

Ocena dorobku naukowego i dydaktycznego dr Anny Marii Błońskiej-Tabero w związku z wnioskiem o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego, na podstawie cyklu publikacji na temat „Równowagi fazowe w stanie stałym w układach Mo-V₂O₅-Fe₂O₃ (M = Cd, Cu, Pb) oraz charakterystyka faz tworzących się z udziałem ich składników”

Prace Pani dr Anny Marii Błońskiej-Tabero, składające się na osiągnięcie naukowe pt: Równowagi fazowe w stanie stałym w układach Mo-V₂O₅-Fe₂O₃ (M = Cd, Cu, Pb) oraz charakterystyka faz tworzących się z udziałem ich składników, prowadzonych w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie są wynikiem wieloletnich badań samodzielnych, we współpracy z innymi ośrodkami w Polsce i za granicą. Ta współpraca z wykorzystaniem ważnych technik pomiarowych w innych ośrodkach zasługuje na szczególnie podkreślenie i wskazuje operatywność aplikantki w dążeniu do celu.

Celem recenzowanego cyklu prac było badanie podstawowych właściwości termodynamicznych-równowag fazowych w ciele stałym w układach trójskładnikowych tlenków Cd, Cu, Pb, V i Fe.

Są to prace eksperymentalne, w których wykorzystano pomiary rentgenowskie nowych faz i ich gęstości (metodą ważenia hydrostatycznego w CCl₄, lub przy użyciu piknometru gazowego), parametry komórek elementarnych, proszkową dyfraktometrię rentgenowską, XRD, wysokotemperaturową proszkową dyfraktometrię rentgenowską, pomiary kalorymetryczne temperatury topnienia i trwałości termicznej, pomiary widm absorpcji IR, pomiary elektronowej mikroskopii skaningowej połączonej z ilościową analizą rentgenowską, SEM/EDX wielkości i kształtu otrzymanych faz krystalicznych, pomiary różnych właściwości fizykochemicznych. We współpracy z innymi ośrodkami wykonywano

pomiary metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) (Instytut Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie), pomiary magnetyzacji (Instytut Fizyki PAN w Warszawie oraz Instytut Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie), pomiary właściwości katalizatorów i testy katalityczne (Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej). Wyniki badań wykorzystano do interpretacji struktury faz, wyodrębnienia nowych faz, określenia zakresu homogeniczności faz, określenia zakresu współistnienia faz w równowadze, określenia sposobu syntezy, prowadzącej do określonego produktu.

Wyznaczone doświadczalnie układy i struktury mają wartość poznawczą w zakresie nauki podstawowej-fizykochemii ciała stałego. Temat podyktowany był chęcią uzyskania opisu właściwości fizykochemicznych, czy magnetycznych na przykład w celach katalitycznych. Jakkolwiek jest wiele prac opublikowanych na świecie w dziedzinie przedstawionych prac, to cykl prac pani dr Anny Marii Błońskiej-Tabero wykazuje dużo nowości nowe zakresy temperatur współistnienia faz itp. W konsekwencji możliwe jest prognozowanie właściwości katalitycznych mieszanin tlenków metali i wyciąganie wniosków na temat zastosowań w różnych reakcjach, np. utleniania związków organicznych. Otrzymano nowe substytucyjne roztwory stałe $Pb_{2-x}Sr_xFeV_3O_{11}$ ($0 < x < 1,4$).

Przedstawiony opis cyklu czternastu (H1-H14) publikacji w dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej i trzech patentów (H15-H17) tradycyjnie zawiera wprowadzenie, omówienie celu naukowego i zakresu przeprowadzonych badań, omówienie wyników przeprowadzonych badań, wnioski oraz bibliografię (53 pozycje). Poszczególne prace zawierają następujące treści:

H1. Wnikliwa analiza DSC, SEM i IR wykazała, że $Cd_2FeV_3O_{11}$ i $Cd_3Fe_4V_6O_{24}$ nie istnieją w układzie $CdO-V_2O_5-Fe_2O_3$. Związek $FeVO_4$ reaguje w ciele stałym z $Cd_4V_2O_9$ tworząc nową fazę $Cd_4Fe_{7+x}V_{9+x}O_{37+4x}$, gdzie $-0,5 < x < 1,5$. Ta faza topi się niekongruentnie, pozostawiając po jej gwałtownym ochłodzeniu $Cd_2V_2O_7$ oraz $\alpha-Fe_2O_3$. Faza krystalizuje w układzie trójskośnym. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wraz ze zmniejszaniem się w tej nowej fazie zawartości kadmu (prawdopodobnie na rzecz żelaza) nieznacznie maleją parametry komórki elementarnej oraz jej objętość. Powoduje to zmniejszanie się temperatury topnienia od $T = 790 \pm 5$ do 770 ± 5 °C. (J. Therm. Anal. Cal. 93 (2008) 707, AM BT jedyny autor).

H2. Dokonano doświadczalnej weryfikacji (DSC, SEM, XRD, dyfraktometr) składu w układzie $CdO-V_2O_5$. Stwierdzono, że tworzą się w nim trzy wanadaty: CdV_2O_6 , $Cd_2V_2O_7$ oraz $Cd_4V_2O_9$, a nie wykryto $Cd_3V_2O_8$ stosując różne metody badawcze (powolne, gwałtowne

schłodzenie, czy zastosowanie rentgenowskiej przystawki wysokotemperaturowej). Występowanie tego związku potwierdzono w literaturze innymi metodami w latach następnych. (J. Therm. Anal. Cal. 93 (2008) 811, 2 autorów).

H3. Badanie równowag fazowych w obszarze solidusu $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ przy użyciu analiz XRD i DSC. Jest to uzupełnienie pracy H1. Wykonano rzut powierzchni solidusu na płaszczyznę trójkąta stężeń składników układu. Wyodrębniono 11 układów cząstkowych, przy czym w dwóch z nich w stanie równowagi współistnieją 2 fazy stałe, a 9 pozostałych to obszary trójfazowe. Dwie fazy to $\text{FeVO}_4\text{-CdO}$ oraz $\text{FeVO}_4\text{-Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Określono warunki grzania i wyodrębnione fazy. Określono skład faz i zakres temperatur istnienia poszczególnych faz (Centr. Europ. J. Chem. 7 (2009) 252, AM BT jedyny autor).

H4. Badano układy $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Znalezione nowy związek ołowiu i vanadu, $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$, topiący się niekongruentnie w temperaturze 650 ± 5 °C pozostawiając dwa związki $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ oraz Fe_2O_3 . $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$, krystalizujące w układzie jednoskośnym. (Mat. Res. Bull. 44 (2009) 1621, AM BT jedyny autor).

H5. Badano układy $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Znalezione drogą odpowiedniej syntezy nowy związek ołowiu i vanadu, $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$, topiący się niekongruentnie w temperaturze 640 ± 5 °C i tworzące się w układzie $\text{FeVO}_4\text{-Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$. (J. Alloys Compd. 508 (2010) 42, AM BT jedyny autor).

H6. Badanie własności magnetycznych $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ będącej w fazie o strukturze howardewansytu (H-typ). Wykonano pomiary magnetyzacji w temperaturach z zakresu 2-300K oraz pomiary metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego w temperaturach 3-300K. Stwierdzono, że badany związek jest antyferromagnetykiem z niską temperaturą Neela, ok. 2,5 K oraz temperaturą Curie-Weissa ok. -15 K, co wskazuje, że w związku tym antyferromagnetyczne oddziaływania w zakresie paramagnetycznym oraz frustracja magnetyczna odgrywają mniejszą rolę (J. Alloys Compd. 509 (2011) 8153, AM BT współautor).

H7. Badano właściwości fizykochemiczne i katalityczne wanadanu, $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, związku otrzymanego w wyniku mechanochemicznej syntezy. Po raz pierwszy otrzymano związek o strukturze lionsytu (L-typ), odpowiadający minerałowi $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$. Badano właściwości katalityczne obu odmian, $\alpha\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, otrzymaną syntezą mechanochemiczną oraz odmianę otrzymaną konwencjonalną metodą prażenia $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, w procesie reformingu parowego metanolu do wodoru (alternatywne źródła energii). Stopień konwersji był podobny

dla obu odmian (100%) przy niezadowalającej selektywności otrzymywania wodoru. (Cat. Today 176 (2011) 314, AM BT współautor).

H8. Przedstawiono syntezę i właściwości nowego związku $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$ na podstawie analizy układu $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w ilości 13:5:2. Dodatkowo stwierdzono istnienie faz o strukturze typu (H-typ) i (L-typ). Badania DTA wykazały temperaturę topnienia inkongruentną 790 ± 5 °C o strukturze jednoskośnej. Podano wyniki IR spektrum, SEM i parametry komórki elementarnej (J. Term. Anal. Cal. 110 (2012) 1161, AM BT jedyny autor).

H9. Praca podobna do H8. Opisano rzut powierzchni solidusu na płaszczyznę trójkąta stężeń składników układu $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Wyodrębniono 18 układów cząstkowych, w tym w czterech z nich istnieją dwie fazy stałe w równowadze i 14 układów cząstkowych trójfazowych. Nowy związek $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_4\text{V}_{10}\text{O}_{44}$ istnieje w równowadze z innymi fazami w sześciu układach cząstkowych: $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_{10}$, Fe_2O_3 do temperatury 785°C z Fe_2O_3 o strukturze liosytu do 780°C , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ do 760°C , z $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ i $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ do 760°C , z $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ i $\text{Cu}_{11}\text{V}_6\text{O}_{26}$ do 760°C oraz z $\text{Cu}_{11}\text{V}_6\text{O}_{26}$ i $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ do 770°C . Określono temperatury topnienia wszystkich faz. Podano wyniki IR spektrum, SEM i DSC oraz warunki syntezy w fazie stałej. (J. Term. Anal. Cal. 109 (2012) 685, AM BT jedyny autor).

H10. Badanie własności magnetycznych $\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ będącej w fazie o strukturze H-typ. Związek ten był już badany wcześniej w literaturze metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Wykonano pomiary magnetyzacji w temperaturach z zakresu 2-300K oraz pomiary metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego w temperaturach 3-300K. Stwierdzono, że badany związek jest antyferromagnetykiem z temperaturą Neela, ok. 15 K oraz temperaturą Curie-Weissa ok. -80 K. Analiza widma EPR w zakresie temperatur poniżej 10 K wykazała obecność niewielkiej ilości jonów V^{4+} , które to jony mogą mieć znaczenie jako centra redoksove na powierzchni składnika katalizatora w procesach utleniającego odwodornienia związków organicznych. Podkreślono możliwość zastosowania takich związków w elektronice. (Mater. Sci.-Poland 30 (2012) 1, AM BT współautor).

H11. Badano równoległe układy $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-In}_2\text{O}_3$ oraz $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Opisano skład nowych związków $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ i $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$ w polu trójkąta stężeń układu $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ze względu na sublimacje tlenku ołowiu nie zbadano równowag fazowych w obszarze ograniczonym związkami: PbO , Fe_2O_3 , i $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$. Porównano IR spektra związków $\text{Pb}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ z $\text{Pb}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$. Określono warunki grzania, czas i temperatury i uzyskane składy związków. Określono składy w trójkącie dla układów trójskładnikowych. (J. Term. Anal. Cal. 113 (2013) 137, AM BT autor korespondencyjny).

H12. Na drodze reakcji w fazie stałej otrzymano roztwór stały o składzie $Pb_{2-x}Sr_xFeV_3O_{11}$ w zakresie ($0 < x < 1,4$). Poprzez wbudowanie jonów strontu wzrasta trwałość termiczna układu, zmienia się zakres homogeniczności, maleje gęstość przy niewielkiej zmianie parametrów i objętości komórki. Wyniki badań metodą XRD, IR i SEM oraz wyniki wskaźnikowania dyfraktogramów proszkowych otrzymanego roztworu stałego dowiodły strukturę matrycy $Pb_2FeV_3O_{11}$. Wskazuje to na możliwość modyfikowania katalizatorów i ich właściwości. (J. Alloys Compd. 587 (2014) 148, AM BT współautor).

H13. Przedstawiono wyniki badań właściwości magnetycznych dla $Cu_{3,9}Fe_{3,4}V_6O_{14}$ o strukturze typu lionsytu. Praca podobna do H6 i H10 dla kolejnych związków. Wykonano pomiary magnetyzacji w temperaturach z zakresu 2-300K oraz pomiary metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego w temperaturach 3-300K. Stwierdzono, że badany związek jest antyferromagnetykiem z niską temperaturą Neela, ok. 2,5 K oraz temperaturą Curie-Weissa ok. -40 K, co wskazuje na antyferromagnetyczne oddziaływania w zakresie paramagnetycznym w temperaturach znacznie wyższych od temperatury Neela. Badana faza stanowi skomplikowane układy spinów, w których występuje znacząca frustracja magnetyczna i konkurencja oddziaływań magnetycznych. (Solid State. Sci. 34 (2014) 31, AM BT współautor).

H14. Przedstawiono wyniki badań właściwości magnetycznych dla $Cu_{13}Fe_4V_{10}O_{44}$ o strukturze typu lionsytu. Praca podobna do H6, H10 i H13 dla kolejnych związków. Wykonano pomiary magnetyzacji w temperaturach z zakresu 2-300K oraz pomiary metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego w temperaturach 3-300K. Stwierdzono, że badany związek jest antyferromagnetykiem z niską temperaturą Neela, ok. 2,5 K oraz temperaturą Curie-Weissa ok. -100 K, co wskazuje na antyferromagnetyczne oddziaływania w zakresie paramagnetycznym w temperaturach znacznie wyższych od temperatury Neela. Badana faza stanowi skomplikowane układy spinów, w których występuje znacząca frustracja magnetyczna i konkurencja oddziaływań magnetycznych. (J. Magn. Magn. Mater. 382 (2015) 71, AM BT współautor).

Niniejsze prace podsumowane są w obszernym, przekrojowym (31 stron) autoreferacie w języku polskim i angielskim, omawiającym cel wykonywanych prac i wprowadzeniem teoretycznym do problematyki.

Część teoretyczna wprowadza w zagadnienia budowy badanych związków i przedstawia wnikliwy przegląd dotychczasowych, zmierzonych wielkości fizykochemicznych. W tej części pracy omówiono również niezwykle pomocny w określeniu

ważności celu przeprowadzonych badań przegląd zastosowanych metod badawczych. W tej części podano również wyniki badań eksperymentalnych, głównie w formie opisu i kilku wykresów trójkątów stężeń oraz dyskusję wielkości obliczonych. Podsumowano wielkości mierzone dla różnych składów związków. Analiza danych uwidacznia przede wszystkim wpływ metody otrzymywania związku, czy roztworu. Autorka udawania, że badane układy trójskładnikowe były i są obiektem intensywnych badań, a tworzące się w nich związki są możliwe do zastosowania jako aktywne składniki katalizatorów wielu procesów chemicznych.

Autorka dyskutuje możliwość zastosowań w procesach utleniającego odwodornienia związków organicznych na co wskazują wyniki badań nowych faz metodą IR i występujące w nowo-odkrytych związkach tetraedry VO_4 .

Autorka dokonała wnikliwej analizy wyników badań właściwości magnetycznych i powiązania ich ze strukturą i możliwością zastosowań.

Ostatnią część autoreferatu stanowią wnioski. Są wyjątkowo zwięzłe i są w zasadzie powtórzeniem wniosków końcowych z poszczególnych publikacji.

Ocena dorobku naukowego

Działalność badawcza habilitantki mieściła się od początku jej zainteresowań nauką, w obszarze badań opisanych w habilitacji. Prace przedstawione do habilitacji są w zasadzie kontynuacją badań z pracy doktorskiej. W tym czasie opublikowano 15 publikacji i odnotowano 24 wystąpienia konferencyjne. Uzyskane przez habilitantkę wyniki wzbogacają naszą wiedzę w obszarze równowag fazowych mieszanin tlenków, czyli fizykochemii ciała stałego.

Aby dokonać oceny osiągnięć i pozycji Kandydatki w środowisku właściwe jest prześledzenie Jej kariery naukowej. Łącznie z pracy dyplomowej, doktorskiej i habilitacyjnej opublikowała do roku 2015 pięćdziesiąt pięć (55) prac w czasopismach z listy filadelfijskiej (w tym 15 przed habilitacją pod kierunkiem prof. Marii Kurzawy). Są to prace publikowane w dobrych czasopismach takich jak *J. Therm. Anal. Calorim.*, *J. Alloys Compd.*, *Cat. Today* (if = 3,4) czy *Solid State Sci.* Wiele z tych prac ma indeks cytowań, łącznie 434 (bez

autocytowań 210, WoS). Do tego należy dodać wystąpienia konferencyjne; łącznie 67 w tym przed doktoratem 24. Gros dorobku naukowego we wszystkich latach mieści się w obszarze badania równowag fazowych w ciele stałym. Hirsh index = 12, łączny IF = 65.58.

Podsumowanie osiągnięć w działalności badawczej habilitantki uwydatnia, iż wniosła ona znaczący wkład w rozwój metod badawczych i syntezy w ciele stałym. Jej badania miały i mają dobrze sprecyzowane cele poznawcze, względnie były podejmowane mając na uwadze praktyczne wykorzystanie wyników w katalizie. Są to ważne elementy w ocenie całokształtu aktywności zawodowej Kandydatki.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że w sześciu publikacjach (H1, H3, H4, H5, H8, H9) habilitantka występuje jako jedyny autor. Współautorami w pozostałych pracach są osoby z innych ośrodków naukowych, z którymi habilitantka współpracowała w kraju i za granicą. Oświadczenia współautorów w pracach wskazują na udział habilitantki wynoszący 40-80%.

Prace Kandydatki są doceniane w środowisku, o czym świadczą liczne Nagrody Rektora (11 indywidualnych i 2 Zespołowe) oraz Medal Szczecińskiego Towarzystwa Naukowego za badania naukowe. Badania naukowe prowadzone przez Kandydatkę wspierane były grantami Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Innym przejawem uczestnictwa Kandydatki w życiu naukowym jest recenzowanie artykułów do dobrych czasopism międzynarodowych oraz udział w organizacji dwu konferencji naukowych.

Ocena działalności dydaktycznej

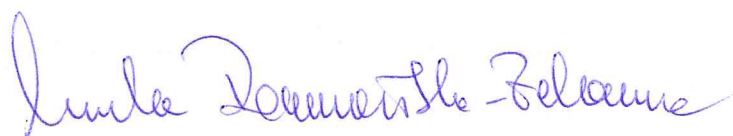
Ważnym wsparciem wniosku o stopień na Uczelni jest dydaktyka. Kandydatka prowadziła, bądź prowadzi samodzielne wykłady z Chemii Nieorganicznej, z Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, z Podstaw Chemii na różnych kierunkach studiów i ćwiczenia laboratoryjne z Analizy Rentgenowskiej, Analizy Instrumentalnej i Technicznej, Chemii Nieorganicznej,

Chemii Ogólnej i Nieorganicznej i innych. Prowadzi również ćwiczenia audytoryjne z Chemii Ogólnej i Nieorganicznej oraz z Podstaw Chemii. Opiekowała się 5 pracami magisterskimi i jedną inżynierską. Bierze udział w Organizacji Olimpiad Chemicznych.

Wniosek końcowy

Powyższa charakterystyka ukazuje sylwetkę badaczki, współpracującej z ośrodkami w kraju i za granicą, mającej duże doświadczenie w realizacji badań z zakresu składu faz stałych i ich właściwości fizykochemiczne, w tym magnetyczne. Jej prace, aczkolwiek zbliżone tematycznie, wnoszą nowe elementy do poznania budowy, właściwości i struktury w układach $\text{Mo-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Cd, Cu, Pb}$). Zarówno analiza jej osiągnięć naukowych, jak i zaangażowanie w dydaktykę skłaniają mnie do poparcia wniosku o przyznanie dr Annie Marii Błońskiej-Tabero stopnia naukowego doktora habilitowanego nauk chemicznych w dyscyplinie chemia.

Uważam, że przedstawiony do recenzji dorobek naukowy odpowiada warunkom określonym w Rozporządzeniu Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych (Dz. U. nr. 65, poz. 595 z 2004 r. z późniejszymi zmianami) oraz z dnia 27 lipca 2005-Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. Nr 164, poz.1365, z póź. zm.) i wnioskuję o nadanie dr Annie Marii Błońskiej-Tabero stopnia naukowego doktora habilitowanego i dopuszczenie tej pracy pod obrady powołanej Komisji ds. przewodu habilitacyjnego.



POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Zakład Chemii Fizycznej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
tel. 621-31-15 fax 628-27-41