

Dr hab. Krzysztof Kruczała, prof. uczelni
Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Kraków, 20.09.2023



UNIwersYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Recenzja dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego oraz osiągnięcia naukowego dr Emilii Grądzkiej pt.

Materiały elektroaktywne zawierające koordynacyjne polimery fulerenowe oraz poliazulen: struktura, właściwości i możliwości zastosowania w układach magazynujących energię elektryczną

w związku z toczącym się postępowaniem w sprawie nadania stopienia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie chemia

Wydział Chemii

Sylwetka kandydatki

Dr Emilia Grądzka uzyskała tytuł zawodowy magistra chemii w roku 2005, oraz stopień doktora w 2010 r. na Wydziale Biologiczno-Chemicznym Uniwersytetu w Białymstoku. Praca doktorska zatytułowana *Badanie elektrochemicznych właściwości polimerów fulerenu C₆₀ z kompleksami metali przejściowych o potencjalnych możliwościach zastosowania w elektrotechnologii* została wykonana pod kierunkiem prof. dra hab. Krzysztofa Winklera. Doktor Grądzka jest zatrudniona na Uniwersytecie w Białymstoku od roku 2005, najpierw w Instytucie Chemii Wydziału Biologiczno-chemicznego na stanowisku asystenta, a od 1 października 2019 r. na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii. W latach 2013-14 odbyła staż podoktorski (PostDoc) na Uniwersytecie w Padwie w zespole Prof. Gian Andrea Rizzi. Habilitantka odbyła również kilka krótkoterminowych staży w jednostkach krajowych. Na podstawie opublikowanych prac oraz zawartego w autoreferacie opisu aktywności naukowej Kandydatki do stopnia doktora habilitowanego można stwierdzić, że jej zainteresowania związane są głównie z przewodzącymi materiałami polimerowymi zawierającymi w swej strukturze fulerenowe polimery koordynacyjne (w których jednostki C₆₀ połączone są ze sobą za pośrednictwem atomów metali przejściowych) oraz poliazulen. Wspomnianej problematyce dr Grądzka jest wierna do chwili obecnej i, sądząc po przedstawionych planach, ma zamiar rozwijać to zagadnienie również w najbliższych latach, poprzez rozszerzenie wachlarza badanych materiałów o polimery koranulenu oraz zastosowanie platyny. Ponadto planuje zbadać możliwość zastosowania polimerów fulerenowych domieszkowanych nanocząstkami platyny lub palladu jako układów magazynujących wodór.

W mojej opinii, przebieg dotychczasowej kariery naukowej i zawodowej dr Grądzkiej jest prawidłowy, a zgromadzony dorobek naukowy uzasadnia wystąpienie z wnioskiem (z dnia 4.05.2023) o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Osiągnięcie habilitacyjne

Osiągnięcie naukowe, które dr Grądzka określa jako *Materiały elektroaktywne zawierające koordynacyjne polimery fulerenowe oraz poliazulen: struktura, właściwości i możliwości zastosowania w układach magazynujących energię elektryczną* bazuje na dwóch filarach: układach zawierających polimer C₆₀Pd oraz zawierających poliazulen, i jest udokumentowane cyklem dwunastu prac opublikowanych w czasopiśmie o międzynarodowej cyrkulacji (4 artykuły w *Electrochim. Acta*, 2 artykuły w *J. Solid State Sci. Technol* i po jednej pracy w *J. Phys. Chem.*, *J. Solid. State Electrochem.*, *Mat. Sci. Eng. B*, *Synth. Met.*, *J. Electrochem. Soc.*, *Adv. Energy Mater.*). W 9 z tych publikacji dr Grądzka jest pierwszym autorem, w 3 jedynym autorem korespondencyjnym, a w 2 następnych jednym z dwóch autorów korespondencyjnych. W tym miejscu przedstawię kilka zastrzeżeń do przedstawionego wykazu osiągnięć naukowych. We wspomnianych dwóch publikacjach (**H8** i **H12**) nie ma wskazanego drugiego autora korespondencyjnego, którym jest prof. dra hab. Krzysztof Winkler. Ponadto w pracy **H8** Habilitantka napisała, że Jej wkład własny polegał na *wykonaniu syntezy mezoporowatego węgla, (...), wykonaniu części pomiarów elektrochemicznych*, a jednocześnie współautorka Izabela Cimoch napisała *mój udział polegał na syntezie węgla mezoporowatego, (...), wykonaniu większości pomiarów elektrochemicznych*. W przypadku pomiarów elektrochemicznych oświadczenia są spójne, czego nie można powiedzieć o wykonaniu syntezy mezoporowatego węgla. Również włączenie do cyklu habilitacyjnego pracy opublikowanej przed uzyskaniem stopnia doktora (**H9**), budzi pewne wątpliwości, pomimo że tematyka ta, nie była przedmiotem jej pracy doktorskiej. Tym niemniej uważam, że od strony formalnej, czyli liczby publikacji (12), wartości IF (71,289), liczby cytowań (164) oraz wkładu własnego Habilitantki, dorobek publikacyjny stanowiący podstawę osiągnięcia naukowego jest wystarczający do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego.

Niewątpliwie należy podkreślić dominujący udział w napisaniu pracy przeglądowej (**H1**) opublikowanej w 2020 roku w renomowanym czasopiśmie *Advanced Energy Materials*, co wiązało się z koniecznością wykonania przeglądu literatury i właściwego jej doboru, pomimo że część artykułu dotycząca koordynacyjnych polimerów fulerenowych, jest w dużej mierze oparta na wynikach badań, których Habilitantka jest współautorem. Napisanie większości rozdziałów oraz przygotowanie odpowiedzi na recenzje świadczy o dojrzałości naukowej dr Grądzkiej. Tematyka artykułów **H2-H4** dotyczy charakterystyki polimeru, w którym jednostki C₆₀ połączone są ze sobą za pośrednictwem atomów palladu. Opisane zostały badania zależności przewodnictwa badanych układów od stopnia redukcji łańcucha polimerowego i rodzaju kationu domieszkującego. Analizowano wpływ metody syntezy (polimeryzacja elektrochemiczna oraz chemiczna) oraz kształtu i wielkości otrzymanych nanocząstek na właściwości oraz strukturę powierzchni polimeru C₆₀Pd. Wykazano, że mogą być one kontrolowane warunkami prowadzonej syntezy, takimi jak stosunek stężeń prekursorów polimeryzacji oraz czas syntezy. W pracach **H5-H6** oraz **H8** skupiono się na otrzymaniu kompozytów polimerów fulerenowych z wybranymi materiałami węglowymi, takimi jak jednościenne i wielościenne nanorurki węglowe, nanocebulki węglowe oraz węgiel mezoporowaty, który otrzymano stosując nanoreplikację strukturalną

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

z wykorzystaniem sferycznej krzemionki jako matrycy. W tym ostatnim przypadku otrzymano układ trójskładnikowy węgiel mezoporowaty-polimer C₆₀Pd-nanocząstki palladu. Kompozyt polimeru fulerenowego i węgla mezoporowatego wykazywał trzykrotnie wyższą wartość pojemności od materiału polimerowego. W pracy **H7** opisano metodę syntezy hybrydowego materiału z udziałem płaszczyzn grafenowych wbudowanych w strukturę sieci polimerowej. Otrzymano interesującą strukturę makromolekularną poprzez wiązanie dwuwymiarowych płaszczyzn grafenowych za pomocą polimerowych mostków -Pd-C60-Pd-.

W kolejnych pracach przedstawiona została synteza poliazulenu, jego właściwości elektrochemiczne i pojemnościowe oraz trwałość termiczna i elektrochemiczna (**H9**, **H10**). Co prawda praca **H9** została opublikowana przed otrzymaniem przez Habilitantkę stopnia doktora, ale fakt, że była to Jej pierwsza praca dotycząca poliazulenu uzasadnia takie rozwiązanie. Ponadto synteza tego polimeru w warunkach polimeryzacji chemicznej oraz badanie jego właściwości jest Jej autorską tematyką, co wyraźnie podkreśla w autoreferacie. Problematyka dwóch ostatnich artykułów (**H11**, **H12**) dotyczy metod otrzymywania i badania właściwości kompozytów poliazulenu z nanorurkami węglowymi (jedno- i wielościennymi) lub tlenkiem grafenu. Studiowano również materiały w których zastosowano utlenione nanorurki węglowe pełniące rolę utleniacza oraz komponentu materiału kompozytowego. Wynikiem tego działania, było uzyskanie produktu wykazującego wartość pojemności właściwej około pięciokrotnie wyższej od tej dla czystego polimeru.

Generalnie, wszystkie otrzymane i zbadane przez Habilitantkę kompozyty, charakteryzowały się podwyższoną trwałością termiczną i elektrochemiczną, wysoką pojemnością elektrochemiczną oraz łatwością syntezy.

Na podstawie publikacji oraz podsumowania przedstawionego w autoreferacie, do najważniejszych osiągnięć naukowych Habilitantki zaliczam:

1. Zbadanie zmian przewodnictwa polimeru fulerenowego towarzyszących procesowi jego redukcji oraz domieszkowania przeciwjonami elektrolitu podstawowego; wyznaczenie wartości współczynników dyfuzji elektronów w obecności różnych elektrolitów podstawowych.
2. Wykonanie chemicznej syntezy polimeru C₆₀Pd oraz porównanie właściwości takiego materiału z polimerem otrzymanym na drodze elektrochemicznej.
3. Otrzymanie kompozytu polimeru fulerenowego z węglem mezoporowatym oraz zbadanie jego właściwości elektrochemicznych.
4. Optymalizację warunków chemicznej syntezy poliazulenu, zbadanie właściwości pojemnościowych tego polimeru oraz otrzymanie materiałów kompozytowych z wybranymi nanostrukturami węglowymi.

Podsumowując, zaprezentowany przez dr Emilię Grądzką cykl 11 prac oryginalnych i jednego artykułu przeglądowego stanowi, w mojej ocenie, zbiór ciekawych artykułów dokumentujących zgłaszane we wniosku osiągnięcia naukowe. Pomimo, że autoreferat nie jest zasadniczo przedmiotem szczegółowej oceny, chciałbym zwrócić uwagę Kandydatki na występujące w nim pewne niedociągnięcia. Przykładowo, użycie sformułowania *właściwości przewodnika typu p i typu n*, jest niewłaściwe, gdyż możemy

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



ewentualnie mówić o przewodnictwie typu p lub n. Nazwanie klatek fulerenowych *klatratami*, też nie jest poprawne. Zgodnie z IUPAC Gold Book¹ klatraty to *Inclusion compounds in which the guest molecule is in a cage formed by the host molecule or by a lattice of host molecules*, podczas gdy w opisywanych układach nie było żadnej informacji o zaokludowanych cząsteczkach wewnątrz klatek fulerenowych. Chciałbym podkreślić, że w publikacjach stanowiących cykl habilitacyjny nie znalazłem wspomnianych powyżej określeń: używana była właściwa nazwa *fullerene cages*, a w żadnej z publikacji nie pojawiło się słowo *clathrates*. Ponadto w mam uwagi do staranności przygotowania autoreferatu. Przykładowo na rysunkach jako separator dziesiętny stosowane są kropki zamiast przecinków. Stosunkowo często pojawiają się błędy stylistyczne polegające na powtarzaniu tej samej treści lub słowa w obrębie jednego zdania (np. *Mechanizm elektrochemicznego tworzenia polimeru o strukturze przedstawionej wcześniej (1) przedstawia poniższy Schemat 2* czy *Ładunek redukcji warstwy polimerowej maleje wraz ze wzrostem rozmiaru kationu domieszkującego warstwę*). Stosowanie słowa *tworzenie* (np. *tworzenie materiałów kompozytowych*) zamiast otrzymywanie lub powstawanie (materiałów kompozytowych) wydaje się wynikać z bezpośredniego tłumaczenia z języka angielskiego (*formation of composites*). Oprócz tego sformułowanie *Rys.5 przedstawia zachowanie elektrochemiczne (...)* jest niefortunne. Dużo lepszy opis Habilitantka zaprezentowała na stronie 17: *Przykładowe krzywe chronowoltamperometryczne obrazujące zachowanie polimeru (...) przedstawiono na Rys.6*. Dodam, że po skrócie Rys., a przed numerem oczekiwałbym zastosowania spacji np. Rys. 6.

Zdaję sobie sprawę, że uniknięcie wszystkich błędów językowych czy pewnych nieścisłości jest praktycznie niemożliwe, jednak pracownik naukowy powinien starać się ich wystrzegać opisując wyniki swoich badań.

Dorobek naukowy

Przechodząc do krótkiej oceny całkowitego dorobku naukowego, skupię się najpierw na ocenie scjentometrycznej opartej na informacjach podanych przez Habilitantkę w przedstawionych do oceny dokumentach oraz na podstawie bazy SCOPUS. Dr Emilia Grądzka jest współautorem 30 publikacji, w tym 28 z tak zwanej listy filadelfijskiej o łącznym współczynniku oddziaływania (IF) wynoszącym 130,357 (wg. danych z roku wydania), które na dzień pisania recenzji były cytowane 433 razy, co świadczy o aktualności podejmowanej tematyki, oraz że są one dostrzegane w środowisku naukowym. Indeks Hirscha wynoszący 14 jest również dobry dla kandydata do stopnia naukowego doktora habilitowanego nauk chemicznych. Habilitantka podaje też, że jest współautorką monografii i 3 rozdziałów w monografiach naukowych. W mojej ocenie, potraktowanie 22 stronicowego rozdziału *Podstawowe metody poznania naukowego w książce Metody badań naukowych z przykładami ich zastosowania* pod red. Bazylia Poskrobko, wydanej przez Fundację Ekonomistów Środowiska i Zasobów Naturalnych, jako monografii naukowej jest błędem. Natomiast wykazane rozdziały w monografiach

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

¹ IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

naukowych, a zwłaszcza *Electron transfer and charge storage in thin films of nanoparticles* w książce wydanej przez renomowane wydawnictwo Springer International Publishing, stanowią istotny wkład do rozwoju literatury naukowej. Według punktu 7 dokumentu *Wykaz osiągnięć naukowych* wyniki swoich badań Habilitantka prezentowała na 7 konferencjach, w tym jeden wykład był wykładem na zaproszenie. Jednak wystąpienie pod numerem 31 w *University of Padova* (2014), nie wydaje się wykładem na konferencji i nie powinno być wyszczególnione w tym miejscu. Ponadto dr Grądzka była współautorem 24 wystąpień konferencyjnych, prezentowanych przez współautorów. Habilitantka była kierownikiem projektu *Miniatura Polimery tworzone z udziałem fulerenów oraz metali przejściowych jako sorbenty wodoru* (Narodowe Centrum Nauki) oraz 2 projektów dla młodych naukowców finansowanych z dotacji celowej Uniwersytetu w Białymstoku. Przed uzyskaniem stopnia doktora była wykonawcą w 3 projektach, a po doktoracie w 3 projektach NCN oraz w *CathCat project*, który jest realizowany w ramach *Seventh Framework Programme of the European Union*. Za swoją działalność naukową uzyskała nagrody Rektora Uniwersytetu w Białymstoku w latach 2007, 2009 i 2010. Biorąc pod uwagę staż pracy, z uwzględnieniem przerw w karierze naukowej wymienionych w autoreferacie, należy stwierdzić, że jest to dorobek wystarczający w kontekście oczekiwań wobec osoby ubiegającej się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Osiągnięcia dydaktyczne, organizacyjne i popularyzujące naukę

Działalność dydaktyczna dr Grądzkiej obejmuje szerokie i urozmaicone spektrum zajęć. Przygotowała i prowadziła zajęcia laboratoryjne, konwersatoryjne i seminaryjne dla kierunków Chemia i Ochrona środowiska oraz doktorantów. Na szczególne podkreślenie zasługuje opracowanie i prowadzenie wykładów w ramach kursów Chemia fulerenów, Polimery przewodzące, Chemia fulerenów i nanostruktur węglowych, których Habilitantka była koordynatorem. Ponadto prowadziła zajęcia w języku angielskim dla studentów programu Erasmus+. Jest również promotorem pomocniczym w otwartym przewodzie doktorskim, sprawowała opiekę nad kilkudziesięcioma pracami magisterskimi i licencjackimi. Na podstawie danych zawartych w autoreferacie zaangażowanie dr Grądzkiej w dydaktykę akademicką należy ocenić bardzo dobrze.

Działalność organizacyjna Habilitantki wskazuje na duże zaangażowanie w życie macierzystego Wydziału. Jest Ona koordynatorem programu Erasmus+, była członkiem Zespołu ds. Promocji Instytutu Chemii Uniwersytetu w Białymstoku, Rady Instytutu i Wydziału, sekretarzem Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej oraz była członkiem Komitetu Naukowego i współorganizatorem Sekcji Chemia Materiałów, podczas 55 Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. Za swoją działalność naukową i organizacyjną uzyskała nagrody Rektora Uniwersytetu w Białymstoku w latach 2010 i 2012. Wykonała kilka recenzji dla renomowanych czasopism międzynarodowych, a roku 2017 otrzymała *Certificate of Outstanding Contribution in Reviewing*, czasopisma *Electrochimica Acta*.

W ramach działalności popularyzującej naukę Habilitantka przygotowywała pokazy chemiczne na cyklicznej imprezie *Podlaski Festiwal Nauki i Sztuki*, dla Uniwersytetu Dziecięcego i podczas obchodów

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Międzynarodowego Roku Chemii. Brała udział w organizacji *Marcowych spotkań z nauką* oraz przygotowała i prowadziła zajęcia warsztatowe dla studentów międzynarodowej szkoły *Nanocomposites – properties and characterization*. Podsumowując, działalność dydaktyczną, organizacyjną i popularyzatorską oceniam bardzo wysoko.

Podsumowanie

Pomimo opisanych powyżej zastrzeżeń, związanych głównie z przygotowaniem autoreferatu i wykazu osiągnięć naukowych, stwierdzam że wyniki badań opisanych w dwunastu pracach stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej wnoszą elementy nowości do literatury przedmiotu. Ponadto, zwłaszcza w ostatnich latach, kandydatka wykazała się samodzielnością w planowaniu i realizacji prac badawczych oraz umiejętnością współpracy z naukowcami z ośrodków krajowych jak i zagranicznych.

Biorąc pod uwagę całokształt działalności naukowej, dydaktycznej i organizacyjnej Habilitantki, a zwłaszcza dobry poziom publikacji wybranych do cyklu będącego podstawą przewodu habilitacyjnego oraz pozytywną ocenę autoreferatu stwierdzam, że zostały wypełniane wymagania określone w art. 219 ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 (Dz. U. z 2021 r., poz. 478 z późniejszymi zmianami) stawiane kandydatom do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie dr Emilii Grądzkiej do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl