



Poznań, 30.06.2019

## Recenzja

**dorobku naukowego oraz rozprawy habilitacyjnej dr Agnieszki Held**

**„Katalityczne utlenianie propenu i propanu tlenkiem azotu(I) na sitach molekularnych modyfikowanych metalami przejściowymi”**

W dniu 5 marca 2015 roku wszczęto postępowanie habilitacyjne dr Agnieszki Held na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W związku z powołaniem mnie w skład komisji habilitacyjnej przez Centralną Komisję ds. Stopni i Tytułów w/w postępowaniu (w dniu 9 maja 2019 r.) otrzymałem do oceny komplet dokumentów przygotowanych przez Habilitantkę.

### Informacje wstępne dotyczące Habilitantki

Dr Agnieszka Held jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym (adiunktem) zatrudnionym na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, na którym wcześniej uzyskała zarówno tytuł zawodowy magistra chemii jak i stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie chemii. Tytuł zawodowy Pani Agnieszka Held otrzymała w roku 1999 przedstawiając pracę magisterską pt. „Otrzymywanie cynkowo-krzemowych materiałów mezoporowatych”, której promotorem był prof. dr hab. Stanisław Kowalak. Wspomniana praca została wyróżniona nagrodą III stopnia za najlepszą pracę magisterską na Wydziale Chemii UAM. W roku 2003 dr Agnieszka Held przedstawiła pracę doktorską pt. „Zeolity modyfikowane metalami przejściowymi jako katalizatory utleniania węglowodorów”. Promotorem pracy była prof. dr hab. Krystyna Nowińska, a recenzenci wnioskowali o wyróżnienie ocenianej pracy doktorskiej.

### Ocena aktywności naukowej

Według danych zawartych w opracowaniu (Web of Science, na dzień 26 lutego 2019 roku) na dorobek Habilitantki składa się 45 publikacji (w tym 26 w czasopismach z listy JCR). Większość z wyżej wspomnianych prac (38) została opublikowana po uzyskaniu stopnia naukowego. Sumaryczny współczynnik wpływu zgodnie z rokiem opublikowania oraz pięcioletni (z roku 2017) wynosi odpowiednio 74,986 i 99,991 co daje średnią wartość na pracę 2,88 i 3,84. Wyniki swoich badań Habilitantka rozpowszechniała w bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym takich jak *Journal of Catalysis* (3 prace), *Catalysis Science & Technology* (1 praca), *Applied Catalysis B: Environmental* (1 praca), *Applied Catalysis A: General* (5 prac) czy *Catalysis Today* (2 prace). Prace te były często cytowane (liczba wszystkich cytowań to 404, a bez autocytowań 356). W konsekwencji indeks Hirscha osiąga dobrą wartość 11. Najczęściej cytowana publikacja (87) pochodzi z 2003 roku, a wśród 10-ciu najczęściej cytowanych prac znajdują się 2 publikacje włączone do cyklu będącego podstawą wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Dorobek naukowy Habilitantki obejmuje także liczne referaty (23) oraz prezentacje plakatowe (78) przedstawione na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Niestety w swoim opracowaniu dr Agnieszka Held nie zaznaczyła, które z nich przedstawiła samodzielnie, a które były prezentowane

przez współautorów. Niemniej jednak dorobek ten należy uznać za znaczący. O rozpoznawalności Habilitantki w świecie naukowym świadczy także rola recenzenta prac w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (16 recenzji), w tym także w prestiżowych czasopismach takich jak *Journal of Catalysis* czy *Catalysis Science & Technology*.

Dr Agnieszka Held w latach 2008-2011 była kierownikiem grantu MNiSW, a obecnie jest kierownikiem grantu przyznanego przez NCN. Poza tym pełniła także funkcję wykonawcy i głównego wykonawcy w 5-ciu innych grantach, w tym w jednym europejskim.

W latach 2001-2002, a więc przed uzyskaniem stopnia naukowego, Habilitantka odbyła dwa staże naukowe w Friedrich-Alexander-Universität w Erlangen (Niemcy) - łącznie 6 miesięcy. Po osiągnięciu stopnia naukowego dłuższych staży nie odnotowano. Nie przeszkodziło to dalszemu rozwijaniu współpracy międzynarodowej (prof. Wilhelm Schwieger - Niemcy czy prof. Stanisław Dźwigaj - Francja). Dr Agnieszka Held rozwinęła także współpracę z różnymi ośrodkami krajowymi.

Za osiągnięcia naukowe Habilitantka była nagradzana, między innymi przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej (program START - 2 razy oraz stypendium konferencyjne). Otrzymała także Stypendium Naukowe Miasta Poznania oraz jedną nagrodę JM Rektora UAM.

*Podsumowując przedstawioną charakterystykę aktywności naukowej dr Agnieszki Held stwierdzam, iż spełnia ona wymagania stawiane habilitantom. Pozytywnie oceniam zarówno dorobek naukowy będący podstawą złożenia wniosku habilitacyjnego jak i pozostałą aktywność Habilitantki na niwie nauki.*

### Ocena osiągnięcia naukowego

Przedstawionym osiągnięciem naukowym w postępowaniu habilitacyjnym jest cykl ośmiu publikacji pt. „Katalityczne utlenianie propenu i propanu tlenkiem azotu(I) na sitach molekularnych modyfikowanych metalami przejściowymi”, których współautorką jest dr Agnieszka Held. Cykl prac jest spójny aczkolwiek sam tytuł osiągnięcia mógłby być bardziej zawężony. Przedmiotem badań Habilitantki były różne układy zawierające wanad jako fazę aktywną, a inne metale przejściowe opisane są jedynie w pracy **H1**, którą w kontekście pozostałych publikacji można traktować jako badania wstępne. Wspomniane prace ukazały się w okresie ostatnich 10-ciu lat (2009-2019), w tym połowa z nich w okresie ostatnich 3 lat. Sumaryczny współczynnik wpływu z roku wydania czasopism wynosi 36,448, co przekłada się na wysoką wartość średniej dla jednej pracy wynoszącą 4,556. Prace ukazały się w bardzo dobrych czasopismach: *Journal of Catalysis* (3 prace), *Journal of Physical Chemistry C* (1 praca), *Catalysis Today* (1 praca), *Catalysis Communications* (1 praca), *RSC Advances* (1 praca) i *Catalysis Letters* (1 praca). W siedmiu ze wspomnianych publikacji Habilitantka jest pierwszym autorem, a we wszystkich jest autorem korespondencyjnym (w dwóch pracach, tj. **H4** i **H5**, podano dwóch autorów korespondencyjnych). Już te dane wskazują na dominujący udział dr Agnieszki Held w opracowaniu koncepcji, przeprowadzeniu badań oraz powstawaniu publikacji. Znajduje to potwierdzenie w załączonych oświadczeniach współautorów publikacji. Według nich szacowany średni udział habilitantki wynosi 71,8%.

*Analizując pod względem formalnym cykl ośmiu publikacji przedstawionych do oceny i stanowiących osiągnięcie naukowe Habilitantki stwierdzam, że nie znajduję żadnych uchybień z punktu widzenia Ustawy.*

Tematyka cyklu publikacji dotyczy badań nad możliwością zastosowania heterogenicznych układów zawierających centra aktywne takie jak Nb, Ta, Fe [H1] oraz V [H1-H8] w procesie epoksydacji propenu [H1-H7] lub propanu [H8] do tlenku propylenu z wykorzystaniem tlenku azotu(I) jako utleniacza. Jak wspomniałem wcześniej przedstawiony cykl badań jest spójny, a jednocześnie kolejność opisywanych badań jest logiczna. Otrzymane wyniki mają nie tylko wartość poznawczą, mogą być także użyteczne w opracowaniu nowych procesów technologicznych wykorzystujących tlenek azotu(I) jako utleniacz, gdyż obecnie nadal ponad 40% tlenku propylenu otrzymuje się w wieloetapowym procesie chlorohydrynowym, nieprzyjaznym dla środowiska.

Cykl rozpoczyna praca, w której na uporządkowaną mezosporowatą krzemionkę typu SBA-3 wprowadzono poprzez impregnację metale przejściowe takiej jak V, Nb, Ta i Fe (H1). Otrzymane kontakty wykorzystano w reakcji epoksydacji propenu tlenkiem azotu(I). Na podstawie tych badań stwierdzono, iż materiały zawierające wanad jako fazę aktywną wykazują zdecydowanie zarówno największą konwersję propenu jak i selektywność do tlenku propylenu. Przeprowadzone badania były podstawą do wytypowania wanadu jako centrum aktywnego dla innych układów katalitycznych, które Habilitantka otrzymywała i badała.

W następnym etapie podjęto badania wpływu nośnika tlenkowego na aktywność centrów wanadowych [H2]. W tym celu użyto tlenków w znaczny sposób różniących się swoją naturą chemiczną, tj. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO czy TiO<sub>2</sub>. Istotnym rezultatem przeprowadzonych badań było wykazanie, iż w przypadku krzemionki stosowanej jako nośnik adsorpcja tlenku azotu(I) na centrach wanadowych prowadzi do generowania słabo elektrofilowych form tlenu, które są niezbędne do selektywnej epoksydacji propenu. W związku z powyższym w kolejnych pracach stosowano różnego typu materiały krzemionkowe jako nośniki dla wanadu.

Bardzo ważną kwestią poruszoną w przeprowadzonych badaniach był wpływ tworzących się form wanadowych na powierzchni krzemionki na aktywność katalityczną otrzymanych materiałów. W tym celu przygotowano katalizatory o różnej zawartości tego metalu, w których wanad wprowadzano zarówno metodą impregnacji [H2-H3] jak i podczas syntezy materiału [H4] lub wprowadzano go w pozycje sieciowe zeolitu Beta po jego wcześniejszej dealuminacji [H5]. Wyniki przedstawione w tych pracach w sposób jednoznaczny wskazały na znaczenie izolowanych form wanadu dla dużej aktywności katalitycznej i selektywności tworzenia epoksydu. W optymalizacji procesu epoksydacji propenu rozważono wpływ dyfuzji reagentów i produktu na efektywność procesu. W tym kontekście bardzo obiecujące wyniki przedstawiono w pracy H6, w której jako nośnik stosowano mezostrukturalne pianki komórkowe (materiał MCF). Dużo bardziej otwarta struktura tychże nośników pozwoliła na uzyskanie znacznie efektywniejszych katalizatorów w reakcji epoksydacji propenu.

Habilitantka chcąc otrzymać układy katalityczne pozwalające na uzyskanie większej selektywności do tlenku propylenu opracowała kontakty, które miały wykazać mniejszą tendencję do przemiany pożądanego produktu w reakcjach następczych. W związku z powyższym w pracy H7 otrzymała materiały modyfikowane również potasem. Zabieg ten stosowano w celu zmniejszenia powierzchniowej kwasowości. Próba ta zakończyła się sukcesem, choć materiały wykazywały mniejszą konwersję propenu w porównaniu do katalizatorów niemodyfikowanych potasem.

Bardzo ambitnym zadaniem postawionym przez dr Agnieszkę Held była próba bezpośredniego otrzymania tlenku propylenu z propanu [H8]. Można ocenić, iż prace te zakończyły



się częściowym sukcesem. Opisany problem polegał na szybkiej dezaktywacji katalizatora, która jak wyjaśniono w pracy związana była z redukcją wanadu w pierwszym etapie procesu, tj. utlenianiu propanu do propenu z wykorzystaniem tlenu sieciowego tlenku wanadu i niemożność przeprowadzenia procesu reutlenia centrów wanadowych. W części autoreferatu poświęconej przyszłemu planom badawczym dr Agnieszka Held przedstawiła koncepcje, które mogą pozwolić na rozwiązanie wspomnianego wyżej problemu, tj. dezaktywacji katalizatora.

*Podsumowując chciałbym jeszcze raz podkreślić, iż cykl ośmiu publikacji przedstawionych przez dr Agnieszkę Held jako osiągnięcie w przewodzie habilitacyjnym jest spójny tematycznie i zawiera istotne elementy nowości naukowej będące znaczącym wkładem w zakresie wiedzy dotyczącej selektywnych procesów utleniania z wykorzystaniem heterogenicznych katalizatorów zawierających wanad jako centrum aktywne. Udokumentowana jest wiodąca rola Habilitantki zarówno na etapie powstawania koncepcji badań jak i ich realizacji oraz powstawania opracowań naukowych. Moim zdaniem przedstawione osiągnięcie spełnia zarówno zwyczajowe jak i ustawowe kryteria dotyczące osiągnięć jakie powinien uzyskać kandydat do stopnia naukowego doktora habilitowanego.*

#### **Ocena dorobku dydaktycznego i organizacyjnego**

Pani dr Agnieszka Held w trakcie pracy na Wydziale Chemii UAM prowadziła liczne zajęcia głównie związane z technologią chemiczną, katalizą i tzw. zieloną chemią. W tej liczbie można wyróżnić 2 wykłady (w tym jeden w języku angielskim), 12 różnych ćwiczeń laboratoryjnych (w tym 3 w języku angielskim) oraz zajęcia terenowe. Jej zaangażowanie nie ograniczało się tylko do prowadzenia zajęć dla studentów, lecz także brała czynny udział w opracowaniu nowych materiałów dydaktycznych, uruchamianiu nowych pracowni oraz była także kierowniczką pracowni laboratoryjnej. Pełniła także opiekę merytoryczną i techniczną nad wykonaniem jednej pracy doktorskiej i 24 prac dyplomowych (licencjackich i magisterskich). Udzielała się także w popularyzacji nauki poprzez uczestnictwo w organizowaniu między innymi Szkoły Akademickiej, Nocy Naukowców czy Poznańskiego Festiwalu Nauki i Sztuki. Również w zakresie prac organizacyjnych Pani dr Agnieszka Held wykazywała aktywność pełniąc funkcję opiekuna roku czy członkini komisji rekrutacyjnej na Wydziale Chemii UAM. Zajmowała także liczne funkcje w Polskim Towarzystwie Zeolitowym takie jak Członkini Komisji Rewizyjnej, Sekretarz i Zastępca Przewodniczącego. Brała też udział w organizacji trzech konferencji, w tym jednej międzynarodowej.

*Podsumowując chciałbym podkreślić, iż Habilitantka potrafiła pogodzić działalność naukową z kształceniem studentów, popularyzacją nauki czy innymi działaniami w zakresie prac organizacyjnych. Dorobek dydaktyczny i organizacyjny należy uznać za znaczący.*

#### **Konkluzja**

W moim przekonaniu rozprawa habilitacyjna dr Agnieszki Held spełnia zarówno warunki zwyczajowe jak i te określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z dnia 15 września 2017 roku, poz. 1789). Uważam, iż dorobek naukowy, dydaktyczny jak i organizacyjny Habilitantki w pełni uzasadnia nadanie Jej stopnia naukowego doktora habilitowanego. W związku z powyższym wnoszę o skierowanie opiniowanej pracy habilitacyjnej do dalszych etapów procedury postępowania habilitacyjnego.

*Maciej Trejda*