

Recenzja

W postępowaniu habilitacyjnym dr inż. Grażyny Zofii Żukowskiej

Niniejszą recenzję i opinię sporządzono na wniosek Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów z dnia 5 września 2019 roku w związku z postępowaniem habilitacyjnym dr inż. Grażyny Zofii Żukowskiej, wszczętym w dniu 29 marca 2019 roku w dziedzinie **nauk chemicznych**, dyscyplinie **chemia**. Tytuł osiągnięcia naukowego: „**Od solwatów do roztworów. Wykorzystanie metod spektroskopowych do badań asocjacji jonowych w elektrolitach**”. Podstawą osiągnięcia jest cykl 14 powiązanych tematycznie artykułów naukowych, opublikowanych w czasopismach z bazy Journal Citation Reports (JCR).

Sylwetka naukowa Habilitantki. Pani Grażyna Z. Żukowska w roku 1993 uzyskała tytuł zawodowy magistra inżyniera na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Z wyjątkiem kilku miesięcy, całą swoją dalszą karierę zawodową związała z macierzystym Wydziałem i Uczelnią. Tam też od 1997 roku była doktorantką, co skutkowało w roku 2001 uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych, na podstawie rozprawy zatytułowanej *Nonaqueous proton conducting gel electrolytes*, wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Władysława Wieczorka. W międzyczasie, w roku 1999, odbyła krótkoterminowy staż doktorski w City University of New York, Hunter College. W latach 2001 – 2003 odbyła natomiast staż podoktorski na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Guelph (Ontario, Kanada). Od 2004 roku Habilitantka pracowała jako specjalista na Wydziale Chemicznym PW, początkowo w Zakładzie Ciała Stałego, a od 2010 roku jest zatrudniona jako adiunkt na tymże Wydziale, obecnie w Katedrze Chemii Nieorganicznej.

Działalność naukowa. Habilitantka wykorzystuje w swojej pracy badawczej głównie techniki spektroskopowe. Jej działalność już od pracy doktorskiej wiąże się z badaniami elektrolitów polimerowych. Dotyczyły one wówczas mechanizmu przewodnictwa niewodnych elektrolitów przewodzących protonowo i stały się podstawą dziewięciu artykułów z listy JRC. Równolegle Pani Grażyna Żukowska uczestniczyła w badaniach nad elektrolitami litowymi, w ramach tematyki prowadzonej od dłuższego czasu przez prof. W. Wieczorka w Zakładzie Chemii Ciała Stałego. Efektem tej pracy były trzy artykuły z listy JRC, bardzo wysoko cytowane. Podobną tematyką zajmowała się także w czasie długoterminowego stażu naukowego w Kanadzie. Pracowała tam nad określaniem struktury i oddziaływań w bezwodnych żelach przewodzących protonowo oraz w kompozytowych elektrolitach litowych z wykorzystaniem metod spektroskopowych (FTIR, Raman, NMR),

wiskozymetrycznych i analizy termicznej, a także nad mechanizmem przewodzenia (z wykorzystaniem badań elektrochemicznych i NMR). Wynikiem tych badań były trzy publikacje. W tym samym czasie Habilitantka współpracowała także z zespołem prof. Wieczorka w zakresie charakteryzowania oddziaływań w elektrolitach zawierających napęlniacz organiczny oraz określania wpływu obecności grup końcowych na mechanizm asocjacji w elektrolitach z matrycą polieterową (dwie publikacje). Po powrocie ze stażu dr inż. Grażyna Żukowska współpracowała z badaczami z różnych ośrodków, zarówno krajowych jak i zagranicznych. Powstałe prace dotyczą podstawowej tematyki związanej z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w elektrolitach, ale także wykorzystania metod spektroskopowych do badania materiałów węglowych, katalizatorów metaloorganicznych, a nawet dzieł sztuki. Według danych zawartych w autoreferacie, Habilitantka jest w sumie współautorką 96 publikacji z listy filadelfijskiej, w tym 15 przed uzyskaniem stopnia doktora. W 14 publikacjach jest autorem korespondencyjnym. Sumaryczny IF publikacji wynosi 290.824, w tym 28.659 przed uzyskaniem stopnia doktora (IF liczony na podstawie wartości aktualnej w roku publikacji), liczba cytowań bez autocytowań wynosi 1182, a indeks Hirscha 20 (na podstawie bazy WoS z dnia 16.10.2019). Ogólny dorobek publikacyjny pod względem ilościowym i jakościowym jest bardzo duży. Brakuje jednak pracy monoautorskiej.

Niezależnie od aktywności publikacyjnej, dr G. Żukowska była kierownikiem projektu badawczego NCN pt. „Badanie asocjacji jonowych w stałych elektrolitach polimerowych do baterii z anodą litową” oraz 5-krotnie była wykonawcą w innych projektach grantowych. Wygłosiła 4 referaty na międzynarodowych konferencjach naukowych oraz 2 referaty na konferencjach krajowych. Uczestniczyła w 45 konferencjach. Brała udział jako wykonawca w 4 konsorcjach i sieciach naukowych. 12-krotnie była autorem a 1-krotnie współautorem ekspertyz i opracowań na zamówienie. Jest także współautorem 4 zgłoszeń patentowych. 10-krotnie była recenzentem publikacji w czasopismach międzynarodowych: *Electrochimica Acta* (4-krotnie), *Materials Chemistry and Physics* (2-krotnie), *International Journal of Hydrogen Energy* (3-krotnie) oraz *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1-krotnie).

W podsumowaniu, nie można mieć wątpliwości, iż dr inż. Grażyna Żukowska jest uznanym w kraju i za granicą ekspertem, w szczególności z zakresie złożonych układów elektrolitów stosowanych we współczesnych bateriach oraz specjalistą w zakresie praktycznego wykorzystywania metod spektroskopowych (głównie FTIR oraz Ramana) przy ich charakteryzowaniu. Działalność naukowa Habilitantki została doceniona w postaci czterech zespołowych nagród Rektora Politechniki Warszawskiej I lub II stopnia oraz nagrodą indywidualną, Stypendium Fiata, za pracę doktorską.

Ocena osiągnięcia naukowego. Cykl 14 powiązanych tematycznie publikacji, przedstawionych przez dr inż. Grażynę Żukowską jako podstawa habilitacji, powstał w latach 2005 – 2018. Sumaryczny IF tych prac wynosi 58.599, na podstawie wartości IF aktualnych w roku publikacji, co daje średnią wartość 4.186 w przeliczeniu na jedną pozycję. Jest to bardzo dobry wynik tym bardziej, że byłby on jeszcze istotnie wyższy na bazie wartości IF z roku 2018 (odpowiednie wartości wynoszą odpowiednio 69.190 oraz 4.942). Sumaryczna liczba cytowań tych prac wynosi obecnie 172 (baza WoS z dnia 14.10.2019). Parametry bibliograficzne przedstawionego osiągnięcia naukowego są niewątpliwie bardzo wysokie.

Wszystkie prace są jednak współautorskie. Habilitanka jest w nich 5-krotnie autorem korespondencyjnym, w tym 1 raz jest pierwszym autorem. Swój udział w poszczególnych pracach szacuje następująco: 1 raz na 60%, 1 raz na 50%, 1 raz na 45%, 4-krotnie na 40%, 2-krotnie na 25% i 4-krotnie na 10%. Średnio, udział ten wynosi ok. 31%. Rola recenzenta w takich przypadkach jest bardzo trudna, ponieważ musi on ocenić indywidualny wkład kandydata do stopnia naukowego w zaproponowanym osiągnięciu naukowym.

Prace będące podstawą habilitacji liczą od 3 do 13 współautorów, średnio przypada 6 autorów na jeden artykuł. Deklarowany przez Habilitantkę wkład w poszczególne prace najczęściej zawiera frazy „współdział w opracowanie koncepcji artykułu, w wykonaniu i analizie badań spektroskopowych, polegał na współdziałaniu w interpretacji pozostałych wyników lub korelacji wyników badań widmowych z innymi wynikami oraz współdziałaniu w zredagowaniu artykułu”. Postaram się obecnie przybliżyć udział współautorów w przedstawionym przez Habilitantkę osiągnięciu naukowym. Prof. Władysław Wieczorek jest współautorem w 8 publikacjach. Swój udział określił jako „konsultacja treści artykułów, w tym głównie elektrochemicznych”. Był także inicjatorem badań nad elektrolitami zawierającymi sole sodowe oraz sole heterocykliczne. Prof. Janusz Zachara jest współautorem w 2 publikacjach. Swój udział określił jako polegający na dyskusji wyników strukturalnych i konsultacji manuskryptu. Nie umniejszając wkładu wszystkich współautorów, bliżej określe jeszcze udział pozostałych samodzielnych pracowników w dyskutowanych pracach. Polegał on głównie na: analizie wyników elektrochemicznych oraz współredakcji manuskryptu (dr hab. inż. Marek Marcinek), na koncepcji porównania elektrolitów (dr hab. inż. Maciej Siekierski), wykonaniu pomiarów dyfrakcyjnych stałych solwatów, analizie i opisie struktur krystalicznych (dr hab. inż. Maciej Dranka), na omówieniu dróg syntezy niektórych związków makrocyklicznych (dr hab. inż. Paweł Parzuchowski). Wkład pozostałych osób polegał na syntezie związków, wytworzeniu membran polimerowych, wykonaniu i analizie pomiarów elektrochemicznych, widm NMR, dyfrakcji rentgenowskiej, analizie termicznej, obliczeń teoretycznych oraz preparatyce próbek do badań spektroskopowych.

Na podstawie przedstawionego wyżej zestawienia wkładów współautorów do omawianego zestawu prac wynika dość jednoznacznie, że dr inż. Grażyna Żukowska była odpowiedzialna za wykonanie pomiarów spektroskopowych w podczerwieni i ramanowskich, analizę danych widmowych i ich powiązanie z pozostałymi wynikami. Sukces omawianych prac zależy oczywiście od wielu czynników, może przede wszystkim od wieloletniego doświadczenia szeroko pojętego zespołu badawczego (szkoły naukowej) obecnego na Wydziale Chemicznym PW w zakresie komponowania i charakteryzowania elektrolitów wykorzystywanych we współczesnych ogniach galwanicznych, dysponującego dopracowaną metodyką badawczą i procedurami postępowania. Jak zawsze, bardzo ważne jest także trafne wskazanie układu badawczego o przewidywanych właściwościach, w końcu realizacja odpowiednich badań, analiza wyników i wnioski. Jaki jest udział Habilitantki w tym końcowym sukcesie publikacyjnym, a nie tylko udział badawczy, trudno jest zważyć recenzentowi na podstawie posiadanych informacji. Dr inż. Grażyna Żukowska jawi się jako osoba kompetentna, z dużą wiedzą i doświadczeniem we wskazanym zakresie badawczym, a

także na tyle ważna w zespołach o fluktuującym składzie, że Jej udział twórczy spełnia w efekcie końcowym wymagania bardzo dobrych publikacji o charakterze użytkowym.

Przedstawione w zestawie prac wyniki badań spektroskopowych miały na celu wyjaśnienie zależności między sposobem tworzenia asocjatów w różnych rodzajach elektrolitów a ich właściwościami elektrochemicznymi, takimi jak przewodnictwo jonowe i liczby przenoszenia jonów. Badane elektrolity mają potencjalne zastosowanie komercyjne w bateriach, przez to uzyskane dla nich wyniki są bardzo ważne i oczekiwane. Stan jonów klasyfikowano w trzech kategoriach: jako „wolny jon” (przypadek pary jonowej rozdzielonej cząsteczką rozpuszczalnika), jako „para jonowa” oraz jako „agregat jonowy”. Na przykładzie prostych, dobrze scharakteryzowanych soli, takich jak LiClO_4 czy LiCF_3SO_3 , w elektrolitach niewodnych w obecności różnego rodzaju receptorów anionów Habilitantka pokazała [**H1**, **H3**, **H4**], że w układach tego typu niezbędne jest poznanie oddziaływań pomiędzy wszystkimi ich składnikami, ze szczególnym uwzględnieniem połączeń pomiędzy receptorem i rozpuszczalnikiem, konkurencyjnym względem oddziaływań receptor-anion. W przypadku elektrolitów stałych należało dodatkowo określić skład fazowy, ponieważ elektrolity te często zawierają kilka faz o różnym składzie. W serii publikacji **H1-H14** Habilitantka przedstawiła wypracowany przez siebie sposób analizy oddziaływań międzycząsteczkowych w układach o złożonym składzie fazowym. Zastosowanie mikroskopii ramanowskiej pozwoliło na rozróżnienie typów asocjatów dominujących w poszczególnych obszarach elektrolitu i na zidentyfikowanie faz, w których są one obecne. Pozwoliło również stwierdzić, które z tych faz zanikają, a które tworzą się przy zmianie temperatury układu, umożliwiając pełniejsze zrozumienie mechanizmu przewodnictwa w zależności od temperatury. Taką metodę Habilitantka zastosowała przy badaniu przemian fazowych asocjatów soli litowych i sodowych w przypadku elektrolitów polimerowych, a także w przypadku ciekłych stężonych elektrolitów (cieczy jonowych) z dodatkiem rozpuszczalnika. W pracach nad elektrolitami zawierającymi sole Hückla (z pięcioczłonowymi anionami heterocyklicznymi), Habilitantka zastosowała rozwinięcie metody polegającej na badaniach rentgenostrukturalnych solwatów tych soli o wyniki analiz spektroskopowych oraz analizy termicznej [**H8-H14**]. Wyodrębnione układy pasm widm oscylacyjnych tych solwatów z rozpuszczalnikami niewodnymi oraz hydratów, które były charakterystyczne dla określonych typów koordynacyjnych anionów, zostały następnie wykorzystane do analizy asocjacji jonowych zachodzących w układach ciekłych i polimerowych. Takie postępowanie umożliwiło określenie sposobu koordynacji zarówno w fazie krystalicznej jak i amorficznej, a także wytłumaczenie mechanizmu przewodnictwa w elektrolitach polimerowych zawierających sole z anionami heterocyklicznymi [**H8-H14**]. Pozwoliło również na wyjaśnienie działania jednej z badanych soli, jako dodatku pochłaniającego wilgoć [**H13**].

W podsumowaniu mojej uproszczonej charakterystyki badań zawartych w osiągnięciu naukowym muszę stwierdzić, że metodyka zastosowana przez Habilitantkę celem scharakteryzowania asocjacji jonowych (zarysowana już w tytule osiągnięcia), polegająca na konfrontacji wyników badań strukturalnych i spektroskopowych w fazach stałych solwatów i w układach elektrolitów skomponowanych pod kątem zastosowania w bateriach, jest bardzo dobrą koncepcją, skutecznie prowadzącą do zamierzonego celu badawczego. Dodatkowo,

zastosowanie mikroskopii ramanowskiej w przypadku elektrolitów stałych o złożonym składzie fazowym pozwoliło Kandydatce na rozróżnienie typów asocjatorów dominujących w poszczególnych obszarach elektrolitu i umożliwiło identyfikację fazy w których te asocjaty występują. Doceniając także liczne szczegółowe osiągnięcia Kandydatki uzyskane w ramach wskazanego osiągnięcia naukowego muszę jednak zaznaczyć, że brakuje mi monoatorskiego artykułu Habilitantki systematyzującego wiedzę na temat asocjacji jonowej w zbadanych układach, pogłębionej analizy i dyskusji aspektów molekularnych występujących oddziaływań, a także próby postawienia hipotez do dalszej weryfikacji eksperymentalnej.

Przyszłe cele badawcze. Dr G. Żukowska ma także sprecyzowane przyszłe cele badawcze. Mają one prowadzić do określenia sposobu asocjacji w przypadku soli o anionach posiadających wiele grup funkcyjnych tego samego typu. W przypadku takich układów Habilitantka oprócz metod spektroskopii oscylacyjnej zamierza wykorzystać obliczenia teoretyczne. Planuje także poznać właściwości niektórych krystalicznych elektrolitów będących adduktami tlenku etylenu i soli litowych oraz nowych soli bezfluorowych. Niezależnie, chce także zająć się badaniami procesu degradacji elektrolitów litowych i sodowych dotowanych solami o anionach heterocyklicznych, pod wpływem takich czynników jak temperatura i wilgoć.

Ocena udziału Habilitantki w działalności dydaktycznej, popularyzowania nauki oraz w zakresie sprawowania opieki naukowej. Dr inż. Grażyna Żukowska prowadzi zajęcia dydaktyczne od roku 2002. Lista tych zajęć jest bardzo bogata, od ćwiczeń laboratoryjnych (prowadzonych również w języku angielskim) w ramach różnych przedmiotów na studiach I i II stopnia, takich jak: „Metody badania materiałów”, „Nowoczesne techniki kontroli analitycznej”, „Techniki spektroskopowe”, „Chemia Ogólna i Nieorganiczna” oraz „Laboratorium syntezy, charakteryzacji i przetwórstwa materiałów funkcjonalnych”, po wykłady poświęcone spektroskopii oscylacyjnej w ramach przedmiotu „Techniki spektroskopowe”. W ramach działalności popularyzatorskiej prowadziła w latach 2008 - 2010 zajęcia dla Uniwersytetu Dzieci oraz Szkoły Młodego Chemika. W zakresie sprawowania opieki naukowej nad studentami Habilitantka ma także znaczące osiągnięcia. Była promotorem 5 prac inżynierskich oraz 4 prac magisterskich. Tematyka tych prac często dotyczyła zagadnień związanych z układami elektrolitów, badanych metodami spektroskopii oscylacyjnej.

W podsumowaniu. Dr inż. Grażyna Żukowska ma bardzo bogaty dorobek naukowy, przekraczający zwyczajowe oczekiwania dotyczące kandydatów do stopnia naukowego doktora habilitowanego. Jest osobą rozpoznawalną w kraju i na świecie jako specjalista w zakresie badań układów elektrolitów mogących mieć zastosowanie we współczesnych bateriach. Moja ocena wskazanego osiągnięcia naukowego, dorobku dydaktycznego, działalności w zakresie opieki naukowej i popularyzowania nauki jest pozytywna i spełnia wymogi ustawowe do nadania dr inż. Grażynie Zofii Żukowskiej stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie chemii. Wnoszę zatem o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Janusz Stangret

