

Lublin, 23 sierpnia 2023 r.

Ocena
osiągnięcia habilitacyjnego, całości dorobku naukowego
oraz działalności dydaktycznej i organizacyjnej
dr Małgorzaty Zimowskiej
w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Informacja o karierze naukowej kandydatki

Pani dr Małgorzata Zimowska jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Dyplom licencjata uzyskała w 1997 roku w instytucie Mikrobiologii i Biologii Molekularnej Wydziału Chemii UJ na podstawie pracy licencjackiej przygotowanej pod opieką dra hab. Jacka Międzobrodzkiego. Stopień magistra ochrony środowiska w zakresie chemia środowiska uzyskała w 1999 roku na podstawie przygotowanej pracy magisterskiej pt. „Katalityczne utlenianie metanu do gazu syntezowego na katalizatorze Rh/Al₂O₃ na folii stali Cr-Al.” Bezpośrednio po uzyskaniu dyplomu magistra rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii UJ w Zakładzie Chemii Nieorganicznej. Zarówno pracę magisterską jak i doktorską dr M. Zimowska realizowała pod kierunkiem prof. dr hab. Mieczysława Najbar. Obrona pracy doktorskiej zatytułowanej „Niektóre aspekty tworzenia się gazu syntezowego na powierzchni katalizatora Rh/ - Al₂O₃” odbyła się w 2004 roku i w tym samym roku decyzją Rady Wydziału Chemii UJ otrzymała stopień doktora nauk chemicznych. W czasie studiów doktoranckich pogłębiła istotnie swoją wiedzę w zakresie mikroskopii elektronowej w wersji SEM i TEM, współpracując z doświadczonymi specjalistami z Krakowa i Berlina.

W latach 2004 – 2005 dr M. Zimowska była zatrudniona na pełnym etacie w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie na stanowisku specjalisty, następnie w latach 2005-2014 jako adiunkt i ponownie jako specjalista - lata 2014-2022. Jednocześnie w latach 2019-2021 i 2020-2022 pracowała w Centrum Badań i Rozwoju Technologii dla Przemysłu CB RTP w



ramach Strategicznego Programu Badań Naukowych i Prac Rozwojowych: „Nowoczesne technologie materiałowe” i Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020. W tym ostatnim przypadku jako główny wykonawca ds. badań chemicznych. Obecnie dr Małgorzata Zimowska zatrudniona jest ponownie w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie.

Wybrane dane naukometryczne odnoszące się do dorobku naukowego kandydatki

Dorobek publikacyjny dr Małgorzaty Zimowskiej jest liczny i obejmuje 318 artykułów i abstraktów w materiałach konferencyjnych, w tym 74 artykuły opublikowane w czasopismach znajdujących się na liście Journal Citation Reports (JCR). Warto wymienić najwyżej punktowane w tej grupie czasopism: *Applied Surface Science*, *Applied Clay Science*, *Journal of Physical Chemistry C*, *Microporous and Mesoporous Materials*, *Journal of Colloid and Interface Science*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Sumaryczny współczynnik wpływu IF tych prac wynosi prawie 259 (zgodnie z rokiem publikacji). Sumaryczny IF siedmiu prac wchodzących w zbiór, stanowiący podstawę osiągnięcia naukowego, jest bliski 30.

Habilitantka wymienia też w swoim dorobku 1 „rozdział w książce”, z czym nie mogę się do końca zgodzić. Pracę w popularnej serii wydawnictwa Elsevier: *Studies in Surface Science and Catalysis*, tom 136, uznałbym raczej jako artykuł naukowy w prestiżowym wydawnictwie, a nie jako rozdział w książce. Tomy tej serii są zwykle zbiorami prac, wprawdzie solidnie recenzowanymi, ale będącymi krótkimi artykułami pokonferencyjnymi. Edytorami wymienionego tomu są T.H. Fleisch, E. Iglesia, J.J. Spivey, a całość prezentuje materiały 6th Natural Gas Conversion Symposium, które odbyło się na Alasce w 2001 roku, w którym habilitantka uczestniczyła.

Liczba cytowań prac habilitantki na dzień 19.02. 2023 r., wg bazy WoS, wynosiła 1003, a indeks Hirscha osiągnął wartość 18. W świetle przytoczonych liczb i wskaźników naukometrycznych osiągnięcie naukowe dr Małgorzaty Zimowskiej nie budzi zastrzeżeń. Warta odnotowania jest też jej aktywność konferencyjna. Dr Małgorzata Zimowska uczestniczyła w licznych konferencjach krajowych i zagranicznych prezentując 24 referaty. Jest współautorką kolejnych 37 referatów na konferencjach międzynarodowych i 18 na konferencjach krajowych oraz autorką lub współautorką 171 prezentacji posterowych. Habilitantka ma na koncie również dłuższe wystąpienia w formie wykładów na zaproszenie organizatorów konferencji w Singapurze (2005 r.), Sofii (2006 r.), Bratysławie (2016 r.) oraz, moim zdaniem, najważniejsze wystąpienie, w formie invited lecture, podczas 55th Annual Meeting of the Clay minerals Society CMS- University of Illinois at Urbana-Champaign w



czerwcu 2018 roku.

Z bogatego dorobku naukowego przypadającego na lata 2011-2023 habilitantka wyodrębniła pewien wycinek, stanowiący podstawę osiągnięcia naukowego pt. „Funkcjonalizowane porowate materiały hybrydowe na osnwie krzemianów warstwowych do procesów katalitycznych zrównoważonego rozwoju”. Tytuł osiągnięcia jest trafny, chociaż w moim odczuciu określenie „...procesów katalitycznych zrównoważonego rozwoju” brzmi nieco sloganowo. Habilitacyjny cykl prac stanowi zbiór 7 artykułów opublikowanych w dobrych czasopismach, których współczynnik oddziaływania IF mieści się w granicach od 1,132 do 7,392, zgodnie z datą publikacji. Sumaryczny IF tych prac przekracza 28. Podaję te dane tylko dla formalności, ponieważ wartość obliczanych IF, z biegiem lat z reguły rośnie i niewielkie przesunięcie daty ukazania się artykułu może zmienić istotnie wartość IF danego czasopisma. Stąd, wskaźnik IF jest tylko w pewnym zakresie przydatny do oceny merytorycznej pracy (intuicyjnie można przyjąć, że wyższy IF czasopisma oznacza większą konkurencję w trakcie oceny pracy), ale zawodzi przy porównywaniu jakości dorobku naukowego, dla różnych przedziałów czasowych.

W większości prac cyklu habilitacyjnego wkład procentowy w powstanie publikacji habilitantka szacuje na 70-80%, a więc można przyjąć, że był dominujący. Załączone oświadczenia współautorów pokazują, że ich udział ograniczał się do pomocy przy prowadzeniu prac eksperymentalnych, głównie przy pomocy zaawansowanych technik spektroskopowych. Z drugiej strony w komentarzach habilitantki do prac H1-H7 można znaleźć informację, że eksperymenty XRF, SEM/EDS, XRD, FTIR w różnych zakresach, ²⁹Si MAS NMR i adsorpcji/desorpcji azotu były Jej wyłącznym udziałem. To stwierdzenie pokrywa się tylko częściowo z oświadczeniami współautorów. Można przyjąć, zgodnie z deklaracją habilitantki, że w większości prac może być Jej przypisana wiodąca rola w prowadzeniu eksperymentów, sformułowaniu koncepcji badawczej, organizacji badań i interpretacji wyników. W kontekście tego stwierdzenia, pragnę odnieść się do informacji zawartej we wprowadzeniu do „Omówienia celu naukowego prac....” na str. 20, mówiącej, że „Prezentowany cykl publikacji powiązanych tematycznie (H1-H7) porusza aspekty **inteligentnego** (podkr. moje) projektowania i konstruowania...” Jestem przekonany, że zgodnie z definicją, inteligentne działanie związane jest *sine qua non* z poznaniem, analizowaniem i tworzeniem jednocześnie. Jakakolwiek praca badawcza, z pominięciem jednego z tych elementów, byłaby niewłaściwa. Dlatego, podkreślanie w opisie swoich działań w zakresie „projektowania i konstruowania”, że były one inteligentne, jest niepotrzebne.

Prace badawcze opisane w cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie habilitacyjne realizowane były w dużej części w ramach Programu Polsko-Norweskiej



Współpracy Badawczej POL-NOR/210445/53/2013. Dr Małgorzata Zimowska była główną wykonawczynią i liderką tego programu.

W moim odczuciu, w pliku prac habilitacyjnym, śmiało można byłoby zamieścić, co najmniej, 2-3 prace z grupy A. Przykładowo, prace A1- A3 opublikowane w *Microporous Mesop. Mat.* w latach 2009 – 2013 zawierają pełną charakterystykę fizyko-chemiczną Laponitu i wyczerpujący opis struktury kompozytów PCH(ang. porous clay heterostructures), stanowiących podstawowy składnik katalizatorów badanych w ramach osiągnięcia. Warto wspomnieć, że wprowadzenie określenia PCH do literatury tematu należy przypisać T. J. Pinnavaia i wsp., za sprawą publikacji w *Nature* (1995). Za rozszerzeniem prac zbioru habilitacyjnego przemawia też fakt, że w *Omówieniu celu naukowego prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania*, w wielu miejscach, są referowane wyniki zawarte właśnie w pracach A1, A2, A3 i innych z tej grupy. Habilitantka określa prace zbioru A jako zbiór „publikacji naukowych powiązanych tematycznie, niewchodzących do cyklu postępowania habilitacyjnego” i konsekwentnie, w dalszym omówieniu wyników badań własnych (rozdz. 4.4 autoreferatu), prezentuje obszernie wyniki zawarte w tych właśnie pracach. Podczas lektury *Omówienia...* odnosi się wrażenie, że problemy zaprezentowane w artykułach serii H i A w dużej mierze się uzupełniają. Warto w tym miejscu zauważyć, że prace A1 – A14 zostały opublikowane, w większości, w bardzo dobrych, indeksowanych czasopismach specjalistycznych. Uwzględniając dodatkowo w dorobku habilitantki artykuły z listy B, można z pełnym przekonaniem stwierdzić, że Jej aktywność badawcza była na przestrzeni ostatnich 20 lat bardzo wysoka. Zwięzłe, 30 stronicowe podsumowanie wyników badań uzyskanych przez habilitantkę (rozdz. 4.4, Autoreferatu) przygotowane jest z dużą znajomością tematu i stanowi trafny wybór najbardziej wartościowych dokonań.

Ocena osiągnięć naukowych

Zgodnie z nadrzędnym celem badań, określonym w tytule osiągnięcia habilitacyjnego, podstawowym zadaniem badawczym dr M. Zimowskiej było uzyskanie nowych, wydajnych pod względem katalitycznym preparatów, przydatnych w ważnych dla gospodarki procesach technologicznych. Wiodącym wątkiem prowadzonych badań było poszukiwanie wysokoaktywnych katalitycznie materiałów do skutecznej eliminacji VOCs (ang. volatile organic compounds) z ośrodków ciekłych i gazowych oraz do efektywnej konwersji etanolu w kierunku produkcji wodoru. Obydwu problemom poświęcono do tej pory dużą liczbę publikacji. Mimo to słusznym i ambitnym zadaniem jest poszukiwanie nowych rozwiązań, bardziej skutecznych lub bardziej ekonomicznych.



Część prac badawczych zaprezentowanych w cyklu H1-H7 służy znakomicie temu celowi. Poszukiwanie taniego i efektywnego katalizatora na bazie PCH jest atrakcyjnym zadaniem, ale należy mieć świadomość, że możliwości „konstruowania” tego typu układów z udziałem domieszek aktywnych katalitycznie są w zasadzie nieograniczone. Autorka wybrała do swoich studiów trzy podstawowe komponenty: komercyjny Laponit RD (oznaczenie z zastrzeżeniem producenta), krzemionkę typu MCM-41 lub SBA-15 i prekursory tlenku żelaza w postaci soli $\text{Fe}(\text{NO}_3)$ lub związku organo- żelazowego $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}$. Zastosowanie preparatów żelazowych miało na celu obniżenie kosztów produkcji katalizatora. Laponit oraz wymienione materiały krzemionkowe stanowiły w badaniach habilitantki kompozytowy nośnik aktywnego elementu w postaci tlenku żelaza. Najbardziej prawdopodobną strukturę kompozytu PCH na osnowie Laponitu zaprezentowano na rys.1 na str. 24 autoreferatu.

W cyklu habilitacyjnym prac wiele uwagi poświęcono problemowi dyspersji i zróżnicowaniu strukturalnemu żelazowych centrów aktywnych na powierzchni minerałów warstwowych z wbudowaną fazą krzemionkową. Laponit RD jest syntetycznym materiałem o bardzo dobrze zdefiniowanym składzie chemicznym, pozbawionym jakichkolwiek domieszek, charakterystycznych dla naturalnych minerałów. Jest to jeden z podstawowych argumentów użycia przez habilitantkę właśnie tego krzemianu. Głównym celem badań opisanych w pracach H2-H4 i H6, H7 była synteza kompozytów typu PCH na osnowie Laponitu. Metodyka przeprowadzonych syntez opierała się na wcześniejszych ustaleniach, opisanych w literaturze przedmiotu. Habilitantka wykorzystała w procedurach syntezowych PCH, obok Laponitu, dobrze znane materiały krzemionkowe, otrzymywane na bazie matryc organicznych, tj., MCM-41 (pierwsza synteza - C. T. Kresge i wsp., *Nature*, 1992) oraz SBA-15, (D. Y. Zhao i wsp., *Science*, 1998). Regularność struktury i kwazikrystaliczna budowa sprawiają, że obydwie krzemionki można uznać za modelowe pod względem budowy przestrzennej. Kompozyty PCH, stosowane jako nośniki w pracach H2-H4, H6 i H7, są więc połączeniem dwóch modelowych komponentów, przez co, śledzenie zmian strukturalnych tych materiałów podczas ich różnorodnych modyfikacji, zmierzających do osiągnięcia pożądanej aktywności katalitycznej, jest dużo łatwiejsze.

Równolegle do badań nad strukturą szkieletu materiałów kompozytowych prowadzone były wielokierunkowe prace nad modyfikacją chemiczną ich powierzchni i domieszkowaniem tlenkami żelaza. Warto wspomnieć, że pionierskie prace (wymienione wyżej), dotyczące syntezy MCM-41 i SBA-15, były cytowane do tej pory odpowiednio blisko 15 tysięcy i 20 tys. razy. Dzięki tym badaniom obydwie mezoporowate materiały krzemionkowe są dobrze poznane. W trakcie badań stwierdzono m.in., że struktura materiałów krzemionkowych, otrzymywanych z



użyciem micelarnych matryc porotwórczych, jest bardzo „wrażliwa” na działanie wody i pary wodnej, nawet w stosunkowo niskich temperaturach. Już w temp 40°C, po krótkim czasie, zaobserwowano np. zanik zwężeń (wygładzanie się ścian) w cylindrycznych kanałach SBA-15 (M. Kruk, L. Cao, Langmuir, 2007). Wyższe temperatury powodują istotne zmiany w zasięgu uporządkowania porów oraz ich wymiarze. Można mieć pewność, że w warunkach hydrotermalnej obróbki materiałów Fe-PCH czy Fe-SiO₂, stosowanych przez habilitantkę, mają również miejsce istotne modyfikacje komponentu krzemionkowego. Przypomnę, że w większości eksperymentów próbki były ogrzewane w obecności wody przez 90h w temp. 100°C ! Warunki zewnętrzne – kwasowość środowiska, ciśnienie powodują też, jak to opisano na str. 77 w pracy H3, częściową destrukcję drugiego składnika PCH – Laponitu.

Prace H2 i H3 prezentują przykłady zmian strukturalnych w obrębie porów nośników kompozytowych, podczas sukcesywnie prowadzonych modyfikacji. Ewolucję porowatości pod wpływem różnych czynników ilustrują bardzo efektownie krzywe rozkładu PSD obliczone (z zastosowaniem formalizmu NLDFT) na podstawie izoterm adsorpcji azotu, rys.7, H3. Ich przebieg dowodzi, jak wielki wpływ na multimodalność porowatości kompozytu ma hydrotermalne i ciśnieniowe traktowanie oraz impregnacja solami żelaza. W pracach H2 i H3 stwierdzono, że procesowi osadzania tlenku żelaza na powierzchni towarzyszy proces wbudowywania się kationów Fe w sieć amorficznej krzemionki i tworzenie wiązań Si-O-Fe-O-Si. Izomorficznej substytucji jonów krzemu jonami żelaza, jak słusznie zauważono w omówieniu wyników, sprzyja podwyższona temperatura i ciśnienie. Hydrotermalne traktowanie kompozytów zawierających składnik krzemionkowy powoduje prawdopodobnie częściową hydrolizę szkieletu krzemionkowego, co z kolei ułatwia wbudowywanie się jonów żelaza. Biorąc pod uwagę wcześniejsze ustalenia literaturowe oraz zastosowane warunki hydrotermalnej modyfikacji kompozytów PCH, warto zastanowić się nad trwałością otrzymywanych katalizatorów w warunkach reakcji, do jakich są przeznaczone. Pewnym pozytywnym efektem w przypadku PCH może być(?) podwyższenie odporności materiału na hydrotermalne traktowanie, dzięki tworzeniu dodatkowych połączeń Si-O-Si pomiędzy tetraedryczną warstwą Laponitu a siecią amorficznej krzemionki. Tworzenie tego typu wiązań zostało potwierdzone na podstawie analizy widm FTIR. Dane literaturowe wskazują jednak na możliwość podwyższenia odporności porowatych krzemionek na rozpad hydrolityczny, jedynie poprzez wiązanie hydrofobowej fazy alkilowej na ich powierzchni.

W procesie wbudowywania się żelaza w strukturę nośnika istotną rolę może też odgrywać metoda usuwania organicznej matrycy porotwórczej z kanałów materiału uzyskanego bezpośrednio po syntezie. Kalcynacja jest metodą skuteczną i prowadzi do



gęstej (w dużym stopniu skondensowanej) i stabilnej struktury szkieletu krzemionkowego. Nieco inny materiał otrzymuje się po przeprowadzeniu ekstrakcji matrycy organicznej. Warto więc rozważyć, jaki produkt otrzymałoby się po mokrej impregnacji solami żelaza kompozytu PCH po ekstrakcji?

Habilitantka często stosuje w swoich badaniach mikroskopię elektronową w wersji transmisyjnej i skaningowej. Obrazy SEM i TEM wiele wnoszą do ogólnej prezentacji materiału, ale wyniki analiz mikroskopowych należy traktować niekiedy z dużą ostrożnością. W przypadku analizy porównawczej obrazów mikroskopowych, zwłaszcza uzyskanych techniką HRTEM, odnoszę czasami negatywne wrażenie związane z nieporównywalnością obrazów - problem często obserwowany w literaturze. Jako przykład może posłużyć zastawienie obrazów TEM dla katalizatora Fe-PCH po impregnacji i dodatkowo po obróbce hydrotermalnej, rys.5, str. 31 *Omówienia* lub rys. 4, praca H3. Obrazy TEM prezentują oczywiście różne miejsca na powierzchni ziaren materiału. Czy, te pokazane, są najbardziej reprezentatywne dla danego materiału? Porównanie tego samego fragmentu powierzchni, przed i po modyfikacji, byłoby niezwykle atrakcyjne, ale jest niemożliwe z powodów technicznych. Porównywanie wycinków powierzchni o wymiarach nanometrów, być może bardzo odległych, niewiele mówi. Obydwa pokazane fragmenty powierzchni demonstrują jedynie, że powierzchnia katalizatora jest bardzo niejednorodna. Obecność artefaktów tlenkowych na jednym z nich, nie daje obrazu całościowego powierzchni materiału. Obrazy TEM słabo korespondują, a właściwie wcale nie korespondują, ze stwierdzeniem na str. 30 *Omówienia...*, mówiącym, że „*Hydrotermalne aktywowanie Fe-PCH skutkuje wzrostem średniej wielkości porów z 2,6 nm do 3,7 – 4,5 nm.*”. Wystarczającą informację w tej kwestii zawiera rys.7 w pracy H3.

Badania opisane w pracach H2 i H3 były kontynuowane w pracy H4. Ustalenie wpływu polimorfizmu oraz dyspersji nanokryształów tlenku Fe_2O_3 na powierzchni PCH na aktywność katalityczną należy uznać za wartościowe osiągnięcie. Otrzymane materiały testowane były w reakcji spalania toluenu.

Zupełnie inny materiał, przeznaczony dla procesu ciągłej (z odnawialnym katalizatorem) konwersji etanolu i wody i generowania wodoru zaprezentowany jest w pracy H5. Preparatyka katalizatorów nie wymagała dodatku substancji o charakterze porotwórczym, a katalitycznie aktywny materiał otrzymywano na drodze prażenia związków żelaza i molibdenu. Katalizator stanowi mieszanina dwóch tlenków Fe_xO_y i MoO_3 w postaci *ultra drobnych nanocząstek* żelazowych osadzonych na cząstkach molibdenowych. Tematyka tej pracy wynika bezpośrednio z wcześniejszych badań habilitantki nad katalizatorami otrzymywanymi na bazie heteropolikwasu $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Kompleksowe badania nad solami srebrowymi tego heteropolikwasu zostały



przedstawione przez Autorkę w serii prac A6-A8, referujących wyniki badań prowadzonych w latach 2010-2012. Tematyka pracy H5 nie mieści się dokładnie w tytule osiągnięcia (brak „osnowy krzemianów warstwowych”) i muszą przyznać, że jest potraktowana bardzo lakonicznie w *Omówieniu celu naukowego prac i osiągniętych wyników*..., str. 38. Podobną uwagę można mieć odnośnie wyników badań zaprezentowanych w pracy H1.

Bardzo ciekawe wyniki, związane z modyfikacją charakteru zasadowego powierzchni kompozytów PCH, zaprezentowane są w pracach H6 i H7. Również w tych badaniach wykorzystany został Laponit RD, w pierwszej z nich jako jeden ze składników kompozytu w towarzystwie krzemionki SBA-15 lub MMS, w drugiej jako komponent nośnika PCH dla katalitycznie aktywnego żelaza, wprowadzanego w strukturę kompozytu przy pomocy mikrofal. Praca H6, moim zdaniem jedna z ciekawszych w serii prac pliku habilitacyjnego, prezentuje wpływ natury nośnika na stopień dystrybucji żelazowej fazy aktywnej oraz selektywność katalityczną w odniesieniu do konkretnych produktów w reakcji reformingu bio-etanolu. Autorzy pracy H6 w roli nośników zastosowali, oprócz kompozytu typu PCH zbudowanego z Laponitu i krzemionki amorficznej otrzymanej z użyciem HDTMA-Br (o strukturze typu MCM-41), dwa mezoporowate materiały krzemionkowe MMS i SBA-15. Krzemionkę MMS otrzymano wykorzystując dodecylaminę jako czynnik porotwórczy, natomiast w syntezie SBA-15 użyto czynnika porotwórczego w postaci triblokowego polimeru P 123. Podczas nanoszenia fazy aktywnej katalitycznie na powierzchnię otrzymanych nośników zastosowano metodę impregnacji roztworami wodnymi azotanu żelaza $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ lub cytrynianu żelaza $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}$. Dalsze prace nad aktywnością katalityczną otrzymanych materiałów pozwoliły na dokonanie szeregu istotnych obserwacji. Stwierdzona została bezpośrednia zależność pomiędzy charakterem kwasowo-zasadowym powierzchni katalizatorów, a mechanizmem reformingu parowego bio-etanolu. Ważnym stwierdzeniem było ustalenie, ponad wszelką wątpliwość, że kwasowe centra aktywne na powierzchni krzemionkowych nośników SBA-15 i MMS, promowanych żelazem, sprzyjają dehydratacji etanolu z utworzeniem etylenu i w perspektywie kreowania węglowych depozytów na powierzchni kompozytowego katalizatora. Efekt ten jest dużo słabszy w przypadku katalizatora kompozytowego PCH. Materiał prezentowany w pracach H6 i H7 jest bardzo obszerny, a dyskusja wyników bardzo przekonująca. Nieco zaskakujący jest brak na dyfraktogramach (rys. 2, H6) refleksów dla wartości 2θ poniżej 10. Intensywność refleksów dla $2\theta \approx 2$ dla MMS i $2\theta \approx 1$ dla SBA-15 świadczy zawsze o jednorodności struktury i zasięgu uporządkowania porów. Na podstawie lokalizacji refleksów 100 można byłoby obliczyć, stosując równanie Bragga, istotne parametry struktury obydwu materiałów, włączając w to odległość



międzyplaszczynową, grubość ścian oddzielających pory, średnicę porów. W przypadku krzemionek typu MCM i SBA zawsze bardzo intrygujące jest zestawienie danych strukturalnych XRD z danymi uzyskanymi na podstawie analizy izoterm sorpcji azotu (wyniki uzyskane przy użyciu dwóch różnych technik badawczych są rzadko identyczne). Kształt izoterm adsorpcji i desorpcji dla tych materiałów pokazanych na rys. 3 sugeruje dobre uporządkowanie struktury. Tym bardziej brak danych dyfraktometrycznych dla małych kątów sprawia wrażenie niedosytu. Dobrym przykładem jest w tym kontekście rys. 2 w pracy H3, prezentujący m.in. dyfraktogramy dla próbek Fe-PCH w zakresie $2\theta = 0 - 10$, z widocznym wyraźnym refleksem w okolicy $2\theta = 2$ (odnoszącym się w tym przypadku, do struktury kompozytu). Dotowanie żelazem zniekształca nieco refleks 001 kompozytu PCH, powodując jego przesunięcie w kierunku mniejszych kątów. Przesunięcie refleksu 001 pozwoliło autorom pracy przeprowadzić ciekawą dyskusję nad zmianami odległości międzywarstwowej PCH, spowodowaną wymianą jonową kationów sodu na kationy HDTMA⁺ oraz impregnacją solami żelaza. Te wyniki zasługują na szczególną uwagę, ponieważ ilustrują, w ciekawy sposób, efekt pęcznienia warstwowego krzemianu. Przy okazji muszę zauważyć, że opisy krzywych na rys. 1b są zamienione miejscami. Dyfraktogram opisany jako HDTMA-Lap reprezentuje raczej czysty Laponit.

W pracy H7 Autorzy zastosowali mikrofałę w celu zintensyfikowania wymywania kationów Mg²⁺ z warstwy oktaedrycznej Laponitu i ich migracji do powierzchni PCH. Wykorzystanie mikrofały podczas procesu dotowania jonami żelaza i jednocześnie obróbki hydrotermalnej tych samych próbek pozwoliło na podniesienie właściwości zasadowych powierzchni kompozytów PCH. Na podstawie przeprowadzonych badań staje się możliwa kontrola przebiegu reformingu parowego etanolu (wnioski osiągnięte wcześniej na podstawie badań porównawczych w pracy H6). Ponadto w pracy H7 zademonstrowano możliwość wykorzystania materiałów, otrzymanych na osnowie minerałów warstwowych, do selektywnej sorpcji CO₂. Pojemność sorpcyjna względem CO₂ po proponowanej modyfikacji, powodującej wzmożoną migrację jonów Mg do powierzchni i utworzeniu silnie zdyspergowanych form Mg-O, przewyższa kilkakrotnie pojemność sorpcyjną czystego Laponitu.

Przedstawiony przegląd artykułów cyklu habilitacyjnego świadczy o staraniu habilitantki w ramach ogólnej koncepcji, mającej na celu otrzymanie taniego, efektywnego katalizatora na drodze łączenia porowatych nośników krzemianowych z żelazowym komponentem aktywnym. Tematyka prac H1 i H5 odbiega nieco od tematyki pięciu pozostałych prac, zdecydowanie bardziej spójnych w kontekście tytułu osiągnięcia. Mimo to, należy stwierdzić, że w serii prac H1-H7 zaprezentowano wiele wartościowych wyników badań, wnoszących wiele do poznania procesu funkcjonalizacji



warstwowych krzemianów pod kątem katalizy heterogenicznej. Najciekawsze osiągnięcia zostały wyliczone przez Autorkę w *Podsumowaniu...*, rozdz. 4.4.5. Wykaz osiągnięć jest bardzo bogaty. Warto wymienić kilka ciekawszych wyników osiągniętych przez habilitantkę. Istotne jest stwierdzenie selektywnej substytucji atomów krzemu przez heteroatomy Fe lub Al w obrębie kompozytu PCH. Substytucja odbywa się wyłącznie w części kompozytu zbudowanej z amorficznej krzemionki, czyli komponentu mało stabilnego w obecności wody. Wartościowe wyniki prac badawczych dotyczą roli obróbki hydrotermalnej i wpływem rodzaju prekursora tlenku żelaza na rodzaj i dyspersję nanostrukturalnych aktywnych elementów na powierzchni nośnika PCH. Godne uwagi i cenne jest powiązanie aktywności katalitycznej z polimorfizmem form tlenkowych Fe na nośnikach PCH. Ważnym osiągnięciem było określenie roli nośnika w preparowaniu efektywnych struktur katalitycznych z udziałem żelaza i wykazanie małej przydatności do syntezy katalizatorów żelazowych czystych materiałów krzemionkowych MMS i SBA-15. Na uwagę zasługuje opracowanie warunków modyfikacji kompozytów mineralnych PCH z użyciem promieniowania mikrofalowego, w celu zwiększenia ich pojemności sorpcyjnej w odniesieniu do CO₂ i jednocześnie wykreowania odpowiednich właściwości katalizatora, dla reformingu parowego etanolu (ukierunkowanie procesu na tworzenie H₂). Za szczególnie cenne i wnoszące wiele w rozwój współczesnej chemii materiałowej uważam prace zbioru habilitacyjnego opublikowane w *Applied Surface Science* (2023) oraz *Microporous Mesoporous Mater.* (2016); *J. Phys. Chem C* (2019) i *Applied Clay Science* (2020). Można w nich znaleźć bogaty, solidnie opracowany materiał doświadczalny, dotyczący dużej liczby badanych, aktywnych katalitycznie materiałów.

Oczywiste jest, że badania przeprowadzone przez habilitantkę posiadają oprócz walorów poznawczych również walor aplikacyjny, chociaż należy w tym miejscu przyznać, że wykorzystanie opisanych katalizatorów w dużej skali przemysłowej może być również ograniczone, ze względów ekonomicznych. W omawianych materiałach wyeliminowano wprowadzenie metale szlachetne, ale do ich produkcji wykorzystuje się nośniki kompozytowe, których synteza nie jest tania. Stąd uzyskane wyniki (zaprezentowane w pracach cyklu H1-H7) mają na obecnym etapie głównie walor poznawczy.

Osiągnięcia dydaktyczne i popularyzujące wiedzę

Działalność dydaktyczna powinna być ważnym elementem promującym kandydata do stopnia doktora habilitowanego. Z dużym uznaniem należy więc odnotować działania dr Małgorzaty Zimowskiej związane z kształceniem studentów i doktorantów. We wczesnym okresie swojej kariery naukowej, w latach 2000-2003 dr M. Zimowska



prowadziła zajęcia z podstaw informatyki ze studentami studiów stacjonarnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Od roku 2015 prowadzi wykłady i zajęcia praktyczne ze studentami studiów stacjonarnych II-go stopnia na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Robotyki Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Tematyka tych zajęć mieści się pod ogólnym tytułem: „Zastosowania elektronowej mikroskopii skaningowej w badaniach morfologii powierzchni”. Podobnie tematycznie wykłady dr M. Zimowska prowadziła w latach 2012 - 2018 dla doktorantów IKiFP oraz słuchaczy międzynarodowych studiów doktoranckich. Od lat opiekuje się studentami, odbywającymi praktyki w IKiFP. Była opiekunem pomocniczym dwóch prac magisterskich oraz sprawowała opiekę nad doktorantami z partnerskiej jednostki w Bratysławie, w ramach wcześniej wspomnianej współpracy PAN-SAS. Warte odnotowania jest też aktywność habilitantki na polu popularyzującym naukę, w ramach Dni Otwartych IKiFP PAN, Festiwalu Nauki i pokazów dla uczniów szkół podstawowych. Dr M. Zimowska brała udział w organizowaniu tych wydarzeń, jak i przygotowaniu pokazów laboratoryjnych.

Ocena osiągnięć organizacyjnych oraz aktywności na polu współpracy z otoczeniem społecznym i gospodarczym

Osiągnięcia organizacyjne Habilitantki są szczegółowo wymienione w załączniku 3 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego. Dr Małgorzata Zimowska wykazywała w ciągu całego okresu aktywności zawodowej wysoką skuteczność w pozyskiwaniu funduszy na działalność organizacyjną i badawczą. Po uzyskaniu stopnia doktora była 10-krotnie skarbnikiem konferencji i jednocześnie uczestniczyła w pracach Komitetu Organizacyjnego Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego, OKK, organizowanego przez Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie oraz 3 konferencji o charakterze międzynarodowym, odbywających się w Krakowie w latach 2018-2021. Zdobywała w związku z pełnioną funkcją granty na dofinansowanie prac organizacyjnych. Lista dotycząca uczestnictwa w pracach zespołów badawczych lub kierowania zespołami badawczymi w projektach finansowanych w drodze konkursów krajowych i zagranicznych jest imponująco długa. Bogate doświadczenia zawodowe dr Małgorzata. Zimowska zdobyła uczestnicząc w pracach zespołów badawczych odpowiedzialnych za realizację 27 projektów – 14 zagranicznych i 13 krajowych. Wszystkie te projekty są wymienione na str. 58-60 wykazu osiągnięć. Warto zwrócić uwagę na projekty realizowane we współpracy z zagranicznymi jednostkami badawczymi, a przede wszystkim, ze Słowacką Akademią Nauk w Bratysławie – *Research Project under Polish-Slovak Scientific and Technological Cooperation*, lata 2010-2018, projekty w ramach *Polsko-Norweskiej Współpracy*



Badawczej, Polish- Norwegian Research Project POL-NOR, lata 2013-2016, projekty w ramach Programu Ramowego UE, Project EU EC 6th/7th , lata 2005-2010 i 2008-2011 oraz projekty realizowane we współpracy polsko – bułgarskiej, lata 2005-2007, 2007-2008 i 2009-2012. We wszystkich projektach dr M. Zimowska pełniła funkcję wykonawcy lub głównego wykonawcy (project leader). Warto również wspomnieć o kilku projektach badawczych finansowanych przez KBN w latach 2002-2009 lub NCN(SONATA i OPUS) w latach 2010-2015.

Imponująco wygląda zawodowa mobilność habilitantki. Na przestrzeni ostatnich 7-8 lat odbyła kilka wartościowych, chociaż raczej krótkoterminowych, staży zagranicznych. Na uwagę zasługują Jej wizyty w Institute of Inorganic Chemistry Slovak Academy of Science w Bratysławie. Zdobywała podczas tych wyjazdów nowe doświadczenia związane ze stosowaniem spektroskopii FTIR w różnych wersjach operacyjnych. Sądzę, że bardzo cenne doświadczenia w zakresie preparatyki nowych katalizatorów oraz posługiwania się techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej habilitantka zdobyła podczas pobytów we Fritz-Haber Institute of the Max Planck Society w Berlinie. Obydwie wymienione techniki stanowią podstawę warsztatu badawczego habilitantki. W 2005 roku dr Małgorzata Zimowska odbyła staż naukowy w Institute of Chemical and Engineering Sciences w Singapurze, gdzie pod okiem prof. Fethi Kooli'ego zdobywała doświadczenia nad projektowaniem porowatych katalizatorów na podstawie materiałów warstwowych.

Dr Małgorzata Zimowska jest od 2008 roku członkiem zespołu badawczego w Laboratorium Skaningowej Mikroskopii Elektronowej IKiFP PAN. Wykonuje w praktyce codziennej pomiary sorpcji azotu w temp. ciekłego azotu, pomiary dyfrakcyjne z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego oraz pomiary spektroskopowe FTIR oraz XRF. Te umiejętności mają fundamentalne znaczenie w przypadku uprawianej tematyki badawczej. Warte odnotowania są też liczne ekspertyzy wykonane na zamówienie firm zewnętrznych oraz prace badawcze w ramach zespołu eksperckiego na zlecenie Jagiellońskiego Centrum Innowacji oraz firmy Chemiometall.

Dr Małgorzata Zimowska otrzymała wielokrotnie indywidualne i zespołowe nagrody za działalność naukową. Już w czasie studiów doktoranckich otrzymała dwukrotnie Nagrodę Zespołową II-go stopnia Rektora UJ, a po roku 2012 została wyróżniona 6-krotnie Nagrodą Naukową Dyrektora IKiFP PAN.

Podsumowanie i wnioski

Podsumowując, pragnę stwierdzić, że przedstawiony zbiór publikacji składających się na habilitacyjne osiągnięcie naukowe oceniam pozytywnie. Prace habilitantki wnoszą istotny wkład w rozwój chemii funkcjonalnych materiałów, wykazujących znaczącą



aktywność katalityczną w procesie sorpcji i eliminacji toksycznych substancji ze środowiska naturalnego oraz reformingu parowego bio-etanolu i produkcji wodoru. Biorąc pod uwagę całość dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego oraz wartość merytoryczną osiągnięcia naukowego, będącego podstawą wniosku habilitacyjnego stwierdzam, że habilitantka osiągnęła wyniki stanowiące istotny wkład w rozwój nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. Można więc, z pełnym przekonaniem przyjąć, że dr Małgorzata Zimowska spełnia wymogi formalne określone w art. 219 ust.1 pkt.2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. 2022, poz.574), dotyczące zasad przyznawania stopnia doktora habilitowanego.

