiarem cytowanych pozycji literaturowych (np. 98 pozycji do podrozdziału I i 231 pozycji do podrozdziału 2 tylko w cz. I). Zakładam, że Autorka zapoznała się z wszystkimi cytowanymi pracami, ale na pewno nie wszystkie przeczytane prace należy cytować.
- nieuprawnione wskazanie badanych materiałów, a w tym tlenku cyrkonu (ZrO_2), spinelu kobaltu (Co_3O_4) oraz tlenku tytanu (TiO_2) jako modelowych. W rozprawach doktorskich wskazanym jest sięganie po dobrze już scharakteryzowane materiały modelowe, których wprowadzenie pozwala udowodnić, że stosowanie nowych technik badawczych do opracowywanych materiałów ma sens. W recenzowanej pracy żaden z wymienionych materiałów nie pełnił roli materiału walidującego zaproponowaną metodykę badawczą, a uzyskane wyniki pozwoliły po prostu rozszerzyć wiedzę na ich temat.
- brak głębszego uzasadnienia doboru materiałów do badań, tj. wskazane proszki nanokrystaliczne z pewnością pełnią ważną rolę w grupie materiałów wykorzystywanych w procesach katalitycznych, ale w rozprawie brak dyskusji wyjaśniającej, jak wprowadzenie nowego materiału mieści się w koncepcji całego opracowania.
- przesadne uszczegółowienie wniosków, w których brak odniesienia do relacji pomiędzy zastosowanymi metodami (bo głównym celem pracy było opracowanie nowego podejścia do badań proszków nano-krystalicznych). Niestety, wnioski mają charakter streszczeń wyników uzyskanych na poszczególnych polach badawczych (vide np. prawie pół stronicowy wniosek nr 2).

Praca nie jest wolna od drobnych błędów edytorskich, jak np. brak tablicy wykorzystywanych skrótów, błąd w numeracji rysunków (Fig. 5.1.1 dwukrotnie, a błąd odniesienia do Fig. 5.1.2), czy też pojedynczych błędów językowych, przy czym - jak na tak obszerne opracowanie - jest ich bardzo niewiele.

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że zdaję sobie sprawę z prawa Autorki do decyzji o doborze treści i formie pracy, jak też specyfiki podejścia do rozpraw doktorskich w różnych środowiskach, którym rozprawa ta ma służyć, jednak w przestrzeni badań materiałowych wskazanym jest zajęcie nieco innego stanowiska, szczególnie w ostatnich trzech wypunktowanych kwestiach.

Opinia końcowa

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że zaprezentowane w pracy badania zostały przeprowadzone na wysokim poziomie z wykorzystaniem obecnie najbardziej zaawansowanych metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej, wdrożonych jedynie w najlepszych laboratoriach światowych, a w polskich dopiero rozpoznawane. Uzyskane z ich wykorzystaniem informacje o budowie nano-krystalicznych proszków, a w tym ich warstw przypowierzchniowych stanowią niewątpliwie ważny wkład Doktoranki w część nauki o wpływie budowy powierzchni na efektywność materiałów katalitycznych, co zresztą znalazło swoją niezależną bardzo pozytywną weryfikację w formie kilku opublikowanych już prac w wysoko cenionych czasopismach o zasięgu światowym. Praca ma pewne mankamenty wskazane w rozdziale powyżej, ale podjętą przez jej Autorkę próbę wykazania, że zastosowanie wybranych przez nią metod mikroskopii transmisyjnej umożliwia uzyskanie kompleksowej charakterystyki nano-krystalicznych proszków tlenkowych, oceniam za w pełni udaną. Tę wysoką ocenę podnosi jeszcze fakt podjęcia wysiłku napisania pracy w języku angielskim.

W oparciu o powyższą, sumarycznie bardzo dobrą ocenę rozprawy doktorskiej mgr Joanny Gryboś stwierdzam, że spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą o tytułach i stopniach naukowych. Równocześnie wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

