

Prof. dr hab. Arkadiusz Derkowski
Instytut Nauk Geologicznych
Polskiej Akademii Nauk
Ośrodek Badawczy w Krakowie
Ul. Senacka 1, 31-002, Kraków

Kraków, 19.09.2023

Recenzja osiągnięcia naukowego pt. *Funkcjonalizowane porowate materiały hybrydowe na osnowie krzemianów warstwowych do procesów katalitycznych zrównoważonego rozwoju* oraz dorobku naukowego dr Małgorzaty Zimowskiej przygotowana w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitacyjnego

Wymogi formalne

Niniejszą opinię przygotowano dla Rady Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk na podstawie uchwały Rady z dnia 4 lipca 2023 roku w sprawie powołania komisji habilitacyjnej w celu przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego dr Małgorzaty Zimowskiej. W otrzymanych materiałach (załącznikach do wniosku o wszczęcie postępowania) habilitantka przedstawiła autoreferat (opis kariery zawodowej) oraz wykaz osiągnięć naukowych wg art. 220 ust. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

Osiągnięciem naukowym przedstawionym przez habilitantki jest cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych, zgodnie z Art. 219 ust. 2b Ustawy. Cykl składa się z siedmiu publikacji naukowych opublikowanych w latach 2011-2023.

Wszystkie przedstawione w cyklu artykuły zostały opublikowane w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, o wysokim Impact Factor. W sześciu z siedmiu artykułów habilitantka była pierwszym autorem a w pięciu także autorem korespondencyjnym, co powszechnie uznawane jest za dowód na dominujący wkład intelektualny. Zgodnie z oświadczeniami habilitantki oraz współautorów artykułów, udział habilitantki w badaniach i powstaniu publikacji wyniósł odpowiednio 40, 80, 70, 70, 35, 80 i 80%. Zarówno udział procentowy jak i opisowy wkład współautorów prac potwierdzają, że dr M. Zimowska była liderem prowadzonych badań w pięciu z siedmiu przedstawionych publikacji.

Ocena osiągnięcia naukowego

Wszystkie siedem przedstawionych jako osiągnięcie prac opublikowano w wymagających jakościowo periodykach naukowych, dotyczących minerałów ilastych, materiałów mikroporowatych, chemii fizycznej, chemii powierzchni i katalizy, zgodnie z treścią i zakresem

prac badawczych. Biorąc pod uwagę praktykę procesu redakcyjnego, każda praca musiała zatem przejść z sukcesem przez szczegółowe, często wielokrotne recenzje, przygotowane przez przynajmniej dwóch międzynarodowej klasy specjalistów, prawdopodobnie równie lub bardziej kompetentnych od autora niniejszej recenzji. Ponieważ przedstawiony cykl prac został już przez nich pozytywnie oceniony (co skutkowało ich publikacją), a autor niniejszej recenzji nie został powołany jako „superrecenzent”, pozostaje potwierdzić pozytywną opinię recenzentów i redaktorów prac habilitantki.

Cykl prac należących do osiągnięcia otwiera publikacja dotycząca stabilności montmorylonitu podstawionego jonami aktyloamoniowymi o różnej długości w warunkach rozpuszczania stężonym HCl (Pálková et al., 2011, praca H1). Stwierdzono, iż im większa długość kationów w przestrzeni międzypakietowej, tym większa stabilność w warunkach kwasowych. Wyniki badań mikro- i mezoporowatości produktów nie są jednoznaczne; w pracy brakuje próby wyjaśnienia mechanizmu generacji porowatości w szeregu wzrostu ilości kationów C. Jest to ewidentnie wczesna praca w dorobku habilitantki, pokazująca bardziej obserwacje niż mechanizmy i zależności.

W pracach z roku 2016 (Zimowska et al., 2016a,b, prace H2 i H3) pokazano różnice pomiędzy kompozytami PCH syntetyzowanymi w wielu krokach w oparciu o Laponit. Dystrybucję porowatości i wbudowywanie kationów żelaza w strukturę międzypakietowej krzemionki uzyskano używając różnych procedur i odczynników. W obu pracach użycie procedury hydrotermalnej w 100°C przez 90 godzin okazało się najbardziej efektywne dla uzyskania wysokiej zdolności katalitycznej. Choć obie publikacje pokazują zaawansowaną metodologię analityczną, praca Zimowska et al. (2016b, H3) jest bogata, bardziej dojrzała i zawierająca zaawansowane eksperymenty katalityczne podczas gdy praca Zimowska et al. (2016a; H2) wygląda na projekt pilotażowy. Nie jest jasne, dlaczego habilitantka używała Laponitu RD jako matrycy do swoich eksperymentów. Jest to materiał o najmniejszej średnicy planarnej krystalitów, co powoduje jego najmniejszą stabilność termiczną i najgorszy obraz dyfrakcyjny (ergo, najniższy potencjał interpretacyjny) z całej rodziny produktów Laponitu.

Praca Zimowska et al. (2019; H4) jest kolejnym, bardzo zaawansowanym rozwinięciem dwóch poprzednich prac. Używając identycznych z poprzednimi prekursorów krzemianowych, autorzy wprowadzili żelazo do struktury międzypakietowej, tworząc strukturę akaganeitu. Jest to wielowątkowa publikacja, pokazująca efekty różnic strukturalnych i teksturalnych materiału na katalityczne spalanie toluenu. Praca jest bardzo bogata metodologicznie, zarówno w zakresie procesu syntezy, analizy materiału, jak i pomiaru aktywności katalitycznej. Dyskusja łączy interpretacje warunków syntezy, otrzymanej struktury (pozycji i typu Fe) z mechanizmem katalitycznym.

W publikacji Zimowska et al. (2010; H6) habilitantka idzie o krok dalej, porównując wpływ osnowy struktur dwuwymiarowych, z osnową krzemianów 3D – zeolitów mezoporowatych. Aktywność katalityczna materiałów testowana jest przez konwersję etanolu do wodoru molekularnego. W pracy habilitantka zaproponowała wpływ kationów Mg^{2+} z Laponitu przypadkowo rozpuszczanego podczas impregnacji Fe jako element zwiększający zasadowość powierzchni materiału. Pomimo prawdopodobnie poprawnej interpretacji, warto zaznaczyć, że

niekontrolowane rozpuszczanie struktury osnowy jest negatywnym efektem, który może wprowadzać poważne zakłócenia w przewidywalności reakcji. Po stwierdzeniu pozytywnego wpływu uwalnianych kationów Mg^{2+} , może warto dodać je podczas reakcji impregnacji Fe, jednocześnie zmieniając równowagę Mg w roztworze i zatrzymując rozpuszczanie struktury Laponitu. Rozpuszczanie to jest też prawdopodobnie wynikiem użycia typu Laponitu o najmniejszych, czyli najbardziej reaktywnych krystalitach. Obniżenie potencjału konwersji etanolu do H_2 próbek syntetyzowanych z etapem hydrotermalnym w stosunku do tych syntetyzowanych bez tego etapu może być właśnie rezultatem niestabilności Laponitu. Do dalszych prac warto użyć innego typu materiału, o większych krystalitach; powinien on być też bardziej odporny termicznie podczas kalcynacji.

Ostatnia praca przedstawionego cyklu (H7, Zimowska et al., 2023), rozszerza poprzednie badania o nowe techniki impregnacji Fe. Jak można się było spodziewać, użycie mikrofal w $200^{\circ}C$ - co jest bardzo agresywną procedurą - spowodowało zaawansowane usuwanie warstwy oktaedrycznej z pakietu Laponitu. Zwiększyło to relatywną zasadowość materiału poprzez wprowadzenie kationów Mg^{2+} na powierzchnię struktury, a usunięcie (części?) warstwy oktaedrycznej powinno zwiększyć porowatość, co rzeczywiście było obserwowane przez zwiększenie przeciętnej średnicy mezoporów. Podobnie jak w poprzednich publikacjach, ciekawym wynikiem pracy jest obraz zmniejszania powierzchni właściwej kompozytu podczas zaawansowanej impregnacji.

Nie jest jasne, dlaczego praca H5 (Zimowska et al., 2016c) znalazła się w zestawie cyklu powiązanych tematycznie artykułów. W odróżnieniu od w/w badań, syntetyzowane i analizowane w niej nanomateriały nie znajdują się w „osnowie krzemianów warstwowych” która jest przecież głównym elementem ocenianego osiągnięcia. Publikacja ta należy raczej do grupy prac oznaczonych jako A4 i A5 (poza cyklem), w których autorzy używali tlenków a nie krzemianów do osiągnięcia właściwości katalitycznych. Ponadto, publikacja H5 – jak tytuł wskazuje – skupia się na aspekcie metodologii analitycznej XPS i spektroskopii Moesbauera, i specjaliści od tejże metodologii, a nie habilitantka, są autorami korespondencyjnymi. Dużo bardziej wskazane z uwagi na spójność merytoryczną byłoby włączenie do cyklu publikacji A1-A3 (Pálková et al., 2009, 2010; Zimowska et al., 2013), w których udział habilitantki jest znaczny. Prace te wypełniają idealnie lukę pomiędzy wczesnymi dokonaniem pani dr Zimowskiej (publikacja H1 cyklu) a Jej niedawnymi badaniami (praca H2 i kolejne).

Bez względu na włączenie lub wyłączenie pracy H5 do/z cyklu artykułów stanowiących osiągnięcie przedstawione do recenzji, dorobek habilitantki w przedstawionym zakresie tematycznym jest znaczny. Publikacje tworzące serię H1-H4 i H6-H7 oraz A1-A3 są bardzo spójne tematycznie. Nie ulega wątpliwości, że przedstawiony do oceny cykl publikacji stanowi znaczny wkład w rozwój badań nad materiałami hybrydowymi opartymi o syntezę aktywnych katalitycznie składników w przestrzeni międzypakietowej smektytu a habilitantka odgrywała wiodącą rolę w badaniach i w powstaniu publikacji.

Pozostałe osiągnięcia i dorobek habilitantki

Dane naukowometryczne habilitantki wskazują wysoką aktywność naukową i rozpoznawalność. Od kilkunastu lat habilitantka corocznie publikuje – jako członek zespołu badawczego – prace w wysokoimpaktowych czasopismach, a od ok. 10 lat aktywność ta jest bardzo intensywna, skutkująca kilkoma publikacjami rocznie, cytowanymi w sumie ponad 1000 razy. Habilitantka jest pierwszym autorem przynajmniej dziesięciu wysokoimpaktowych publikacji naukowych, które ukazały się po Jej doktoracie. Współpraca Pani dr Zimowskiej z przemysłem, prowadzenie i uczestnictwo w projektach badawczych, organizacja wymiany naukowej, granty, patenty, recenzje, kilkadziesiąt międzynarodowych prezentacji konferencyjnych potwierdzają oczekiwaną do habilitacji aktywność naukową. Uderzającym elementem dorobku habilitantki jest jednak bardzo ograniczony krąg współpracowników; autorami prawie wszystkich Jej głównych publikacji są pracownicy polskich (a dokładnie: krakowskich) instytucji naukowych oraz zespół z Bratysławy, który Pani dr Zimowska często odwiedzała. Jest to zbędne i niebezpieczne dla rozwoju naukowego samoograniczenie. Dorobek naukowy i doświadczenie habilitantki zdecydowanie pozwala na współpracę w międzynarodowych, różnorodnych zespołach i w dużych, ambitnych projektach.

Podsumowanie

Jakość i ilość dorobku naukowego Pani dr Małgorzaty Zimowskiej, poziom merytoryczny prowadzonych badań, Jej wkład do rozwoju dyscypliny naukowej, kreatywność badawcza, aktywność i rozpoznawalność w środowisku naukowym bezsprzecznie spełniają kryteria merytoryczne oraz organizacyjne oczekiwane dla uzyskania stopnia doktora habilitowanego.

Niniejszym stwierdzam, że Pani dr Małgorzata Zimowska przedstawiła oryginalny dorobek naukowy, kwalifikujący Ją do uzyskania stopnia doktora habilitowanego w dyscyplinie nauki chemiczne. Stwierdzam, że zostały spełnione przez Nią wszystkie warunki określone w art. 219 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.



Arkadiusz Derkowski

Publikacje habilitantki wymienione w recenzji

- [H1] H. Palkova, L. Jankovic, M. Zimowska, J. Madejova, "Alterations of the surface and morphology of tetraalkyl-ammonium modified montmorillonites upon acid treatment", *Journal of Colloid and Interface Science* 363 (2011) 213–222
- [H2] M. Zimowska, L. Lityńska-Dobrzyńska, Z. Olejniczak, R.P. Socha, J. Gurgul, K. Łątka, "Alteration of the structure and surface composition of crystalline-amorphous porous clay heterostructures upon iron doping from metal-organic source", *Surface and Interface Analysis* 48 (2016) 527-531
- [H3] M. Zimowska, J. Gurgul, H. Pálková, Z. Olejniczak, K. Łątka, L. Lityńska-Dobrzyńska, L. Matachowski, "Structural rearrangements in Fe-porous clay heterostructures composites derived from Laponite® - Influence of preparation methods and Fe source", *Microporous and Mesoporous Materials* 231 (2016) 66-81
- [H4] M. Zimowska, J. Gurgul, E. Scholtzova, H. Pálková, L. Lityńska-Dobrzyńska, R. P. Socha, Ł. Mokrzycki, K. Łątka, "A Precursor Approach for the Development of Lace-Like Fe₂O₃ Nanocrystallites Triggered by Pressure Dependent Nucleation and Growth of Akaganeite over Clay Based Composites for Toluene Combustion", *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 26236–26250
- [H5] M. Zimowska, K. Łątka, D. Mucha, J. Gurgul, L. Matachowski, "The continuous conversion of ethanol and water mixtures into hydrogen over Fe_xO_y/MoO₃ catalytic system -XPS and Mössbauer studies", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 423 (2016) 92-104
- [H6] M. Zimowska, J. Gurgul, R. P. Socha, M. Śliwa, K. Łątka, L. Matachowski, "Hydrogen production over Fe enriched porous clay-based nanocomposites and mesoporous silica in bio-ethanol reforming – The role of the clay component", *Applied Clay Science* 198 (2020) 105801-105813
- [H7] M. Zimowska, M. Śliwa, H. Pálková, J. Gurgul, R. P. Socha, „Microwave treatment effect on the enhanced basicity of porous clay heterostructured composites derived from Laponite”, *Applied Surface Science* 619 (2023), 156768
- [A1] H. Pálková, J. Madejová, M. Zimowska, E. Bielańska, Z. Olejniczak, L. Lityńska-Dobrzyńska, E. M. Serwicka, „Laponite-derived porous clay heterostructures: I. Synthesis and physicochemical characterization”, *Microporous and Mesoporous Materials* 127 (2009) 228-236
- [A2] H. Pálková, J. Madejová, M. Zimowska, E. M. Serwicka, "Laponite-derived porous clay heterostructures: II. FTIR study of the structure evolution" *Microporous and Mesoporous Materials* 127 (2010) 237-244
- [A3] M. Zimowska, H. Pálková, J. Madejová, R. Dula, K. Pamin, Z. Olejniczak, B. Gil, E. M. Serwicka, "Laponite-derived porous clay heterostructures: III. The effect of alumination", *Microporous and Mesoporous Materials* 175 (2013) 67–75
- [A4] M. Zimowska, A. Michalik-Zym, R. Janik, T. Machej, J. Gurgul, R. Socha, J. Podobiński, E. M. Serwicka, "Catalytic Combustion of Toluene over Mixed Cu-Mn Oxides" *Catalysis Today* 119 (2007) 321-326
- [A5] T. Machej, E.M. Serwicka, M. Zimowska, R. Dula, A. Michalik-Zym, B. Napruszewska, W. Rojek, R. Socha "Cu/Mn-based Mied oxides derived from hydrotalcite-like precursors as catalysts for methane combustion", *Applied Catalysis A: General* 474 (2014) 87–94