

**Opinia do wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego
dr. Michałowi Zielińskiemu**

nt. Fluorek magnezu i fluorek magnezu modyfikowany tlenkiem magnezu jako nośniki katalizatorów metalicznych do procesów uwodornienia węglowodorów aromatycznych

Otrzymany przeze mnie do oceny komplet dokumentów na dysku zawiera *Wniosek* dr. Michała Zielińskiego - z jedenastoma *Załącznikami* - o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w obszarze wiedzy *nauki ścisłe*, w dziedzinie *nauki chemiczne*, dyscyplinie naukowej *chemia*. *Załączniki* zawierają: kopię dyplomu doktorskiego (*Załącznik 1*), Autoreferat (*Załącznik 2*), wykaz prac naukowych i prezentacji na konferencjach (*Załącznik 3*), dorobek w zakresie dydaktyki, popularyzacji nauki i współpracy międzynarodowej (*Załącznik 4*), zeskanowane deklaracje współautorów publikacji w języku angielskim (*Załącznik 5*), kopie publikacji włączonych do pracy habilitacyjnej (*Załącznik 6*), oświadczenie Habilitanta o udziale współautorów (*Załącznik 7*). Autoreferat oraz wykaz prac naukowych w języku angielskim są umieszczone w *Annex 2 i 3*.

Odwołując się do Art. 16 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku (z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym, dr Michał Zieliński wskazał jako **osiągnięcie naukowe będące podstawą do wszczęcia postępowania habilitacyjnego** zespół 11. artykułów o charakterze monograficznym, opublikowanych w latach 2006-2012 w: *Journal of Colloid and Interface Science* (IF= 2.233); *Polish Journal of Environmental Studies* (IF= 0.947); *Catalysis Letters* (IF= 2.021); *Studies in Surface Science and Catalysis* (IF=0), *Catalysis Today* (IF=3.407), *ChemCatChem* (IF=5.207), *Catalysis Communications* (IF=2.986), *Applied Catalysis A-General* (IF=3.903). Jak na nauki chemiczne i dyscyplinę chemia są to czasopisma o średnio wysokim i wysokim IF (sumaryczny IF tych prac to 28,465). W siedmiu publikacjach jest dr Michał Zieliński pierwszym autorem, a w jednej – wyłącznym.

Katalizą heterogeniczną Habilitant zajął się już w trakcie studiów w Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Poznaniu, które kontynuował potem w czasie studiów doktoranckich w tej samej uczelni. Dotyczyły one m.in. poszukiwań aktywnych i selektywnych katalizatorów usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych, zgodnie z tematyką badawczą, prowadzoną w zespole prof. dr hab. Marii Wojciechowskiej.

Tematyka doktoratu była związana z poszukiwaniem katalizatorów rozkładu i redukcji tlenku azotu(II). Elementem łączącym te katalizatory stał się fluorek magnezu jako nośnik. W ramach pracy doktorskiej Habilitant otrzymał i scharakteryzował katalizatory monotlenkowe (Cu, Mo, Cr, Mn) i bitlenkowe (Cu-Mn, Cu-Mo, Cu-Cr) osadzone na MgF₂. W okresie przed doktoratem wyniki badań zostały opublikowane w 10 współautorskich pracach naukowych, z czego 4 artykuły opublikowano w czasopismach JCR (sumaryczny IF bliski 5), zaś 2 w innych czasopismach. Na etapie studiów doktorskich realizował dwa granty KBN: promotorski i jako wykonawca duży grant n.t. rutenowego katalizatora hydrodesulfuryzacji. Zarówno liczne publikacje, umiejętność pracy w zespole i ubiegania się o środki finansowe na badania wskazywały na duże predyspozycje do kariery akademickiej.

Dorobek publikacyjny istotnie się powiększył **po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych**, kiedy to dr Michał Zieliński rozwijał badania nad nowymi, aktywnymi i selektywnymi katalizatorami zawierającymi metale osadzone na wybranych nośnikach. Pracował w czterech nurtach tematycznych: a) tlenki metali przejściowych osadzone na MgF_2 , b) metaliczne katalizatory rutenowe, c) fluorek magnezu jako nośnik niklowych i irydowych katalizatorów uwodornienia węglowodorów aromatycznych, d) modyfikacja fluorku magnezu przez wprowadzenie MgO . Wyniki badań nad zastosowaniem fluorku magnezu i podwójnych układów MgF_2 - MgO jako nośników niklu i irydu zamieszczone w szeregu artykułach stanowią podstawę rozprawy habilitacyjnej. Badania nad procesem jednostkowym uwodornienia zostały uzasadnione szerokim zastosowaniem przemysłowym w syntezie organicznej, przy usuwaniu tlenu, azotu i siarki a także w aspekcie ochrony środowiska celem obniżenia stężenia kancerogenów pochodzenia aromatycznego. Jest to szczególnie ważne przy usuwaniu związków aromatycznych z paliw silnikowych, co wyczerpująco uzasadniono w autoreferacie. Po doktoracie Habilitant realizował cztery granty badawcze (jeden KBN i trzy NCN), z czego jeden jako kierownik (NCN).

Dorobek publikacyjny po doktoracie stanowi 50 prac: 30 artykułów to czasopisma JCR, 4 stanowią artykuły w recenzowanych czasopismach spoza bazy JCR, 15 artykułów - w wydawnictwach zbiorowych. Dla wszystkich prac (przed i po doktoracie) sumaryczny IF dla roku opublikowania wynosi 67,703; liczba cytowań wg bazy Web of Science: 289 a bez uwzględnienia samo cytowań: 227; Indeks Hirscha: 10 – wg stanu na 1 października 2012 roku. Jest to znaczący dorobek naukowy, w pełni odpowiadający zwyczajowym wymaganiom przy ubieganiu się o stopień naukowy doktora habilitowanego w naukach ścisłych.

Analizując elementy nowości naukowej związane z publikacjami stanowiącymi podstawę postępowania habilitacyjnego, to w obszarze syntezy i charakterystyki niklowych i irydowych katalizatorów procesów uwodornienia na jednoskładnikowych nośnikach było wykazanie, że redukcja katalizatora niklowego Ni/węgiel aktywowany hydrazyną prowadzi do otrzymania układów aktywniejszych w uwodornieniu benzenu aniżeli dotychczasowa redukcja wodorem. Wykorzystanie hydrazyny pozwoliło otrzymywać lepiej zdyspergowane krystality niklu aniżeli obróbka katalizatora w wodrze. Habilitant wykazał, że aktywność układów niklowych redukowanych hydrazyną była porównywalna z aktywnością bardziej kosztownych katalizatorów platynowych (Pt/węgiel aktywny) redukowanych wodorem. Były to pierwsze badania nad aktywnością katalizatorów niklowych z nośnikiem węglowym redukowanych hydrazyną. Osiągnięcie to jest o tyle wartościowe, że sole niklu(II) w środowisku wodnym trudno jest zredukować do niklu(0) z uwagi na ujemny potencjał niklu w szeregu napięciowym metali (-0,26 V Ni(II)/Ni(0)). Ponadto, wodzian hydrazyny ($NH_2:NH_2 \cdot H_2O$) jest zasadą i wytrąca $Ni(OH)_2$ oraz redukuje azotany(V) do wolnego azotu.

W temacie nośników MgF_2 - MgO do nanoszenia niklowych lub irydowych faz aktywnych Habilitant opracował jednoetapową metodę ich syntezy zol-żel, udoskonalając dotychczasową metodę dwuetapową, w reakcji metanolanu magnezu z roztworem kwasu fluorowodorowego, otrzymując nośniki o wysokiej czystości chemicznej i kontrolowanym składzie. Przeprowadził charakterystykę struktury i natury powierzchni. Odnosząc się do tego osiągnięcia chce podkreślić, że synteza MgF_2 jako nośnika z zasadowego węglanu magnezu przy użyciu HF nie jest prosta. Znane są tlenohalogenki magnezu jako fazy pośrednie układu MgO - MgF_2 , jak n.p. w cemencie Sorela. Co więcej, MgO (peryklaz, układ regularny typu NaCl) uzyskany z rozkładu magnezytu ($MgCO_3$) jest aktywny hydraulicznie ($MgO+H_2O$ $Mg(OH)_2$ (brucyt)). Brucyt jest trudno rozpuszczalny w wodzie i wiąże halogenki magnezu w

skomplikowane połączenia (cement Sorela). Nośnik MgO-MgF_2 preparowany za pomocą H_2IrCl_6 może trwale na mokro wiązać jony chlorkowe (Cl^-) (tlenochlorki magnezu) w wodzie.

Ze względów poznawczych zarówno dla jedno jak i dwuskładnikowych nośników nanoszenie metali szlachetnych w ilości 1 % a nawet 0,1 % można zaakceptować, jednak jest to nieuzasadnione ze względów ewentualnej komercjalizacji katalizatorów, bowiem będzie zbyt kosztowne (ok. 1 kg Ir na tonę katalizatora). Uwaga dotyczy również niklu dla zawartości 1 % Ni na kg katalizatora. Nanoszenie niklu przy użyciu karbonyliku niklu ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), który łatwo rozkłada się termicznie do wolnego niklu, mógłby być oszczędną metodą uzyskania katalizatorów niklowych o zawartości Ni poniżej 0,1%.

Nawiązując do innego osiągnięcia Habilitanta (s. 37 Autoreferatu) w brzmieniu: "Poprawa pracy MgO jako uzupełniacza w chemicznych źródłach prądu", nie znalazłem odniesienia do takich właściwości MgO w publikacjach stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (s. 5-6) ani w omówieniu najważniejszych osiągnięć prac (s. 9-18). Podsumowanie najważniejszych osiągnięć autora (s. 19-20) także nie zawiera wzmianki o roli MgO w chemicznych źródłach prądu.

Pozostały dorobek naukowy (artykuły JCR i w pozostałych czasopismach, patent, zgłoszenie patentowe, artykuły w materiałach konferencyjnych, 94 referaty i prezentacje na konferencjach krajowych i międzynarodowych i in.) posiada sumaryczny IF przewyższający prace zgłoszone jako osiągnięcie habilitacyjne, jakkolwiek Habilitant ma w nich z reguły mniejszy wkład wśród współautorów. Niektóre publikacje mogłyby znaleźć się na liście głównej i wzmocnić ją.

Cel poznawczy badań w recenzowanych materiałach habilitacyjnych jest niekwestionowany, ale ranga wyników wzrasta przy uwzględnieniu aspektów praktycznych, chociażby z powodu na szerokie zastosowanie przemysłowe katalizatorów, będących przedmiotem zainteresowań Habilitanta. W obszarze nauk ścisłych kryteria oceny w zakresie osiągnięć naukowo-badawczych obejmują również wynalazki, wzory użytkowe i przemysłowe, które uzyskały ochronę. Dorobek naukowy dr. Michała Zielińskiego dopełnia patent polski i polskie zgłoszenie patentowe. Liczni wymienieni twórcy wynalazków wskazują na zespołowy charakter prac. Patent określiłbym jako słaby, co zrobili wcześniej sami twórcy zaprzestając dokonywania opłat wkrótce po jego przyznaniu – patent więc wygasł w 2007 roku. Zgłoszenie patentowe po doktoracie obejmuje wczesne wyniki badań prowadzonych w ramach habilitacji. Natomiast szansa na ochronę spadła dramatycznie po opublikowaniu innych wyników badań.

Habilitant w całej swojej działalności naukowej wykazał się szeroką gamą umiejętności preparatywnych i analitycznych. Preparował nośniki, które potem aktywował i badał pod różnym względem jako katalizatory - TPR-H_2 , TPD-CO_2 , badał wpływ parametrów reakcji, prekursora, ilości wprowadzonej fazy aktywnej i stopnia jej dyspersji, utleniania, redukcji, aktywności i zdolność sorpcyjną (N_2 i H_2). Opanował procedury analityczne katalizatorów - w dużej mierze wraz z interpretacją uzyskanych wyników - w szeregu zaawansowanych technik instrumentalnych, jak n.p. BET, XRD, TEM, IR, EPR, TG oraz chemisorpcji.

Oceniając dorobek naukowy Habilitanta należy wziąć pod uwagę, że był członkiem wyróżniającego się poziomem naukowym i współpracą zespołu prof. Marii Wojciechowskiej. Starsi koledzy/koleżanki pełnili opiekę merytoryczną i techniczną nad wykonaniem prac doktorskich młodszych członków zespołu – nie było jeszcze wówczas roli promotora

pomocniczego. Podobne zadania otrzymał również Habilitant w odniesieniu do dwóch doktorantów – jak to zaznacza w materiałach. Analizując dorobek naukowy łatwo zauważyć stopniowe usamodzielnianie się dr. Michała Zielińskiego i kreowanie własnej tematyki poczynając od jej sformułowania, poprzez realizację i program kontynuowania. W publikacjach wskazanych jako podstawa habilitacji miał niewątpliwie rolę wiodącą.

Nawiązując do kryteriów oceny w zakresie dorobku dydaktycznego i popularyzatorskiego oraz współpracy międzynarodowej ujętych w 14 punktach paragrafu 5. Rozporządzenia Ministra NiSzW 1165 z dnia 1. września 2011 stwierdzam, że Habilitant odniósł się do większości z nich. Po doktoracie 13 miesięcy spędził we Francji na stażach naukowych; z Laboratoire de Catalyse Hétérogène, Université Henri Poincaré nadal współpracuje. Efektywnie przyczynia się do rozwoju kadr pełniąc funkcję opiekuna naukowego w 6 pracach magisterskich (przed doktoratem) i po doktoracie w 10 następnych. Rosnące uznanie w środowisku naukowym potwierdza 7 recenzji artykułów w czasopismach naukowych. Brał udział w organizacji czterech konferencji naukowych. Był bardzo zaangażowany w w opracowanie i prowadzenie ćwiczeń laboratoryjnych, przygotowanie instrukcji i trzech skryptów. Pełnił funkcję kierownika pracowni laboratoryjnej z przedmiotu „Chemia dla Geologów” prowadzonych dla Wydziału Geologii, uczestniczył w uruchomieniu nowej pracowni z Podstaw Chemii Środowiska, którą potem kierował. Nie miał niestety możliwości prowadzenia wykładów, co stanowi istotny uszczerbek w dorobku dydaktycznym, raczej niezawiniony przez Habilitanta.

W przypadku serii artykułów wielo-autorskich jako podstawy habilitacji musi się pojawić pytanie o czy są one w wystarczającym stopniu podstawą oceny kwalifikacji i dojrzałości Kandydata do pełnej samodzielności naukowej. W tym odniesieniu, Habilitant przedstawił stosowną dokumentację rzeczywistego wkładu własnego i współautorów w wykonanej pracy. W sposób wystarczający wykazał, że jest pomysłodawcą i głównym wykonawcą badań i publikacji. Nie zauważyłem, aby któraś ze wspólnych publikacji osób z zespołu prof. Marii Wojciechowskiej, które w ostatnich latach się habilitowały przedstawiła ten sam artykuł jako podstawę habilitacji.

Podsumowanie

Tematyka podjęta przez habilitanta wpisuje się w najnowsze trendy badań w katalizie heterogenicznej. Sądząc po licznych cytowaniach publikacji habilitacyjnych można wnioskować, że Habilitant (wraz z zespołem) jest już dobrze rozpoznawalny w świecie naukowym. Warty podkreślenia jest oryginalność w podejściu do katalizatorów do uwodorniania, co pozwoliło na nowo spojrzeć na dotychczasowe poglądy naukowe. Moim zdaniem Habilitant dokonał wielkiego postępu w uzyskaniu samodzielności naukowej od czasu ukończenia doktoratu. Dr inż. Michał Zieliński publikuje w renomowanych czasopismach naukowych, swobodnie porusza się w tematach multidyscyplinarnych, potrafi w miarę skutecznie zdobywać środki na badania w obszarze nauk podstawowych, których rezultaty mogą przekładać się na nowe rozwiązania techniczne i procesowe. Utrzymuje stałe kontakty naukowe z wiodącymi ośrodkami badawczymi w kraju i zagranicą, odbywa konsultacje naukowe z przodującymi w katalizie naukowcami z zagranicy. Liczba cytowań oraz IF czasopism potwierdzają dojrzałość naukową Habilitanta. W tym odniesieniu, w świetle wymagań ustawy o stopniach i tytule naukowym, uznaję dorobek naukowy zaprezentowany przez dr. Michała Zielińskiego za spełniający wymagania niezbędne do uzyskania stopnia doktora habilitowanego z zakresu chemii. Stawiam zatem wniosek o **dopuszczenie dr. Michała Zielińskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.**

prof. dr hab. inż. Jan Hupka
prof. zw. PG