

Prof. Wojciech Paszkowicz
Instytut Fizyki PAN
al. Lotników 32/46
PL-02-668 Warszawa

POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ	
Wpłynęło dnia	27.11.2014
L. dz.	82/WFT/MS/SN/2014
Zał.	—

Warszawa, 20.11.2014

Recenzja rozprawy habilitacyjnej dr Agnieszki Witkowskiej

"Absorpcyjna spektroskopia rentgenowska (XAS) w zastosowaniu do analizy nanostrukturalnych katalizatorów Pt i Pt_xCo pracujących w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych"

A. Uwagi ogólne

Rozprawa habilitacyjna zatytułowana "Absorpcyjna spektroskopia rentgenowska (XAS) w zastosowaniu do analizy nanostrukturalnych katalizatorów Pt i Pt_xCo pracujących w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych" została przygotowana przez dr Agnieszkę Witkowską na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Rozprawa ta oparta jest na wybranych ośmiu publikacjach dr Witkowskiej. Materiał przedstawiony do oceny zawiera następujące elementy:

1. Autoreferat, składający się z opisu osiągnięcia naukowego dr Witkowskiej (str. 1 – 24) i omówienia jej pozostałych osiągnięć (str. 25 – 43).
2. Wykaz opublikowanych prac naukowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki (str. 1 – 26).
3. Osiem publikacji będących przedmiotem rozprawy.
4. Oświadczenia wszystkich współautorów.

Dr Agnieszka Witkowska ukończyła studia na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej w roku 1996. Na tymże wydziale w roku 2002 obroniła pracę doktorską na temat struktury szkieł krzemianowych. Od chwili rozpoczęcia pracy na Politechnice Gdańskiej zajmowała się analizą układów nieuporządkowanych, wykorzystując zaawansowane metody obliczeniowe i eksperymentalne.

B. Ocena osiągnięcia naukowego

Załączone oświadczenia dokumentują rolę dr Agnieszki Witkowskiej w powstaniu ośmiu publikacji będących przedmiotem rozprawy. Wśród ośmiu prac będących przedmiotem habilitacji (oznaczonych [H1-H8]), dr A. Witkowska jest pierwszym autorem w czterech, w trzech – drugim, a w jednej – trzecim; dane te, tak samo jak oświadczenia współautorów o ich wkładzie, świadczą o istotnej roli dr A. Witkowskiej w powstaniu tych prac. Do prac dołączony jest zwięzły opis, w którym w przystępny sposób omówione są zagadnienia badawcze będące przedmiotem habilitacji.

Prace [H1 – H8] były publikowane w okresie 2007 – 2014, kolejność ich w układzie chronologicznym jest następująca: [H3(1), H1(2), H7(3), H5(4), H4(5), H2(6), H8(7), H6(8)]. Większość publikacji spośród omawianych ośmiu dotyczy badań katalizatora Pt występującego

w postaci nanocząstek. Wśród wymienionych prac dwie [H2(6), H8(7)] dotyczą katalizatora o składzie bliskim Pt_3Co . Badania opisane w tych dwóch pracach dr A. Witkowska prowadziła jako opiekun naukowy doktorantki Giorgii Greco – zadania badawcze wykonywane były wspólnie – znacząca rola dr A. Witkowskiej, szczegółowo opisana przez prof. di Cicco w specjalnej deklaracji dotyczącej tych dwóch publikacji, nie budzi wątpliwości.

Publikacje będące podstawą rozprawy zostały wydane w renomowanych czasopismach o wysokim czynniku „impact factor” (od 1.449 do 4.814, średnia 3.162). W pracach [H3(1), H1(2), H2(6)] autorzy skoncentrowali się głównie na metodach badania i analizy danych, podając wyniki dokumentujące wartość użytych metod, w pracy [H4(5)] skupiono się nie tylko na metodach, ale też przedstawiono część wyników badań, natomiast w pracach [H7(3), H5(4), H8(7), H6(8)] czytelnik znajdzie głównie opisy wyników badań i ich analizę.

Zgodnie z tytułem rozprawy, tematyka wspomnianych ośmiu publikacji obejmuje badania katalizatorów zbudowanych z nanocząstek platyny i stopu platyna–kobalt. Działalność naukowa dr A. Witkowskiej w tym zakresie została zainicjowana publikacją konferencyjną [A24] nie wchodzącą w skład rozprawy; praca ta ograniczała się do zwięzłego przedstawienia zastosowanej metody pomiarowej i podania pierwszych, wstępnych rezultatów. Publikacje wchodzące w skład rozprawy omówię w skrócie poniżej w porządku chronologicznym.

Kontrolowana reakcja wodoru z tlenem w obecności katalizatora, prowadząca do uzyskania energii elektrycznej, jest intensywnie badanym procesem chemicznym mogącym w przyszłości znaleźć szerokie zastosowania. Istotność tego procesu zasadza się m.in. na potencjalnie możliwej wysokiej wydajności i przyjazności dla środowiska. Przedmiotem badań jest dobór katalizatora, w tym dobór parametrów jego pracy, zapewnienie jego wydajności i trwałości w określonych warunkach działania oraz zminimalizowanie kosztów.

W pierwszej pracy [H3(1)] opisano komorę reakcyjną pozwalającą na badania absorpcji rentgenowskiej (XAS) w stosunkowo krótkim czasie z nieosiągalną wcześniej (w innych układach pomiarowych) jakością danych pomiarowych. Jak powszechnie wiadomo, pomiary absorpcyjne wymagają bardzo dużych natężeń padającej wiązki rentgenowskiej, w związku z czym badania takie w praktyce ograniczają się do pomiarowych stanowisk na synchrotronach. Opisana komora była instalowana dla celów opisanych badań na synchrotronowych liniach pomiarowych w ośrodkach ESRF (Grenoble, Francja) i ELETTRA (Triest, Włochy). W pracy [H1(2)] zademonstrowano rezultaty dla katalizatora nano-Pt w warunkach pracy; oprócz absorpcji rentgenowskiej wykorzystano też techniki dyfrakcji rentgenowskiej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Przeanalizowano otrzymane informacje o rozkładzie wielkości kryształitów i o ich morfologii, a także informacje o rozkładzie pierwszych sąsiadów i nieporządku strukturalnym – wyniki otrzymane różnymi wzajemnie uzupełniającymi się metodami są spójne. Analiza procesu degradacji katalizatora Pt-Co w temperaturze pokojowej przeprowadzona została w pracy [H7(3)], elementy tego procesu to migracja i aglomerowanie nanocząstek. W pracy tej po raz pierwszy prowadzono pomiary w szerokim zakresie energii (XAFS/EXAFS), co pozwoliło na przeanalizowanie zmian struktury geometrycznej i elektronowej katalizatora. W pracy [H5(4)] rozszerzono zakres badań XANES i EXAFS o wpływ temperatury na strukturę lokalną nanocząstek Pt (badano działanie katalizatora w temperaturze pokojowej i w 80°C). Nie zaobserwowano istotnych zmian struktury i aktywności katalizacyjnej w wyniku podwyższenia temperatury. Wymienione wyżej cztery prace [H3(1), H1(2), H7(3) i H5(4)] złożyły się na pierwszy etap badań, w którym dr Witowska i jej współpracownicy opracowali urządzenie pomiarowe, metodykę pomiarową i zaawansowane metody obliczeniowe oraz przedstawili pierwsze wyniki.

W kolejnych czterech publikacjach dr Agnieszki Witkowskiej przedstawione są wyniki systematycznych badań wykorzystujących metodykę badawczą opisaną wcześniej. W pracy [H4(5)] bardzo małe nanokryształy katalizatora Pt ułożone były w mezoporowatej matrycy zapewniającej dużą powierzchnię roboczą metalu. Obserwowano zmiany uporządkowania w funkcji czasu. Otrzymane wyniki wykazały, że metody absorpcyjne, dając informację o strukturze lokalnej i elektronowej nanocząstek mogą pełnić ważną rolę w badaniach nanokatalizatorów. Wymieniony artykuł jest najczęściej cytowany wśród ośmiu analizowanych prac, został też wyróżniony przez redakcję czasopisma poprzez umieszczenie informacji o nim na okładce numeru. Jednym z ciekawszych wyników pracy [H2(6)], w której zbadano własności komercyjnego nanokatalizatora Pt_3Co o rozmiarze cząstek około 5 nm jest pokazanie, że uporządkowanie wokół atomów Co jest wyraźnie mniejsze niż wokół atomów Pt. W trakcie działania katalizatora następują w rdzeniu i przy powierzchni krystalitu zmiany chemicznego składu rdzenia i warstwy przypowierzchniowej nanokryształów – zmiany te zostały zbadane i opisane w cytowanej publikacji. W pracy [H8(7)] zaobserwowano proces zmniejszania się zawartości kobaltu w nanocząstkach Pt_3Co w trakcie eksploatacji katalizatora. W pracy [H6(8)] zbadano technikami absorpcji, dyfrakcji i transmisyjnej mikroskopii elektronowej proces degradacji katalizatora Pt w warunkach cyklicznie zmieniającego się potencjału; w warunkach tych stwierdzono rekrystalizację, aglomerację i wzrost rozmiarów nanokrystalitów i w konsekwencji stopniową utratę własności katalitycznych w trakcie działania katalizatora. (Temat degradacji katalizatora był kontynuowany w pracy [A31], która ukazała się już po złożeniu rozprawy.) Wyniki tych badań oceniam jako cenne i ważne dla zrozumienia działania katalizatorów danego rodzaju.

Na uwagę zasługuje staranność opracowanych bibliografii w każdej z prac – bibliografie te są obszerne i zawierają najważniejsze prace z dziedziny ogniw paliwowych i metod absorpcji stosowanych do materiałów ogniw.

Wnioski dotyczące ośmiu prac będących przedmiotem rozprawy:

Przedstawiona rozprawa zawiera elementy nowości i posiada dużą wartość naukową:

- Rozprawa przedstawia kompleksowe wyniki badań nanokatalizatorów metodami absorpcji.
- Dla celów tej pracy skonstruowana została zaawansowana technicznie komora pomiarowa umożliwiająca pomiary w trybie *in operando*, szczegółowo opisana w publikacjach rozprawy.
- Przeprowadzenie eksperymentów dla nanokrystalicznych katalizatorów Pt i stopu Pt_3Co osadzonych na różnych podłożach; pomiary były wykonywane w funkcji temperatury, czasu i różnicy potencjału w warunkach zmiennego otoczenia.
- Wykorzystano promieniowanie synchrotronowe jako źródło promieniowania rentgenowskiego; jest to istotne, m.in. dlatego, że wyniki pomiarów absorpcyjnych wysokiej jakości można uzyskać tylko przy wysokim natężeniu wiązki padającej na badany materiał.
- Istotnym elementem pracy są metody analizy danych wykorzystane w rozprawie.
- Zastosowano techniki uzupełniające (dyfrakcja rentgenowska i mikroskopia elektronowa).

Wartość wyników osiągniętych we wspomnianych eksperymentach jest znaczna.

Usterki:

1. Na liście publikacji będących przedmiotem rozprawy zauważyłem następujące drobne niedopatrzenie: tytuł pracy oznaczonej [H4] podany jest na str. 2 autoreferatu w brzmieniu, *A XAS study of a highly diluted Pt electrocatalysts operating in PEM fuel cells* (zapewne jest to tytuł roboczy). Tytuł w ostatecznej wersji opublikowanej pracy jest następujący *An XAS experimental approach to study low Pt content electrocatalysts operating in PEM fuel cells*. Różnica ta nie jest istotna, obie wersje tytułu dotyczą tej samej pracy i mają dokładnie ten sam sens fizyczny.
2. W autoreferacie rok wydania publikacji [A24] na str. 36 podany jest prawidłowo jako 2007, a w publikacji [H3] – jako 2006 (jest to rok konferencji, na której prezentowano pracę).
3. Język angielski publikacji i język polski autoreferatu są bez zarzutu (w polskojęzycznej wersji autoreferatu zauważyłem jedynie kilka drobnych niezręczności językowych – na str. 6 lin. 24, str. 7 lin. 11 – 15 i str. 29 lin. 28).
4. Przedmiotem rozprawy jest osiem publikacji. W opisie brakuje informacji, że w dziedzinie obejmującej badania katalizatorów autorka opublikowała jeszcze kilka innych pełnych prac (są to prace oznaczone w spisie publikacji jako [A24, A26, A27, A31]).

Wszystkie opisane usterki są trzeciorzędne i nie mają wpływu na ocenę całości rozprawy.

Przedstawione w rozprawie osiągnięcie naukowe oceniam wysoko.

A. Ocena istotnej aktywności naukowej

Ocena obejmuje dotychczasowy dorobek naukowy, osiągnięcia dydaktyczne, współpracę naukową i popularyzację nauki.

Dorobek naukowy:

Dr Agnieszka Witkowska jest autorką 60-ciu wymienionych w przedłożonym spisie pełnych publikacji, w tym 39-ciu publikacji, które ukazały się po uzyskaniu stopnia doktorskiego. Wśród wymienionych 60-ciu prac 59 było opublikowanych w chwili złożenia rozprawy, a jedna, będąca kontynuacją tematu rozprawy (oznaczona [A31]), została opublikowana na jesieni 2014 r. W 14-tu spośród 39-ciu prac podoktorskich dr Agnieszka Witkowska jest pierwszym autorem. Zdecydowana większość publikacji została wydana w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, posiadających wysoki czynnik „impact factor”.

Aktywność w życiu naukowym i osiągnięcia dydaktyczne:

Dr A. Witkowska jest aktywnym uczestnikiem życia naukowego jako organizator i współorganizator konferencji i warsztatów naukowych, uczestnik licznych konferencji. Jest od 16 lat redaktorem technicznym czasopisma naukowego, jest członkiem czterech towarzystw naukowych, regularnie prowadzi zajęcia z fizyki dla studentów Politechniki Gdańskiej i prowadzi liczne inne działania w dziedzinie dydaktyki i popularyzacji wiedzy. Jest opiekunem naukowym studentów i doktorantów.

Współpraca naukowa:

Dr. A. Witkowska prowadzi systematyczną i owocną współpracę naukową z Uniwersytetem w Camerino. Współpraca ta jest prowadzona na różnych płaszczyznach: wspólne badania, granty, pisanie publikacji, naukowa opieka nad studentami i doktorantami.

Uwaga dodatkowa: Uzupełnienie informacji w wykazie prac (str. 23), dotyczącej działalności – dr A. Witkowska jest obecnie nie tylko członkiem PTPS, ale też pełni funkcję sekretarza Zarządu tego Towarzystwa (powołana 21 XI 2014).

Podsumowując, dorobek naukowy i aktywność w dziedzinie dydaktyki i popularyzacji oceniam wysoko.

C. Podsumowanie

Dr Agnieszka Witkowska należy do grona użytkowników źródeł promieniowania synchrotronowego – poszerzanie się grona krajowych użytkowników jest istotne z punktu widzenia rozwoju fizyki i chemii ciała stałego, gdyż po pierwsze źródła takie dają możliwość badania własności strukturalnych, elektronowych i innych nieosiągalne innymi metodami, a po drugie – w kontekście budowy krajowego synchrotronu, dr A. Witkowska z pewnością będzie należała do grona eksperymentatorów potrafiących efektywnie wykorzystać możliwości tego urządzenia, z korzyścią dla poziomu nauki w kraju.

Przedstawiona rozprawa w postaci ośmiu publikacji dotyczących tematu strukturalnych i elektronowych własności katalizatorów Pt i Pt-Co i metod eksperymentalnych i obliczeniowych służących do analizy takich materiałów została w całości wykonana w okresie po uzyskaniu stopnia doktorskiego. Przedstawia sobą wartościowy materiał badawczy, opracowany przez polsko-włoski zespół z bardzo istotnym udziałem dr Agnieszki Witkowskiej. Wspomniane publikacje [H1 – H8] wydane zostały w znanych, bardzo dobrych czasopismach naukowych, mają w sumie 139 cytowań (baza Scholar), co świadczy o ich wartości i zainteresowaniu innych ośrodków naukowych. Rozprawa demonstruje, w jaki sposób stosując metody absorpcji rentgenowskiej można uzyskać ważne informacje o strukturze nanokrystalicznych katalizatorów i przez to stanowi istotny wkład w rozwój nauki o strukturze i własnościach nanokatalizatorów. Cały dorobek naukowy dr A. Witkowskiej jest znaczny, obejmuje znacznie szerszą tematykę niż tematyka rozprawy, pozwala określić dr A. Witkowską jako specjalistę w dziedzinie badań (różnymi metodami eksperymentalnymi i teoretycznymi) struktury materiałów o niskim stopniu uporządkowania.

Rozprawę habilitacyjną dr Agnieszki Witkowskiej oceniam wysoko, spełnia ona wymogi dotyczące prac habilitacyjnych zawarte w ustawie o stopniach naukowych. Rozprawa przedstawia osiągnięcia autorki i dokumentuje jej pozycję specjalisty w dziedzinie absorpcji rentgenowskiej i badań nanokatalizatorów.

W związku z powyższym stawiam wniosek o dopuszczenie dr Agnieszki Witkowskiej do dalszych etapów habilitacji i wnioskuję o wyróżnienie tej rozprawy.

