

Prof. dr hab. Roman Świetlik
Instytut Fizyki Molekularnej PAN
Poznań

Recenzja rozprawy habilitacyjnej
„Projektowanie i charakterystyka nowych elektrolitów stałych przewodzących
protonowo”
oraz dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego
dr inż. Katarzyny Pogorzelec-Glaser

Dr inż. Katarzyna Pogorzelec-Glaser ukończyła studia wyższe na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, w specjalności „Fizyka Materiałów i Nanotechnologie”, i w roku 2000 uzyskała dyplom magistra inżyniera. Następnie podjęła studia doktoranckie w Zakładzie Polimerów Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. W roku 2005 otrzymała stopień dra inż. technologii chemicznej na podstawie rozprawy pt. „Analiza struktury krystalicznej i molekularnej soli imidazoliowych kwasów dikarboksylowych”, której promotorem był prof. dr hab. Józef Garbarczyk. Dodatkowo Kandydatka poszerzała swoje wykształcenie na Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, gdzie odbyła studia podyplomowe z zakresu logistyki (dyplom w roku 2005) oraz z zakresu zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy (dyplom w roku 2011).

W latach 2004-2006 dr inż. Katarzyna Pogorzelec-Glaser była zatrudniona na stanowisku asystenta w Państwowej Wyższej Szkole Zawodowej w Gnieźnie, a od roku 2006 do dnia dzisiejszego pracuje w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN na stanowisku starszego specjalisty ds. chemii.

Ocena publikacji stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej

Tematem prac dr inż. Katarzyny Pogorzelec-Glaser są przewodniki protonowe, które potencjalnie mogłyby zastąpić membrany polimerowe w ogniwach paliwowych. W swoich poszukiwaniach skupiła się głównie na solach utworzonych przez amfoteryczne związki heterocykliczne z atomami azotu (takie jak: imidazol, 2-metyloimidazol, pirazol, triazol, benzimidazol) oraz różne kwasy dikarboksylowe o zwiększającej się długości łańcucha węglowego (wzrost liczby grup metylenowych CH₂). Obecność obu rodzajów molekuł sprzyja tworzeniu się dynamicznej struktury wiązań wodorowych w kryształach, tak istotnej dla przewodnictwa protonowego. Dzięki atomom azotu molekuly heterocykliczne są podatne na tworzenie wiązań wodorowych, a z drugiej strony kwasy dikarboksylowe w kryształach łatwo tworzą silne, kierunkowe wiązania wodorowe. Takie własności molekuł są pożądane z punktu widzenia „inżynierii materiałowej”. Ponadto Habilitantka pracuje nad kompozytami polimerowymi przewodzącymi protonowo, uzyskanymi w wyniku domieszkowania polimeru przez molekuly heterocykliczne. Istotnym celem jest poszukiwanie bezwodnych materiałów, które mogłyby być zastosowane jako stałe elektrolity w ogniwach paliwowych. W przypadku soli utworzonych przez molekuly heterocykliczne z atomami azotu obecność wody nie jest warunkiem wystąpienia przewodnictwa protonowego. Uważam, że jest to ciekawy i obiecujący kierunek badań, o potencjalnie dużym znaczeniu praktycznym.

Na rozprawę habilitacyjną dr inż. Katarzyny Pogorzelec-Glaser składa się 10 wybranych artykułów opublikowanych w cenionych czasopismach międzynarodowych w latach 2007-2017. Wszystkie prace są spójne tematycznie, poświęcone nowym przewodnikom protonowym. W czterech artykułach Habilitantka jest pierwszym autorem, w pięciu drugim, a w jednym trzecim autorem; w żadnym z artykułów nie jest autorem korespondencyjnym. Sumaryczny współczynnik wpływu (*impact factor*) wszystkich publikacji wynosi 32,3. Dla każdej pracy Habilitantka sporządziła dokładny opis, pokazujący jej wkład, oraz oceniła procentowo swój udział, który waha się od 40 % (6 prac) do 70 %. Wszyscy współautorzy złożyli odpowiednie oświadczenia, w których określili swój wkład w powstanie pracy.

Wszystkie publikacje wchodzące w skład habilitacji powstały dzięki temu, że dr inż. K. Pogorzelec-Glaser przygotowała wysokiej jakości próbki do badań oraz wyznaczyła ich strukturę krystaliczną. Najpierw przeprowadzała syntezę związków, potem opracowywała warunki krystalizacji i hodowała kryształy, a następnie za pomocą metod dyfrakcji rentgenowskiej wykonywała badania ich struktury. W następnym kroku, na podstawie danych strukturalnych identyfikowała wiązania wodorowe w kryształach (głównie typu O-H...O oraz N-H...O) i poddawała je szczegółowej analizie, określając hipotetyczne ścieżki migracji protonów. Dla większości badanych związków Habilitantka wykonała również badania ciepła właściwego metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), co pozwalało wykryć przemiany fazowe. Pozostałe badania otrzymanych przewodników protonowych (za pomocą spektroskopii impedancyjnej, spektroskopii w podczerwieni (IR) i Ramana, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i innych metod) zostały przeprowadzone przez współpracowników. Według oświadczeń Habilitantka brała udział w planowaniu pomiarów i w dyskusji wyników. W przypadku nowych przewodników protonowych najważniejsze są pomiary ich własności elektrycznych. Ze względu na małe wymiary monokryształów wszystkie pomiary impedancyjne w funkcji częstotliwości i temperatury zostały wykonane na próbkach proszkowych. Następnie, stosując standardową, powszechnie używaną metodę dla próbek proszkowych, oddzielany był udział ziaren w przewodnictwie protonowym od udziału pochodzącego od kontaktów między ziarnami. Ostatnim etapem było wyznaczenie przewodnictwa stałoprądowego w funkcji temperatury i określenie energii aktywacji na podstawie wykresów Arrheniusa.

W pracy **1H** opisana została synteza i wyniki badań nowego przewodnika protonowego (IMD)₂SeO₄·2H₂O (gdzie IMD = imidazol). Inspiracją do syntezy były wcześniejsze doniesienia o ciekawych własnościach soli utworzonej przez IMD i kwas siarkowy. Zastosowanie kwasu selenowego, który jest silniejszym kwasem niż kwas siarkowy (przez co łatwiej ulega jonizacji i tym samym łatwiej tworzy wiązania wodorowe) dało w rezultacie nowy materiał o wysokim przewodnictwie protonowym około 0,1 S/m w T= 333 K. Niestety okazało się, że za wysoką wartość przewodnictwa odpowiedzialne są molekuly krystalicznej wody. Badania widm ¹³C MAS NMR pokazały, że molekula IMD podlega szybkim reorientacjom, co sugeruje model Grotthussa przewodnictwa protonowego. Podkreślić należy, że jest to pierwszy przewodnik protonowy utworzony przez imidazol i aniony SeO₄²⁻.

Następne prace **2H-8H** dotyczą przewodników protonowych utworzonych przez molekuly heterocykliczne, zawierające atomy azotu i kwasy dikarboksylowe o systematycznie zwiększającej się długości łańcucha węglowego.

Praca **2H** prezentuje wyniki badań strukturalnych, elektrycznych i optycznych odkrytego wcześniej (w roku 2012) przewodnika protonowego utworzonego przez pirazol i kwas szczawiowy. Bardzo ciekawym, obserwowanym po raz pierwszy zjawiskiem jest przejście typu porządek-nieporządek, które pociąga za sobą zwiększenie energii aktywacji przewodnictwa (od 1,14 eV poniżej 384 K do 2,31 eV powyżej 384 K), silny wzrost wartości przewodnictwa o kilka rzędów wielkości i pojawienie się transportu protonów między warstwami (tworzenie się nowych ścieżki transportu protonów). Na uwagę zasługuje wnikliwa analiza możliwości przeskoków protonu w kryształach oraz analiza energii aktywacji przewodnictwa.

Praca **3H** poświęcona jest malonianowi diimidazoliowemu (Im-MAL), który wśród soli utworzonych przez Im z kwasami dikarboksylowymi jest wyjątkowy w tym sensie, że molekuly Im wykazują nieporządek w szerokim zakresie temperatur, od temperatury pokojowej do temperatury topnienia $T = 395$ K. Kryształ był już wcześniej opisany i badany, w tym również przez Habilitantkę. Celem pracy było dokładniejsze poznanie własności elektrycznych materiału. Pomiarzy przewodnictwa protonowego w funkcji częstotliwości i temperatury pokazały, że w $T = 318$ K zachodzi zmiana energii aktywacji przewodnictwa, która może wskazywać na zwiększoną rolę nieporządku w dyfuzji protonów powyżej 318 K. Żeby się o tym przekonać, Habilitantka podjęła badania struktury kryształu również w temperaturze 340 K. Z porównania struktur w $T = 280$ i 340 K wynika, że w kryształach zachodzą anizotropowe przesunięcia termiczne, które mogą odpowiadać za zmniejszenie energii aktywacji powyżej 318 K. Uważam, że jest to ciekawy wniosek, wiążący zmiany przewodnictwa protonowego ze zmianami strukturalnymi. Na zakończenie wspomniano o badaniach struktury związku w kilku innych temperaturach, które miały być wkrótce opublikowane, a które się chyba nie ukazały.

W pracy **4H** podjęte zostały badania struktury i przewodnictwa protonowego bursztynianu imidazoliowego. Najpierw powtórzone zostały wcześniejsze badania struktury związku w temperaturze pokojowej (wykonane w roku 2001 przez J. C. MacDonalda), a następnie przeprowadzono pomiary struktury w $T = 330$ K i szczegółowo przeanalizowano modyfikacje strukturalne, w tym zmiany długości wiązań wodorowych. Na uwagę zasługują obliczenia funkcji gęstości prawdopodobieństw, które pozwoliły określić wysokość barier energetycznych w ścieżkach przewodnictwa protonów. Z obliczeń wynika, że w 330 K bariery ulegają znacznemu obniżeniu, co znajduje odzwierciedlenie w niższej wartości energii aktywacji stałoprądowego przewodnictwa protonowego. Niewątpliwie jest to ciekawa praca, pokazująca wpływ zmian strukturalnych na przewodnictwo protonowe.

W pracy **5H** wyniki badań rentgenowskich struktury soli bursztynianu triazoliowego zostały porównane z wynikami teoretycznymi uzyskanymi przy pomocy pół-empirycznych obliczeń orbitali molekularnych w przybliżeniu PM3. Ciekawe jest odkrycie, że molekuly w kryształach tworzą pofalowane warstwy i że taka falowa struktura wynika również z obliczeń orbitali molekularnych. Zasugerowano, że specyficzna struktura jest konsekwencją współzawodnictwa między wiązaniami wodorowymi wewnątrz warstw typu $O-H \cdots O$ i $N-H \cdots O$, a słabszymi wiązaniami typu $N-H \cdots \pi$ między sąsiednimi warstwami. Szczegółowe badania widm oscylacyjnych (IR, Raman) prowadzą do wniosku, że wiązania wodorowe mogą być silniejsze, niż to wynika z badań rentgenowskich.

Praca **6H** prezentuje trzy nowe przewodniki protonowe utworzone przez dimetyloimidazol z kwasami dikarboksylowymi o zwiększającej się długości łańcucha. Zbadane zostały struktury kryształów, ich własności termiczne oraz przewodnictwo elektryczne w funkcji

temperatury. Praca pokazuje jak zmieniają się własności kryształu, gdy rośnie długość łańcucha alifatycznego kwasu dikarboksylowego.

Praca **7H** opisuje dwie nowe sole utworzone przez benzimidazol z kwasami dikarboksylowymi o różnej długości łańcucha, tzn. glutarynian benzimidazoliowy (BIm-GLU) oraz pimelinian benzimidazoliowy (BIm-PIM). Ciekawe jest odkrycie, że w soli Bim-GLU wiązania wodorowe występują tylko wewnątrz warstw molekularnych, natomiast w soli BIm-PIM tworzą sieć trójwymiarową. Niestety, w obu przypadkach wartości przewodnictwa protonowego są stosunkowo małe.

Praca **8H** przedstawia sól utworzoną przez bezimidazol z kwasem dikarboksylowym o najdłuższym łańcuchu węglowym, tzn. sebacynian benzimidazoliowy (BIm-SEB). Oprócz badań strukturalnych, termicznych oraz przewodnictwa protonowego, wykonane zostały również pomiary widm ^1H NMR oraz ^{13}C NMR, widm oscylacyjnych (IR i Raman), a także uzyskano obrazy powierzchni kryształów przy pomocy mikroskopii elektronowej. Ciekawe wnioski wynikają z porównania własności kryształów BIm-SEB z własnościami analogicznych kryształów utworzonych przez kwasy dikarboksylowe o krótszych łańcuchach węglowych.

Ostatnie dwie prace (**9H** oraz **10H**) różnią się od poprzednich w tym sensie, że nie dotyczą nowych kryształów przewodników protonowych lecz kompozytów powstałych przez domieszkowanie polimerów związkami heterocyklicznymi. Celem tych prac było uzyskanie polimerów przewodzących protonowo, o potencjalnym zastosowaniu jako membrany w ogniwach paliwowych. Na uwagę zasługuje wysiłek Habilitantki włożony w opracowanie metody otrzymania domieszkowanych polimerów. Obie prace otwierają nowy, interesujący kierunek badań.

Praca **9H** dotyczy folii polimerowych kwasu alginowego domieszkowanego w różnym stopniu benzimidazolem. Pokazane zostało, że domieszkowanie powoduje wyraźny wzrost wartości przewodnictwa elektrycznego polimeru. Obserwacja ta pozwala przypuszczać, że tego typu materiały mogłyby znaleźć zastosowanie jako membrany w wysokotemperaturowych urządzeniach elektrochemicznych. Na podstawie wyników pomiarów ^1H NMR zasugerowano, że transport protonów w domieszkowanym polimerze może przebiegać według mechanizmu Grotthussa.

W pracy **10H** opisane zostały synteza i własności nowego kompozytu przewodzącego protonowo, uzyskanego przez domieszkowanie mikrokrystalicznej celulozy molekułami imidazolu. Niestety, funkcjonalizacja celulozy była bardzo trudna, tak że udało się jedynie zmodyfikować powierzchnię ziaren. Zaobserwowano wprawdzie wzrost wartości przewodnictwa protonowego, ale jest to związane z warstwami imidazolu na powierzchni ziaren i w przestrzeni między ziarnami, natomiast przyczynę pochodzącą od wnętrza ziaren jest praktycznie zaniedbywalny. Podkreślić należy, że jest to pierwsze doniesienie o modyfikacji czystej celulozy, w wyniku której otrzymany został bezwodny przewodnik protonowy.

Najważniejsze wyniki powyższych prac zostały opisane i podsumowane w liczącym około 45 stron omówieniu. Na początku Habilitantka jasno przedstawiła cele swoich poszukiwań, etapy prac oraz stosowane metody badawcze. Następnie, po kolei opisała najważniejsze osiągnięcia opisane w publikacjach **1H-8H**. Opis w kilku miejscach został uzupełniony dodatkowymi wynikami: przy omawianiu pracy **1H** zostały dodane niepublikowane rezultaty obliczeń DFT; do części poświęconej szczawianowi pirazoliowemu (praca **2H**) dodane zostały wyniki badań kryształów bezwodnego i uwodnionemu szczawianowi imidazoliowego; w opisie malonianu diimidazoliowego (praca **3H**) znajdują się

dodatkowo wyniki analizy funkcji rozkładu gęstości, a także wyniki badań malonianu 2-metyloimidazoliowego. Myślę, że uzupełnienia były dobrym pomysłem, pogłębiającym dyskusję. Po przedstawieniu wyników prac **1H-8H** Habilitantka podsumowała w punktach najważniejsze wnioski, wynikające z badań kryształów związków utworzonych przez molekuły heterocykliczne z atomami azotu oraz kwasem selenowym i różnymi kwasami dikarboksylowymi o wzrastającej długości łańcucha węglowego. Wnioski te mogą być cennymi wskazówkami dla dalszych poszukiwań nowych przewodników protonowych. W ostatniej części omówienia Habilitantka przedstawiła najważniejsze wyniki dotyczące kompozytów polimerowych (prace **9H-10H**).

W podsumowaniu dr inż. K. Pogorzelec-Glaser wymienia najważniejsze osiągnięcia swojej pracy. Uważam, że prace habilitantki stanowią znaczny wkład do rozwoju dziedziny przewodników protonowych. Uzyskała szereg nowych, interesujących materiałów, a ogólne wnioski wypływające z jej badań są cenną wskazówką z punktu widzenia strategii poszukiwań nowych przewodników o potencjalnych zastosowaniach praktycznych w ogniwach paliwowych. Opracowując technologię wytwarzania przewodzących protonowo kompozytów polimerowych, zainicjowała nowy, obiecujący kierunek badań.

Ogólna ocena dorobku naukowego poza habilitacją

Pani dr inż. K. Pogorzelec-Glaser jest w sumie współautorem 36 publikacji z czego 35 zostało opublikowanych po doktoracie. Włączając prace habilitacyjne publikuje średnio 2-3 artykuły na rok. Większość z tych artykułów ukazała się w cenionych czasopismach międzynarodowych. Trzeba wyraźnie podkreślić, że w większości przypadków do Habilitantki należała inicjatywa przeprowadzenia badań określonych związków, a także zawsze przygotowywała wysokiej jakości próbki do badań (synteza i krystalizacja) i określała ich strukturę krystaliczną przy pomocy metod dyfrakcji rentgenowskiej. W wielu przypadkach osobiście przeprowadziła analizę termiczną otrzymanych materiałów, wykorzystując głównie technikę DSC. Wśród podjętych tematów dominują przewodniki protonowe, ale są również kryształy ferroelektryczne i przewodzące kompozyty polimerowe. Dla każdej pracy Habilitantka dokładnie opisała, które prace zostały przez nią osobiście wykonane, i określiła swój udział procentowy, który w zależności od pracy waha się od 10-80% (przeważnie jest to 10-20%). Uważam, że jest to cenny dorobek naukowy.

W sumie liczba doniesień konferencyjnych Habilitantki wynosi 103 (z czego 12 przed doktoratem). Osobiście prezentowała około 40 prac, w tym 37 w formie posterowej, ale tylko 3 w formie ustnej; na konferencjach międzynarodowych przedstawiła jedynie 10 prac. Wśród konferencji dominuje Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, w którym bierze udział każdego roku, i na którym łącznie przedstawiła 20 posterów. Ponadto wygłosiła 2 referaty zaproszone w krajowych ośrodkach naukowych w Pile i Bydgoszczy, oraz 1 referat na zaproszenie organizatorów IX Kongresu Technologii Chemicznej w Gdańsku w roku 2018. W chwili składania wniosku habilitacyjnego prace Habilitantki były cytowane 163 razy (bez autocytowań) a indeks H=9.

Niestety, dr inż. K. Pogorzelec-Glaser nie odbyła po doktoracie dłuższego stażu naukowego w innym ośrodku naukowym. Przebywała jednak kilkanaście razy (3-4 dni) we Wrocławiu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, gdzie prowadziła pomiary metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. W swojej opinii kierownik laboratorium, prof. Adam Pietraszko, podkreśla samodzielność i wiodącą rolę Habilitantki w poszukiwaniach

korelacji pomiędzy strukturą krystaliczną, charakterem wiązań wodorowych i ścieżkami transportu protonów. Dodać należy, że współpracowała i nadal owocnie rozwija współpracę z innymi laboratoriami w kraju oraz w IFM PAN.

Na zakończenie zauważyć muszę, że Habilitantka nie kierowała swoim grantem naukowym, a jedynie była wykonawcą i głównym wykonawcą w innych grantach.

Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Do działalności dydaktycznej pani dr inż. K. Pogorzelec-Glaser przygotowała się już w trakcie studiów na Politechnice Poznańskiej, biorąc udział w zajęciach studium pedagogicznego. Zdobytą wiedzę wykorzystywała prowadząc zajęcia w szkołach podstawowych, technikum, na Politechnice Poznańskiej i w Wyższej Szkole Zawodowej w Gnieźnie. Poza tym pomagała przy realizacji prac magisterskiej, 2 prac doktorskich, a aktualnie jest promotorem pomocniczym w 2 przewodach doktorskich. Od kilkunastu lat jest członkiem komitetu organizacyjnego konferencji „Polish-Czech Seminar on Structural and Ferroelectric Phase Transitions” (w sumie 7 razy). Myślę, że działalność dydaktyczna i organizacyjna można uznać za wystarczającą przy staraniach o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

Uwagi końcowe

Praca habilitacyjna i dorobek naukowy pani dr inż. Katarzyny Pogorzelec-Glaser zasługują na pozytywną ocenę. Uważam, że Habilitantka jest wysokiej klasy specjalistą w zakresie technologii otrzymywania przewodników protonowych i może się pochwalić syntezą wielu nowych, ciekawych układów. Na szczególne podkreślenie zasługuje jej zasadniczy wkład do opublikowanych prac, tzn.: najpierw przedstawiała propozycję badań nowych materiałów, potem opracowywała optymalną metodę otrzymywania kryształów i sporządzała wysokiej jakości próbki, a następnie wykonywała badania strukturalne i identyfikowała wiązania wodorowe oraz optymalne ścieżki transportu protonów. W ten sposób zostały przygotowane podstawy do dalszych, bardziej zaawansowanych badań, które albo robiła osobiście (pomiar termiczny), albo z jej inspiracji i przy jej asyście pomiary wykonywali współpracownicy. Moim zadaniem ten zasadniczy i duży wkład rekompensuje mniej imponujące strony działalności, tzn. brak własnego grantu, czy też małą liczbę referatów wygłoszonych na konferencjach i w innych ośrodkach naukowych.

Reasumując pragnę stwierdzić, że dr inż. Katarzyny Pogorzelec-Glaser jest dojrzałym i samodzielnym pracownikiem naukowym, a jej rozprawa habilitacyjna pt. „Projektowanie i charakterystyka nowych elektrolitów stałych przewodzących protonowo” może stanowić podstawę do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego. Wnoszę więc o dopuszczenie dr inż. Katarzyny Pogorzelec-Glaser do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Roman Świetlik

Poznań, 7 lutego 2020 r.