



Kraków, 27. 07. 2012

UNIwersytet Jagielloński

Wydział Chemii

30-060 KRAKÓW, ul. Ingardena 3

tel. (48-12) 633-63-77 fax (48-12) 634-05-15

Recenzja

pracy habilitacyjnej P. Dr Izabeli Sobczak

p.t. "Platyna i złoto na nośnikach – preparatyka, charakterystyka oraz zastosowania w adsorpcji i katalizie"

Praca habilitacyjna P. Dr Izabeli Sobczak wpisuje się nurt ogólnościatowych trendów poszukiwania nowych katalizatorów będących metalami szlachetnymi na różnych nośnikach. Ogromne zainteresowanie tymi katalizatorami wiąże się z ich potencjalnym zastosowaniem w licznych reakcjach w tym reakcjach ważnych dla ochrony środowiska. Obiektem zainteresowania Habilitantki była platyna i złoto na nośnikach będących materiałami mezoporowatymi, zeolitami oraz tlenkami. Platyna należy do najważniejszych katalizatorów metalicznych, zaś złoto wzbudziło w ostatnich latach duże zainteresowanie jako potencjalny katalizator zwłaszcza dla reakcji niskotemperaturowego utleniania. Nośnikami dla platyny i złota były zeolity, materiały mezoporowate krzemionkowe, oraz niobokrzemowe, a także tlenki metali V grupy (V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5), oraz spinel miedziowo chromowy (który według danych literaturowych jest obiecującym nośnikiem dla złota).

Należy podkreślić, że wprowadzenie niobu w pozycje sieciowe zeolitów i materiałów mezoporowatych znacznie zmienia własności (między innymi własności kwasowe) tych materiałów i generuje centra redoksowe.

Elementem nowości było zastosowanie (po raz pierwszy w literaturze) materiałów mezoporowatych zawierających niob, oraz niob i wanad, a także tlenków niobu, wanadu i tantalu jako nośniki dla złota.

Niobowe zeolity oraz materiały mezoporowate są od lat obiektem intensywnych badań w grupie badawczej Prof. Marii Ziólek, a praca habilitacyjna P. Dr Izabeli Sobczak stanowi rozwinięcie wcześniejszych badań tego zespołu.

Na uznanie zasługuje trafny dobór katalizatorów będących obiektem badań. Porównanie materiałów czysto krzemionkowych i zawierających niob daje możliwość wpływu niobu w strukturze na własności metali: platyny i złota. Z kolei, porównanie mezoporowatych materiałów amorficznych i krystalicznych (zeolitów) pozwala na określenie wpływu uporządkowanej struktury zeolitycznej i wpływu pozasieciowego glinu na własności metali. Zaś dodatek zeolitu NaY do NbMCM-41 umożliwia poznanie wpływu zeolitycznych jonów sodowych na własności katalizatora.

P. Dr Izabela Sobczak przeprowadziła kompletny cykl badawczy obejmujący syntezę katalizatorów, ich charakterystykę, oraz badania katalityczne.

Charakterystyka katalizatorów obejmowała szereg metod takich jak pomiary XRD, TPD, NMR, DTA/DTG, XPS, pomiary IR, oraz badania TOF-SIMS. Autorka prowadziła także testy katalityczne, które informowały o własnościach kwasowych i zasadowych katalizatorów. Na specjalną uwagę zasługują badania IR, które należały do najważniejszych metod charakterystyki. Pomiary IR prowadzono w trybie statycznym oraz dynamicznym. Należy zaznaczyć, że dynamiczne pomiary IR („in operando”) są bardzo trudne i prowadzone są tylko w nielicznych laboratoriach. Drugą metodą, która jest stosunkowo rzadko stosowana była spektroskopia mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów (TOF-SIMS). Ta ostatnia metoda informuje o otoczeniu atomów metalu, oraz o jego homogenicznej lub heterogenicznej dyspersji.

Większość prac zrealizowano w zespole Prof. M. Ziólek w UAM, niektóre prace wykonano we współpracy z Prof. M. Daturi w Uniwersytecie w Caen, Prof. Gaigneaux z Uniwersytetu w Louvain-la-Neuve, oraz we współpracy z Dr Gramsem z Politechniki Łódzkiej,

Pierwszym etapem pracy było badanie statusu platyny oraz wpływu obecności niobu na ten status oraz na dyspersje platyny. Zdaniem recenzenta, sukcesem Habilitantki było odkrycie możliwości zwiększenia dyspersji platyny przez zastosowanie nośników zawierających niob. Ważną obserwacją było (zdaniem recenzenta) stwierdzenie – metodą TOF-SIMS, że atomy platyny są związane z jonami O⁻ (w formie PtO⁻ i PtO₂⁻).

Katalizatory zawierające platynę na nośnikach badano w reakcjach redukcji tlenu azotu propenem. Sukcesem P. Dr Sobczak jest tu stwierdzenie atrakcyjności NbMCM-41 jako nośnika z racji poprawy dyspersji platyny oraz własności utleniających. Utlenianie NO do NO₂

jest jednym z etapów reakcji SCR. Innym osiągnięciem było stwierdzenie, że NbMCM-41 może być użyty jako „magazyn” dla NO_x . Rolę niobu w magazynowaniu NO_x określiła Habilitantka w pomiarach IR metodą „in operando”. Interesującą obserwacją było stwierdzenie roli jonów sodu w zeolitach jako „łapacze” NO, oraz znacznie wyższej selektywności PtNaY+NbMCM-41 w porównaniu z PtNbMCM-41.

Znaczną uwagę poświęciła Habilitantka cząstkom złota na nośnikach, co zgodne jest z ostatnimi trendami w nauce o katalizie. Sukcesem Dr Sobczak było otrzymanie po raz pierwszy bifunkcyjnych katalizatorów zawierających niob i złoto, oraz zaproponowanie takiej procedury preparatyki (współstrącenie), która prowadzi do wysokiej dyspersji złota. Interesującym wynikiem było stwierdzenie, że w przeciwieństwie do platyny, złoto nie jest otoczone jonami tlenkowymi, lecz jonami chlorkowymi. Formy Au-Cl powstały w trakcie rozkładu templaty i wbudowują się w ścianki mezoporów. Kolejnym elementem nowości było stwierdzenie, że gdy nośnik nie zawierał niobu nie powstawały formy Au-Cl.

Oprócz materiałów mezoporowatych zawierających niob, Dr Sobczak wprowadzała złoto do materiałów mezoporowatych zawierających także i wanad i określiła rolę kwasów nieorganicznych (H_2SO_4 i HCl) na własności kwasowo-zasadowe katalizatorów, oraz na dyspersje złota.

Niezależnie od badania materiałów mezoporowatych Autorka wprowadzała także złoto do zeolitów o różnej szerokości porów, oraz osadzała złoto na powierzchni tlenków metali V-tej grupy.

Istotną częścią pracy były badania własności katalitycznych materiałów zawierających złoto w reakcjach redukcji tlenku azotu propenem. Bifunkcyjne katalizatory zawierające złoto i niob okazały się efektywnymi katalizatorami w tej reakcji, a jednym z sukcesów Habilitantki było wyjaśnienie roli niobu: zwiększenie zdolności utleniających katalizatorów, oraz słabsze wiązanie produktów pośrednich reakcji. P. Dr Sobczak udało się także wyjaśnić rolę jonów chlorkowych w otoczeniu złota w reakcji redukcji NO. Obiektem badań były także materiały mezoporowate zawierające wanad i złoto i stwierdziła różny mechanizm reakcji dla katalizatorów syntezowanych przy użyciu różnych kwasów. Autorka badała także cząstki złota w matrycach zeolitycznych o różnym Si/Al i o różnej kwasowości (czyli w formach protonowych i sodowych). Sukcesem tej części pracy było stwierdzenie roli centrów kwasowych w procesie redukcji NO propenem, a także stwierdzenie, że kwasowe zeolity zawierające złoto mogą być aktywnymi katalizatorami w tej reakcji.

Niezależnie od badań procesu „denox” Habilitantka badała także możliwość zastosowania katalizatorów będących złotem na mezoporowatych nośnikach zawierających

niob i wanad w reakcjach utleniania metanolu i glicerolu. Dr Sobczak opisała rolę niobu i wanadu w utlenieniu i tworzeniu różnych produktów: formaldehydu, mrówczanu metylu i CO₂. Autorka opisała też wpływ kwasowości i zasadowości powierzchni na skład produktów, a zwłaszcza na konwersję do formaldehydu, będącego najbardziej pożądanym produktem. Inną ważną reakcją było utlenienie glicerolu będącego odpadem do produktów użytecznych w przemyśle. Największym odkryciem było wykazanie, że najwyższą konwersję do kwasu glicerynowego wykazało złoto na nośniku będącym tlenkiem niobu.

Zeolity, zawierające klastery złota były także badane w aspekcie dezodoryzacji, czyli adsorpcji i utleniania siarczku dibutylowego. Autorka stwierdziła, że najkorzystniejszym materiałem był szeroko porowaty zeolit Beta zawierający złoto i żelazo. Materiał taki był także stosowany jako dodatek do farb, które miały własności dezodorujące.

Podsumowując, można stwierdzić, że praca habilitacyjna P. dr Sobczak stanowi jednotematyczny i zwarty cykl prac będących rozwinięciem wcześniejszych prac zespołu Prof. Ziółek dotyczących zeolitów i materiałów mezoporowatych zawierających niob, w których dogłębnie określono jak wprowadzenie niobu modyfikuje własności kwasowo-zasadowe oraz wprowadza centra „redoksowe”. Należy odnotować, że Habilitantka jeszcze przed doktoratem brała udział w tych pracach. Ich rozwinięciem (już w ramach pracy habilitacyjnej) było wprowadzenie klasterów złota i platyny do nośników niobowych, oraz rozszerzenie gamy heteroatomów o inne pierwiastki V grupy (wanad i tantal).

W swej pracy habilitacyjnej Dr Sobczak wykazała jaki wpływ na własności metalu ma jego osadzenie na nośnikach zawierających heteroatomy, oraz jakie są tego konsekwencje dla katalizy. Autorka zrealizowała kompletny cykl badawczy typowy dla katalizy: syntezę, charakterystykę i testy katalityczne. Na uznanie zasługuje zastosowanie licznych metod charakteryzacji katalizatorów, z których na specjalną uwagę zasługują dwie metody: spektrometria IR (zwłaszcza w trybie „in operando”), która należała do najważniejszych metod charakterystyki) oraz metody TOF-SIMS, której zastosowanie do badań tego typu katalizatorów było nowością naukową.

Stwierdzam, że wysoko oceniam poziom badań objętych pracą habilitacyjną. Badania zostały dobrze zaplanowane, dobrze zrealizowane, zaś wnioski zostały właściwie oparte na faktach eksperymentalnych. Na wyróżnienie zasługuje też właściwy dobór metod charakterystyki, a badania IR zostały przeprowadzone na wysokim poziomie.

W trakcie realizacji swej pracy habilitacyjnej P. Dr Izabela Sobczak otrzymała wiele wartościowych wyników, które zostały przedstawione w formie 13 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych o sumarycznym IF = 42.728. Jedna z tych prac

ukazała się w bardzo renomowanym piśmie: Journal of Catalysis, którego IF wynosi w chwili obecnej ponad 6. Wartość sumarycznego IF jest wysoka i (zdaniem recenzenta) jest wyższa od średniej wartości dla innych prac habilitacyjnych. Wszystkie te publikacje, z wyjątkiem jednej, są pracami wieloautorskimi, lecz (jak wynika z oświadczeń współautorów) rola Habilitantki była wiodąca. Wyniki z pracy habilitacyjnej były także prezentowane podczas licznych konferencji naukowych. Po doktoracie Dr Sobczak przedstawiła 71 komunikatów naukowych i posterów na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Wygłosiła również 1 referat na zaproszenie Uniwersytetu w Oldenburgu.

Badania objęte pracą habilitacyjną były także objęte kilkoma projektami badawczymi tak krajowymi, jak i międzynarodowymi (COST).

Wszystkie przedstawione powyżej dane, a zwłaszcza wysoki poziom pracy habilitacyjnej, oraz dane scientometryczne zdecydowanie przemawiają za przyjęciem pracy habilitacyjnej P. Dr Izabeli Sobczak.

Niezależnie od wysokiej oceny pracy habilitacyjnej P. Dr Sobczak, przedstawione w dokumentacji dane pozwalają także ocenić całą jej działalność naukową – nie tylko tę związaną z habilitacją. Z danych tych wynika, że cały dorobek naukowy Habilitantki jest bardzo duży. Dr Sobczak jest autorem lub współautorem 71 publikacji o sumarycznym IF = 103.799. Prace te były już 422 razy cytowane, zaś indeks Hirscha wynosi 11. Jest też współautorem 13 książek lub rozdziałów w monografiach naukowych krajowych lub międzynarodowych, oraz 4 zgłoszeń patentowych. Niektóre z publikacji ukazały się w bardzo prestiżowych pismach: Journal of Catalysis i Journal of Physical Chemistry. Dr Sobczak brała też udział w realizacji 7 grantów krajowych i 2 grantów międzynarodowych. W jednym z grantów była kierownikiem projektu. Jak na młodego pracownika naukowego, osiągnięcia te są zdecydowanie ponadprzeciętne.

Należy tutaj podkreślić, że w ostatnich latach Dr Sobczak równolegle z realizowaniem pracy habilitacyjnej (poświęconej metalom szlachetnym na nośnikach mezoporowatych) realizowała także inny temat dotyczący katalizatorów zasadowych.

Wszystkie te dane wskazują na ogromny talent naukowy, pracowitość Dr Sobczak, a także jej umiejętność współpracy z innymi naukowcami krajowymi i zagranicznymi.

Te cechy miałem okazję podziwiać już w roku 2001 będąc recenzentem jej pracy doktorskiej. Poziom tej rozprawy doktorskiej był wtedy (moim zdaniem) porównywalny z poziomem prac habilitacyjnych.

Wyrazem uznania dla osiągnięć naukowych Dr Sobczak były nagrody Dziekana i Rektora UAM, a także prestiżowe stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.

Niezależnie od działalności naukowej Dr I. Sobczak wykazywała się też dużą aktywnością dydaktyczną, z której najważniejszymi elementami była opieka nad 5 studentami i doktorantami zagranicznymi (z Hiszpanii i Francji), 15 studentami wykonującymi prace magisterskie oraz współautorstwo dwóch skryptów akademickich (w tym jednego w języku angielskim dla studentów zagranicznych).

Biorąc pod uwagę omawiane aspekty działalności Dr Izabeli Sobczak, a w szczególności bardzo wysoką jakość pracy habilitacyjnej i wyróżniający się dorobek naukowy dokumentowany artykułami publikowanymi w dobrych czasopismach, aktywność i skuteczność w pozyskiwaniu środków finansowych na badania oraz doświadczenie w pracy dydaktycznej mogę z całym przekonaniem stwierdzić, że wszystkie te elementy spełniają w pełni warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. R.P. z 2003 nr. 65 poz. 595, Dz. U. z 2011 r., nr 84, poz. 455).

Na tej podstawie wnoszę do Władz Wydziału Chemii UAM o skierowanie pracy habilitacyjnej do dalszych etapów procedury postępowania habilitacyjnego. Biorąc pod uwagę ponadprzeciętny poziom pracy habilitacyjnej P. Dr Sobczak oraz jej ponadprzeciętny dorobek naukowy proponuję wyróżnienie pracy habilitacyjnej.



Prof. Dr Jerzy Datka