



prof. dr hab. Irena Kulszewicz-Bajer

Warszawa, 21.10.2019 r.

Wydział Chemiczny

Politechnika Warszawska

**Ocena osiągnięcia naukowego pt.**

***„Od solwatów do roztworów. Wykorzystanie metod spektroskopowych  
do badań asocjacji jonowych w elektrolitach”***

**oraz dorobku naukowego dr inż. Grażyny Zofii Żukowskiej**

**w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego**

Dr Grażyna Zofia Żukowska jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Stopień magistra inżyniera uzyskała w 1993 r. na podstawie pracy dyplomowej pt. *Wodorozcieńczalne żywice alkilowe modyfikowane eterami allilowymi alkoholi wielowodorotlenowych* wykonanej pod kierunkiem dr. Leszka Łukasika. Po ukończeniu studiów magisterskich pracowała krótko jako asystent w Zakładzie Polimerów Wiązanych i Powłokowych Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie. Jednak Jej dalsze losy naukowe związane były z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W 1997 r. rozpoczęła studia doktoranckie na macierzystym Wydziale, czego wynikiem była rozprawa doktorska pt. *Nonaqueous proton conducting gel electrolytes* wykonana pod kierunkiem prof. Władysława Wieczorka. Tytuł doktora nauk chemicznych uzyskała w 2001 r. W latach 2001 – 2003 odbyła staż naukowy na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Guelph (Kanada) badając oddziaływanie w bezwodnych żelach przewodzących z wykorzystaniem metod spektroskopowych. Od 2004 r. jest zatrudniona na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, początkowo na etacie specjalisty, później adiunkta w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego.

Ocena dorobku naukowego

Na dorobek publikacyjny dr inż. Grażyny Żukowskiej składa się **96** oryginalnych prac naukowych, z czego **82** prace ukazały się po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. Artykuły, które nie zostały ujęte jako „osiągnięcie habilitacyjne”, były publikowane w prestiżowych

czasopismach takich jak *Journal of Physical Chemistry A, B and C, Carbon, Journal of Power Sources, Solid State Ionics, Electrochimica Acta, Chemistry of Materials, Chemical Communications*. Sumaryczny współczynnik oddziaływania (IF) opublikowanych artykułów wynosi **290,824**; co daje wysoką średnią **3,03** na publikację. W 6 publikacja dr Żukowska była pierwszym autorem. Prace były dotychczas cytowane **1349** razy (bez autocytowań), indeks Hirscha wynosi **17**. Należy podkreślić, że dwie prace w *Electrochimica Acta* oraz jedna w *Solid State Ionics* były cytowane odpowiednio 61, 58 oraz 72 razy. Ponadto dr Żukowska jest współautorem 4 zgłoszeń patentowych.

Wyniki swoich badań dr Żukowska prezentowała także na konferencjach międzynarodowych i krajowych w formie 6 referatów jako autor prezentujący oraz 45 innych formach wystąpień konferencyjnych. Zestawienie parametrów bibliometrycznych wskazuje, że dr Żukowska jest bardzo aktywnym naukowcem. Nic więc dziwnego, że dorobek naukowy Habilitantki był wielokrotnie doceniony i nagradzany. Otrzymała nagrodę indywidualną oraz czterokrotnie nagrodę zespołową Rektora Politechniki Warszawskiej za działalność naukową i dydaktyczną. Uzyskała także nagrodę indywidualną "Stypendium Fiata" za pracę doktorską.

Działalność naukowa nie byłaby możliwa bez wsparcia finansowego. Dr Żukowska brała udział jako wykonawca w 5 projektach badawczych. Była także kierownikiem projektu dotyczącego badania asocjacji jonowych, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Habilitantka uczestniczyła również w pracach trzech sieci badawczych realizujących projekty międzynarodowe, tj. **FACESS** (Flexible Autonomous Cost Efficient Energy Sources and Storage), **EuroLiion** (High Energy Density Li-ion Cells for Traction), **Alistore** (Advanced Lithium Energy Storage Systems Based on the Use of Nanopowder and Nanocomposite Electrode/Electrolyte).

Dorobek naukowy dr Żukowskiej oceniam pozytywnie. Spełnia on kryteria stawiane osobom ubiegającym się o tytuł doktora habilitowanego.

#### Ocena osiągnięcia habilitacyjnego zatytułowanego „Od solwatów do roztworów. Wykorzystanie metod spektroskopowych do badań asocjacji jonowych w elektrolitach”

Podstawą wniosku habilitacyjnego dr inż. Grażyny Zofii Żukowskiej jest cykl **14** spójnych tematycznie artykułów opublikowanych w latach 2005 – 2018, odpowiednio w *Electrochimica Acta* (5), *Journal of Physical Chemistry C* (4), *Journal of Power Sources* (2), *Chemistry of Materials* (1), *Solid State Ionics* (1), *Scientific Reports* (1). Łączny współczynnik oddziaływania (IF) wyniósł **58,599**, a przedstawione prace były cytowane **158** razy. Wszystkie prace są wieloautorskie. W **5** z nich dr Żukowska była autorem korespondencyjnym. Załączone w dokumentacji oświadczenia Habilitantki i współautorów publikacji nie pozostawiają wątpliwości, że o ile prof. Władysław Wieczorek zainicjował badania elektrolitów zawierających sole sodowe oraz sole heterocykliczne, to dr Żukowska była autorem koncepcji badań spektroskopowych i głównym jej realizatorem. Procentowe udziały Habilitantki w przedstawionych pracach zostały ocenione w granicach 10 – 60%.

Zainteresowania naukowe Kandydatki były związane z badaniem charakteru oddziaływań w elektrolitach stężonych i polimerowych, przy czym Habilitantka skupiła się na

wykorzystaniu metod spektroskopowych do analizy zjawisk zachodzących w tych układach. Należy zaznaczyć, że wnioski wynikające z badań spektroskopowych musiały być uzupełnione i skorelowane z wnioskami wynikającymi z badań strukturalnych i badań przewodnictwa. Tak więc badania prowadzone przez Habilitantkę musiały mieć charakter prac zespołowych. Niewątpliwie jednak dr Żukowska odegrała dominującą rolę w określeniu natury oddziaływań obserwowanych w elektrolitach przy użyciu metod spektroskopowych.

Ponieważ elektrolity polimerowe stanowią układy złożone z wielu składników takich jak matryca polimerowa, sól, rozpuszczalnik, dodatki (np. receptory anionów czy inne), analiza obserwowanych oddziaływań wymagała badania układów modelowych. Dodatkowo należy dodać, że charakter i położenie pasm w widmach oscylacyjnych istotnie zależała od temperatury, stężenia soli i jej dysocjacji, tworzenia wolnych jonów lub par jonowych. Tak więc analiza widm oscylacyjnych wymagała dużej staranności i wnikliwości od eksperymentatora.

Prace Habilitantki dotyczą dwóch typów zagadnień:

- badania elektrolitów zawierających receptory anionów
- badania elektrolitów zawierających sole Hückla.

Dodatkowo Habilitantka badała także wpływ rodzaju kationu w chloranach(VII) na ich koordynację w matrycy z glikolu polietylenowego (H2). Stwierdziła, że koordynacja następuje głównie poprzez grupy hydroksylowe nie zaś grupy eterowe.

Początkowo dr Żukowska badała elektrolity zawierające receptory anionów, przy czym jako receptory wykorzystane były związki o charakterze kwasów Lewisa. W przypadku badań przedstawionych w pracach H1, H3, H4 były to związki boroorganiczne i makrocykliczne kaliksareny i kalikspirole. Badając układy modelowe receptor – rozpuszczalnik, stwierdziła, że oddziaływania zależą zarówno od właściwości donorowych rozpuszczalnika jak i od rodzaju grup funkcyjnych receptora i jego zawady sterycznej. W przypadku kaliksarenów tworzących wiązania wodorowe z anionami soli należało uwzględnić nie tylko oddziaływania między anionem a receptorem, lecz również możliwość tworzenia wiązań z innymi składnikami mieszaniny oraz wpływ temperatury. Dodatkowym utrudnieniem była niewielka zmiana w charakterze i położeniu analizowanych pasm (zwykle rzędu kilku  $\text{cm}^{-1}$ ), a wynikająca z obserwowanych oddziaływań.

Istotne okazały się także badania metodą mapowania Ramana, które dostarczyły informacji dotyczącej składu fazowego badanych układów. Badania te wykazały, że receptor skupiony był w obszarach amorficznych, zaś fazę krystaliczną stanowił czysty politlenek etylenu, PEO.

Podstawowe jednak zagadnienie badawcze dotyczyło badania elektrolitów zawierających sole Hückla, przy czym Kandydatka analizowała asocjacje w

- elektrolitach niewodnych,
- elektrolitach polimerowych
- asocjacje w obecności wody

Charakterystyczną cechą soli Hückla jest możliwość tworzenia asocjatów jonowych zarówno poprzez grupy nitrylowe jak i azoty pierścienia imidazolowego. Badania asocjacji tych soli

Habilitantka rozpoczęła od analizy układów modelowych typu sól Hückla – oligoeter. Porównanie wyników badań rentgenostrukturalnych i spektroskopowych adduktów soli z eterami pozwoliło na przyporządkowanie położenia pasm w widmach Ramana do poszczególnych form asocjacji. Należy dodać, że istotną rolę odegrały tu badania strukturalne umożliwiające określenie rodzaju adduktu. Tak więc badania strukturalne i spektroskopowe należy uznać za komplementarne, a stworzenie bazy opisującej położenie pasm  $\nu_{CN}$  i  $\delta_{NCN}$  nie byłoby możliwe bez otrzymania kryształów określonych adduktów. Poza badaniem soli litowych Kandydatka analizowała również asocjaty soli sodowych stwierdzając, że ze względu na większy promień kationu sodowego tego samego typu asocjaty powstają przy wyższym stosunku O/Na niż O/Li. Należy ponadto dodać, że w przypadku niektórych asocjacji soli sodowych nie było możliwe uzyskanie czystych form krystalicznych i opisanie ich struktur, przez co typ połączeń określono na podstawie bazy danych spektroskopowych. Zaskakujące jest, że Habilitantka nie zamieściła w spisie publikacji traktowanych jako "osiągnięcie habilitacyjne" odnośnika A80, dotyczącego badań imidazolowych soli sodowych z glimami, chociaż swój udział w tej publikacji oceniła na 30%.

Wyniki uzyskane dzięki badaniu modelowych układów imidazolowych soli litowych i sodowych z oligoeterami pozwoliły na określenie typu asocjacji w układach zawierających elektrolity polimerowe, w których rolę rozpuszczalnika pełnił polimer, zwykle politlenek etylenu. Układy tego typu są bardziej złożone i trudne do analizowania ze względu na możliwość tworzenia różnych faz krystalicznych, współistniejących z fazą amorficzną. Na podstawie pomiarów spektroskopowych Habilitantce udało się ustalić, że w przypadku soli litowej 4,5-dicyjano-2-trifluorometyloimidazolu, LiTDI, powstają dwie fazy krystaliczne o różnych właściwościach i zawierające różne typy asocjacji. Podobnie badając elektrolity politlenku etylenu z imidazolowymi solami sodowymi dr Żukowska wnioskuje o powstawaniu różnych faz krystalicznych, a na podstawie korelacji widm Ramana z otrzymaną bazą widm solwatów przypisała im różne typy koordynacji. Co więcej, badając sole imidazolowe o różnej budowie anionu stwierdziła, że rodzaj anionu ma istotny wpływ na strukturę krystalicznych kompleksów.

Innym bardzo istotnym zagadnieniem badanym przez Habilitantkę była możliwość tworzenia hydratów z solą litową 4,5-dicyjano-2-trifluorometyloimidazolu, LiTDI. Poznanie procesów towarzyszących oddziaływaniom soli z eterami i wodą było związane z potencjalnym otrzymaniem i zastosowaniem stężonych i stałych elektrolitów w bateriach litowych. W tym przypadku również badania spektroskopowe musiały być skorelowane z badaniami strukturalnymi i termicznymi. Jak wykazano rodzaj i stabilność tworzonych hydratów zależała od warunków ich preparatyki. Co ciekawe, sól LiTDI krystalizuje z roztworów wodnych w temperaturze pokojowej tworząc trihydraty, przy czym kation jest skoordynowany z azotem pierścienia imidazolowego. Natomiast rekrytalizacja w wyższych temperaturach prowadzi do dimeru, w którym kationy litu są skoordynowane przez azoty nitrylowe. Obecność wody wpływa też na oddziaływania między solą a eterem zmieniając sferę koordynacyjną kationów. Cząsteczki wody zmieniają koordynację kationów litu, co prowadzi do dysocjacji pary jonowej, procesu bardzo istotnego w elektrolitach, które miałyby być stosowane praktycznie. Tę część badań uważam za ciekawą i oceniam bardzo pozytywnie.

Podsumowując, stwierdzam, że dr inż. Żukowska zrealizowała szeroko zakrojone i ciekawe badania dotyczące różnego rodzaju elektrolitów. Wyniki zaprezentowane w cyklu 14 publikacji **wnoszą istotny wkład w wyjaśnienie zjawisk związanych z asocjacją w układach wieloskładnikowych**. Aczkolwiek wnioski wynikające z badań spektroskopowych musiały być wsparte wynikami badań strukturalnych, termicznych i elektrochemicznych, wykonywanymi przez innych uczestników zespołu, to dominująca rola dr Żukowskiej w zakresie badań spektroskopowych nie budzi wątpliwości. Co więcej, wielu procesów nie udało się wyjaśnić bez starannej analizy wyników spektroskopowych. Nie mam wątpliwości, że dr inż. Żukowska jest w pełni ukształtowanym i dojrzałym badaczem, z powodzeniem realizującym cele naukowe w zespole wieloosobowym.

#### Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Działalność dydaktyczna dr Żukowskiej związana była z macierzystym Wydziałem. Prowadzi ćwiczenia laboratoryjne dotyczące wykorzystania technik spektroskopii oscylacyjnej dla studentów I i II stopnia studiów w ramach *Metod badania materiałów* oraz *Laboratorium technik spektroskopowych*. Prowadzi także zajęcia laboratoryjne z *Chemii Ogólnej i Nieorganicznej*. Opracowała i prowadzi wykład w ramach przedmiotu *Techniki Spektroskopowe* dla studentów II stopnia studiów. Była również promotorem 5 prac inżynierskich i 4 prac magisterskich.

Posługując się metodami spektroskopii oscylacyjnej dr Żukowska wykonała szereg ekspertyz i analiz bardzo odmiennych materiałów, począwszy od historycznych pigmentów badanych dla Muzeum Narodowego po wypełnienia dentystyczne badane dla Akademii Medycznej.

Stwierdzam, że dorobek dydaktyczny Kandydatki spełnia standardy stawiane w przewodach habilitacyjnych.

#### **Podsumowanie**

Stwierdzam, że dorobek naukowy i osiągnięcia habilitacyjne dr inż. Grażyny Zofii Żukowskiej spełniają wymagania ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm. Dz. U. z 2018 r., poz. 1789) i wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej o nadanie dr inż. Grażynie Zofii Żukowskiej stopnia naukowego doktora habilitowanego nauk chemicznych.

Irena Kulszczyńska - Bajer