



Poznań, 12.02.2024

Recenzja

dorobku naukowego dr inż. Izabeli Anny Stefanowicz-Pięty, w szczególności osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego pt.

„Nanostrukturalne mono- i bimetaliczne katalizatory o niskiej zawartości metali przejściowych Ni i Cu – właściwości strukturalne i aktywność katalityczna”

W dniu 30 sierpnia 2023 roku wszczęto postępowanie w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego dr inż. Izabeli Annie Stefanowicz-Pięcie, w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. Niniejsza recenzja została przygotowana na podstawie kompletu dokumentów habilitacyjnych opracowanych zgodnie z wymaganiami Rady Doskonałości Naukowej.

Informacje wstępne dotyczące Habilitantki

Dr inż. Izabela Stefanowicz-Pięta jest pracownikiem naukowym (adiunktem) zatrudnionym w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie i prowadzi swoje prace w grupie badawczej prof. dr hab. Roberta Nowakowskiego. Tytuł zawodowy magistra chemii Habilitantka otrzymała w roku 2003 na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego przedstawiając wyróżnioną pracę (*Summa cum laude*), pt. „Katalizator V-O-Mn/TiO₂ do selektywnej redukcji NO_x – właściwości fizykochemiczne”, której promotorem była prof. dr hab. Mieczysława Najbar. Tytuł zawodowy magistra inżyniera uzyskała na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie przedstawiając wyróżnioną pracę (*Summa cum laude*) pt. „Katalizatory syntetyczne typu LDH, synteza i zastosowanie w procesach spalania chlorowcopochodnych”, której promotorem był prof. dr hab. Krzysztof Bahranowski. W roku 2006 i 2008 Habilitantka ukończyła studia magisterskie „Chemia zaawansowana” i „Inżynieria chemiczna” odpowiednio na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Aberdeen (Szkocja) oraz na Wydziale Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu w Maladze (Hiszpania). Na ostatnim ze wspomnianych uniwersytetów w roku 2011 pani Izabela Stefanowicz-Pięta przedstawiła pracę doktorską pt. „The model and modified NSR catalysts for simultaneous PM and NO_x removal from diesel exhaust”. Promotorem pracy był prof. Luis J. Alemany Arrebola, a co-promotorem pracy była prof. Maria de los Angeles Larrubia Vargas. Również praca doktorska została wyróżniona (*Summa cum laude*).

Ocena aktywności naukowej

Według danych zawartych w opracowaniu (*Web of Science*, na dzień 23 sierpnia 2023 roku) na dorobek Habilitantki składają się 47 publikacje. Większość z wyżej wspomnianych prac została opublikowana po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. Sumaryczny współczynnik wpływu wspomnianych publikacji wynosi 302,71, co daje średnią wartość na pracę 6,45. Warto podkreślić, iż wyniki swoich badań Habilitantka rozpowszechniała w bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym takich jak *Applied Catalysis B: Environmental* (1 praca), *Chemical Engineering Journal* (2 prace), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (1 praca), *Journal of Catalysis* (2 prace), *Applied Catalysis A: General* (4 prace) czy *Catalysis Today* (5 prac). Były one często cytowane (liczba wszystkich cytowań to 1469, a bez autocytowań 1281), przy czym średnia liczba cytowań na jedną pracę to 29,32. W konsekwencji indeks Hirscha osiąga bardzo dobrą wartość, tj. 18. Najczęściej cytowana publikacja (220 cytowań, *SCOPUS*, 3 lutego 2023) pochodzi z 2019 roku i została włączona do cyklu będącego podstawą wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego. Na znaczący dorobek naukowy składa się także 5 patentów uzyskanych w latach 2013-2017.

Dorobek naukowy Habilitantki obejmuje także referaty (17, w tym 11 przedstawionych samodzielnie) oraz prezentacje plakatowe (7) przedstawione na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Ta część dorobku naukowego może nie jest imponująca, jednakże należy podkreślić, iż dominującą formą rozprzestrzeniania wyników badań były prezentacje ustne, co wskazuje na docenienie jakości prowadzonych badań także przez organizatorów konferencji naukowych. O rozpoznawalności Habilitantki w świecie naukowym świadczy także powierzenie jej roli przewodniczącej jednej z sekcji na konferencji EuropaCat (Florence, Włochy 2017) oraz wielokrotnie roli recenzenta prac w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (3-4 miesięcznie), w tym także i w prestiżowych czasopismach takich jak *Journal of Catalysis*, *Applied Catalysis B: Environmental*, *ChemSusChem* czy *Applied Catalysis A: General*.

Pani Izabela Stefanowicz-Pięta z sukcesem pozyskiwała środki finansowe z różnych instytucji na prowadzone przez siebie badania, co należy ocenić bardzo wysoko. Była kierownikiem grantów fundowanych przez Narodowe Centrum Nauki (Sonata), Fundację na Rzecz Nauki Polskiej (Powroty), Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (Bekker) czy Ambasadę Francuską. Brała również udział w wielu innych projektach badawczych jako ich wykonawca.

Zarówno przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora, jak i później, Habilitantka odbyła liczne staże naukowe. Po obronie doktoratu rozpoczęła roczny staż podoktorski na Uniwersytecie w Waterloo (Kanada). W kolejnych latach prowadziła prace badawcze także na Uniwersytecie w Genewie (Włochy), Uniwersytecie w Maladze (Hiszpania) czy Politechnice w Mediolanie (Włochy).

Za osiągnięcia naukowe Habilitantka była również wielokrotnie nagradzana. Otrzymała między innymi stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla wybitnych młodych naukowców (2014-2017), jest laureatką konkursu „*Superwoman in Science in 2019*” organizowanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej oraz laureatką konkursu „*Młody Naukowiec 2021 roku*” organizowanego przez Dyrektora Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Uzyskała także nagrodę Wiley Award „*Top Downloaded Articles*”.

Podsumowując przedstawioną charakterystykę aktywności naukowej dr inż. Izabeli Stefanowicz-Pięty stwierdzam, iż spełnia ona wymagania stawiane habilitantom. Zdecydowanie 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 dziesięciu publikacji pt. „*Nanostrukturalne mono- i bimetaliczne katalizatory o niskiej zawartości metali przejściowych Ni i Cu – właściwości strukturalne i aktywność katalityczna*”, których współautorką jest dr inż. Izabela Stefanowicz-Pięta. Cykl prac jest spójny i zgodny z przedstawionym tematem osiągnięcia naukowego. Wspomniane prace ukazały się w okresie sześciu lat (2015-2021), w tym aż 8 z nich w okresie 2019-2022. Sumaryczny współczynnik wpływu publikacji wynosi 87,78, co przekłada się na wysoką wartość średniej dla jednej pracy wynoszącą 8,78. Prace ukazały się w bardzo dobrych i dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym: *Applied Catalysis B: Environmental* (1 praca), *Chemical Engineering Journal* (1 praca), *International Journal of Hydrogen Energy* (1 praca), *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2 prace), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (1 praca), *Advanced Materials Interfaces* (1 praca), *Catalysis Today* (1 praca) i *Catalysts* (2 prace). W pięciu ze wspomnianych publikacji Habilitantka jest pierwszym autorem, a we wszystkich jest autorem korespondencyjnym (w czterech pracach, tj. **H2**, **H5**, **H8** i **H10**, podano dwóch autorów korespondencyjnych). Już te dane wskazują na dominujący udział dr inż. Izabeli Stefanowicz-Pięty w opracowaniu koncepcji, przeprowadzeniu badań oraz powstawaniu publikacji. Znajduje to również potwierdzenie w załączonych oświadczeniach zarówno Habilitantki jak i współautorów publikacji.

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

Tematyka przedstawionego cyklu publikacji dotyczy badań, których celem była synteza oraz modyfikacja katalizatorów wieloskładnikowych o obniżonej zawartości Ni oraz Cu, w stosunku do znanych i stosowanych układów katalitycznych, dla procesów o kluczowym znaczeniu z punktu widzenia transformacji energetycznej. Faza aktywna osadzana była głównie na dwóch nośnikach, tj. tlenku glinu (odmiana α i γ) oraz na grafitowym azotku węgla. Wśród procesów katalitycznych będących w spektrum zainteresowań badawczych należy wymienić: reforming parowy (prace **H1-H3**), uwodornienie ditlenku węgla do metanu (prace **H4-H6**), reakcje sprzęgania (praca **H7**) czy elektrochemiczne utlenianie paliw C_1-C_2 (**H8-H10**). W prowadzonych pracach badawczych Habilitantka korelowała aktywność otrzymanych stałych kontaktów z morfologią ich powierzchni. Jak wspomniałem wcześniej przedstawiony cykl badań jest spójny, a jednocześnie kolejność ich opisywania jest logiczna. Otrzymane wyniki mają nie tylko wartość poznawczą, lecz mogą być użyteczne w opracowaniu nowych procesów technologicznych wykorzystujących katalizatory o zmniejszonej ilości metali, a zarazem – jak wykazała Habilitantka – obniżonej toksyczności.

Pierwsze z przedstawionych wyników badań (prace **H1-H3**) dotyczą katalizatorów niklowych promowanych wanadem i ich zastosowaniu do produkcji strumienia gazu bogatego w H_2 na drodze reformingu parowego metanu i eteru dimetylowego. W pracy **H1** na bazie komercyjnego tlenku glinu o kształtach pierścieni Rashinga otrzymano katalizatory niklowo-wanadowe o 65% obniżonej zawartości Ni w stosunku do komercyjnych katalizatorów. Wykazano, iż V_2O_5 miał wpływ na rodzaj/typ miejsc aktywnych NiO, ich gęstość na powierzchni nośnika czy redukowalność niklu. Kontakty zawierające wanad pozwoliły na uzyskanie znacznie większej konwersji metanu w procesie reformingu dla gazów technicznych w stosunku do układów zawierających tylko nikiel. W pracy **H2** badania rozszerzono o reforming metanolu i eteru dimetylowego. W przypadku reformingu metanolu

rozpoznano dwa mechanizmy, którymi można opisać proces w zależności od ilości wanadu i temperatury, w której on zachodzi. Przy niższych wartościach temperatury i małej zawartości wanadu obserwowano CO oraz H₂ jako produkty procesu, podczas gdy w wyższej temperaturze i przy zawartości V = 3% wag. obserwowano prawie stechiometryczny stosunek H₂/CO₂. W przypadku reformingu eteru dimetylowego stwierdzono, iż zachodzi on dwuetapowo, tj. poprzez hydrolizę substratu do metanolu i dalszy jego reforming. Wskazano, iż V₂O₅ stosowany jako modyfikator stabilizuje ilość powierzchniowych aktywnych form Ni⁰. Badania dotyczące wpływu wanadu (centrów kwasowych typu Lewisa) na rozkład oraz reforming parowy eteru dimetylowego w znaczny sposób rozszerzono w pracy **H3** wykorzystując badania FTIR w modzie *Operando*. Wykazano między innymi, że w reformingu eteru dimetylowego etap hydrolizy, zachodzący na centrach kwasowych Lewisa, jest etapem determinującym szybkość procesu, natomiast centra Ni-O-V i Ni-O-Ni są odpowiedzialne za produkcję H₂ i CO₂.

Kolejny eksplorowany wątek badawczy przedstawiony w pracach **H4-H6** dotyczy procesów uwodornienia CO₂ do metanu na katalizatorach niklowych. W pierwszym etapie badań opracowano dotowane wanadem nikłowe katalizatory, w postaci komercyjnych kulistych ziaren, bazujące na nośniku CaO-Al₂O₃ (autoreferat paca **H4**, w załączonych pracach oznaczona jako **H5**). Również dla tych kontaktów w znaczącej ilości zmniejszono zawartość niklu w stosunku do komercyjnych katalizatorów. Dla kontaktów o najmniejszej zawartości wanadu uzyskano bardzo wysoką wydajność CH₄ wynoszącą 97 % w temperaturze 350°C. Wykazano, iż dotowanie wanadem prowadzi do wzrostu specyficznej aktywności niklu w wyniku tworzenia się nanocząstek Ni-V o charakterze roztworu stałego. Cząstki te wykazywały tendencję do aglomeracji w trakcie prowadzenia procesu. W związku z powyższym podjęto próbę ich stabilizacji w rozmiarze poniżej 10 nm stosując różne nośniki (autoreferat praca **H5**, w załączonych pracach oznaczona jako **H4**). Bardzo dobre wyniki uwodornienia CO₂ uzyskano z zastosowaniem wieloskładnikowego katalizatora otrzymanego na bazie hydrotalkitu, co przypisano wbudowaniu się niklu w warstwę brucytową. Pomimo niskiej zawartości niklu (3 % wag.) wspomniany katalizator wykazywał dużo wyższą aktywność w stosunku do materiałów komercyjnych opartych o Al₂O₃. Podjęto także udaną próbę otrzymania katalizatorów o wymiarach cząstek Ni poniżej 6 nm stosując w tym celu grafitowy azotek węgla jako nośnik (praca **H6**). Otrzymane katalizatory wykazały wyższą aktywność od analogicznych kontaktów miedziowych, natomiast dużo niższą w stosunku do komercyjnych układów odniesienia. Ciekawym aspektem badań były prace związane z analizą toksyczności otrzymanych katalizatorów. Dla układów niklowych (Ni/g-C₃N₄) wykazano, iż w granicach stężeń do 6.25 µgcm⁻¹ jest on nietoksyczny dla komórek keratynocytów (HaCaT), a sam nośnik ma nawet pozytywny wpływ na ich proliferację.

Interesujące rezultaty Habilitantka uzyskała również w zakresie zastosowania katalizatorów niklowych w reakcji przemiany etanolu do eteru dietylowego i n-butanolu (praca **H7**). Badano aktywność układów na osnowie hydrotalkitu modyfikowanego kationami o różnej wartościowości. Wykazano, iż dużej selektywności tworzenia eteru dietylowego i butanolu sprzyjają centra aktywne typu redoks i umiarkowane centra kwasowo-zasadowe. Wyjaśniono efektywną promocję reakcji Gouberta poprzez cykl hydratacji-dehydratacji i uwodornienia-dehydrogenacji na aktywnych centrach Ni.

Katalizatory o niskiej zawartości Ni, a także Cu, zostały zastosowane w procesach elektrochemicznych, a wyniki opisano w pracach **H8-H10**. Otrzymano stabilne i aktywne materiały anodowe składające się z nanostruktur Cu, Ni oraz Ni-Cu na nanopowłokach g-C₃N₄ (praca **H8**). Wszystkie materiały wykazywały wzrost anodowych prądów utleniania metanolu przy oświetlaniu światłem widzialnym. Przeprowadzone badania pozwoliły zaproponować mechanizm reakcji foto-

elektrochemicznego utleniania metanolu. Kolejne badania rozszerzono wprowadzając Ni na grafitowy azotek węgla stosując go następnie w elektrochemicznym utlenianiu etanolu (praca H9). Podobnie jak dla procesu utleniania metanolu zaobserwowano pozytywny wpływ oświetlania światłem widzialnym na wzrost anodowych pików elektROUTLENIANIA etanolu. Skorelowano to z oddziaływaniem metal-podłoże, które odpowiada za wysoką aktywność fotokatalityczną (była ona wyższa niż dla odpowiednika platynowego). Efekt ten został przypisany zwiększeniu szybkości separacji i transferu nośników ładunku elektronów (e^-) i dziur (h^+), na który wpływ na obecność Ni.

Ostatnia z prac wchodzących w skład przedstawionego cyklu publikacji dotyczyła katalizatorów miedziowych z tzw. pojedynczymi/atomowymi miejscami aktywnymi, które z powodzeniem zastosowano w elektrochemicznym utlenieniu metanolu jak i elektroredukcji CO_2 i CO_2RR w roztworach alkalicznych (praca H10). Do generowania centrów aktywnych miedzi wykorzystano grafen sfunkcjonalizowany grupami nitrylowymi. Wykazano, iż bardzo dobra aktywność otrzymanych katalizatorów związana była ze stabilną liczbą pojedynczych miejsc aktywnych, ich lokalizacją, koordynacją i oddziaływaniem z podłożem. Ponadto, pozytywny wpływ miały także sąsiadujące atomy Cu(I) i Cu(II) tworzące pary erdoks.

Podsumowując chciałbym jeszcze raz podkreślić, iż cykl dziesięciu publikacji przedstawionych przez dr inż. Izabelę Stefanowicz-Piętę jako osiągnięcie w przewodzie habilitacyjnym jest spójny tematycznie i zawiera istotne elementy nowości naukowej będące znaczącym wkładem w zakresie wiedzy dotyczącym syntezy, charakterystyki i zastosowań stałych kontaktów o zmniejszonej zawartości metali w procesach istotnych z punktu widzenia transformacji energetycznej. 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 na stopień naukowy doktora habilitowanego.


Ocena dorobku dydaktycznego i organizacyjnego

Pani dr inż. Izabela Stefanowicz-Pięta w latach 2016-2018 prowadziła dwa wykłady na Uniwersytecie Warszawskim, tj. w języku polskim „Ochrona środowiska w praktyce” oraz w języku angielskim „Sustainable Energy and Transport”. Prowadziła także wykład w języku angielskim na Uniwersytecie w Maladze, tj. „Hydrogen technologies and emission control”, jednakże w przedstawionym opracowaniu nie podano w jakim okresie się one odbywały. Habilitantka była współpromotorem czterech prac magisterskich, przy czym jedna z nich powstała w ramach współpracy z Wydziałem Fizyki Politechniki Warszawskiej, a trzy kolejne z Wydziałem Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu w Maladze. Pani dr inż. Izabela Stefanowicz-Pięta została powołana na promotora pomocniczego jednej pracy doktorskiej. Była również promotorem jednej pracy doktorskiej na Uniwersytecie w Maladze (obrona 2023 r.), co nie jest często spotykane w dorobku kandydata ubiegającego się o stopień naukowy doktora habilitowanego.

Podsumowując chciałbym podkreślić, iż Habilitantka pracując w jednostce naukowo-badawczej, w której nie są prowadzone zajęcia dydaktyczne w różnych ich formach, potrafiła oprócz działalności naukowej zająć się także kształceniem studentów. Było ono związane głównie z przygotowaniem prac dyplomowych. W związku z powyższym dorobek dydaktyczny i organizacyjny należy uznać za wystarczający do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego.

Podsumowanie oraz wniosek końcowy

W moim przekonaniu rozprawa habilitacyjna dr inż. Izabelli Anny Stefanowicz-Pięty spełnia zarówno warunki zwyczajowe jak i te określone w art. 219. Ust. 1 pkt. 2 i 3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). W związku z powyższym uważam, iż wniosek o nadanie Jej stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne jest uzasadniony i zasługuje na poparcie.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Maciej Trejg". The signature is written in a cursive, flowing style.