

Prof. dr hab. Józef Korecki
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
oraz
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera
PAN

POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ	
Wpłynęło dnia	09.12.2014
L. dz.	84/WFT/MS/ISN/2014
Zał.	—

**Recenzja osiągnięć naukowych dr Agnieszki Witkowskiej
w związku z postępowaniem habilitacyjnym.**

Ocena osiągnięcia habilitacyjnego

Jako osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę do nadania stopnia doktora habilitowanego, dr Agnieszka Witkowska wskazała jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany „Absorpcyjna spektroskopia rentgenowska (XAS) w zastosowaniu do analizy nanostrukturalnych katalizatorów Pt i Pt_xCo pracujących w niskotemperaturowych ogniach paliwowych”. W skład cyklu wchodzi 8 prac opublikowanych w latach 2007-2014 w dobrych i bardzo dobrych czasopismach: 2 prace w Physical Review B, 2 prace w J. Non-Cryst. Solids i po jednej pracy w J. Phys. Chem. C, Phys. Chem. Chem. Phys., J. Synchrotron Radiation oraz J. Power Sources. Trzy z tych publikacji (2 prace w J. Non-Cryst. Solids oraz praca w J. Power Sources) to dorobek pokonferencyjny, pozostałe to prace oryginalne. Łączny impact factor tych prac wynosi ok. 25, a były one do dziś cytowane około 80 razy (z wyłączeniem autocytowań). Ze względu na parametry bibliometryczne osiągnięcie habilitacyjne prezentuje się doskonale.

Również z punktu widzenia naukowego oceniam te prace wysoko. Prace stanowią dorobek dotyczący badań, głównie strukturalnych, metalicznej fazy nanonocząstek, typowej dla heterogenicznych katalizatorów na nośnikach. Prace można podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich (prace [H1-H4]) dotyczy opracowania metodyki (a nie metodologii, jak pisze habilitantka w polskim opisie osiągnięcia) i stworzeniu narzędzi badawczych, zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych badań struktury katalizatorów używanych w ogniach w oparciu o subtelną strukturę rentgenowskich widm absorpcyjnych (XAFS). Druga grupa (prace [H5-H8]), dotyczy badań *in situ* katalizatorów na bazie nanocząstek Pt i Pt_xCo z wykorzystaniem opracowanej metodyki

W dwóch pracach, oznaczonych jako [H1] i [H2], przedmiotem badań były nanokrystaliczne platyna oraz nanocząsteczki stopu Pt_xCo, analizowane pod kątem zakresu informacji o strukturze, kształcie, rozmiarach oraz uporządkowaniu chemicznym, możliwych do uzyskania z zaawansowanej analizy widm XAS. Materiałem porównawczym w pracy [H1] były widma XAS uzyskane dla krystalicznej platyny (folia) oraz nanocząstek Pt pochodzących z komercyjnych nanokrystalicznych materiałów używanych do wytwarzania katalizatorów. Próbkę były wcześniej scharakteryzowane przy użyciu mikroskopii elektronowej oraz dyfrakcji

rentgenowskiej i uzyskane z tych pomiarów parametry rozkładu rozmiarów cząstek platyny stanowiły referencję dla wyników analizy widm XAS. Rekonstrukcja struktury badanych materiałów opierała się na modelowaniu krótko-zasięgowych funkcji rozkładu długości wiązań międzyatomowych i kątów między tymi wiązaniami dla sąsiadów z pierwszej i dalszych powłok koordynacyjnych, z uwzględnieniem procesów wielokrotnych (MS XAFS) oraz charakterystycznych cech układów nanokrystalicznych, takich jak nieporządek strukturalny, duży udział atomów powierzchniowych i przypowierzchniowych, które mają niepełną koordynację, niejednorodności materiału związane przede wszystkim z rozkładem rozmiarów cząstek, a także niejednorodności makroskopowe katalizatorów (niejednorodność grubości, nieciągłości takie jak pęknięcia i szczeliny, w warstwie katalitycznej), które mogą istotnie wpływać na sygnał XAFS mierzony w transmisji. Porównanie wyników analizy MS XAFS z rzeczywistymi parametrami układu nanocząstek wyznaczonymi z komplementarnych pomiarów strukturalnych pozwoliło na zrozumienie zalet i ograniczeń metody oraz wyciągnięcie konkretnych wniosków przydatnych w rozwijaniu i doskonaleniu metodyki. Najważniejszy z tych wniosków dotyczył zakresu rozmiarów, dla których daje się uzyskać informacje dotyczące morfologii nanocząstek (np. kształtu). Pokazano, że dla widm eksperymentalnych XAFS wysokiej jakości można scharakteryzować nanocząstki o rozmiarach mniejszych niż 2 nm.

Jedną z głównych zalet metod synchrotronowych związanych z absorpcją promieniowania X jest ich selektywność pierwiastkowa. W pracy [H2] wykorzystano tę cechę metody do badania lokalnego strukturalnego i chemicznego uporządkowania w układach bimetalicznych, a konkretnie w nanocząstkach stopu Pt_xCo . Materiałem referencyjnym dla analizy właściwości nanocząstek $Pt_{3\pm 0.5}Co$ osadzonych na porowatym żelu była w tym przypadku folia stopu Pt_3Co . Pomiary przeprowadzone na krawędzi K dla Co i L_3 dla Pt pozwoliły na określenie stopnia uporządkowania chemicznego, osobno wokół atomów kobaltu i platyny. Stwierdzono ponadto występowanie wiązań kobalt-tlen i brak śladów utleniania platyny.

Omówione wyżej prace pokazały, że dysponując charakterystyką strukturalną układu można zamodelować eksperymentalne widma XAFS, uzyskując w ten sposób dodatkowe informacje o strukturze nanocząstek, niedostępne innymi metodami. Wyzwaniem stało się więc takie dopracowanie metodyki eksperymentalnej, aby możliwy był pomiar wysokiej jakości widm XAFS (z dużym stosunkiem sygnału do szumu) dla ogniw paliwowych w warunkach „operando”. Zastosowane rozwiązanie, opisane w pracach [H3,H4], polegające na modyfikacji komercyjnego ogniwa paliwowego, pozwoliło wykonywać transmisyjne pomiary XAS w szerokim zakresie energii powyżej 6 keV, a także, w razie potrzeby wykonywać pomiary XAS z detekcją fluorescencji oraz dyfrakcyjne pomiary rentgenowskie. Układ pomiarowy był testowany i optymalizowany na warstwie katalitycznej katody ogniwa paliwowego typu PEM, o niskiej koncentracji nanocząstek platyny. Już te pilotażowe pomiary dały ważne informacje o wpływie warunków pracy ogniw paliwowych na strukturę i

stabilność nanostrukturalnych katalizatorów, dla których stwierdzono istotne zmiany stanu utlenienia i lokalnej struktury w funkcji przyłożonego napięcia.

Systematyczna analiza tych zjawisk w katalizatorach na bazie Pt oraz Pt_xCo jest opisana w pracach [H5-H8]. Są to bardzo oryginalne badania komercyjnych katalizatorów w warunkach pracy w ogniwach paliwowych z elektrolitem w formie membrany polimerowej. Zmieniało się warunki pracy ogniwa jak temperatura, napięcie oraz czas pracy przy cyklicznie zmieniającym się obciążeniu ogniwa. Uzyskano wiele ciekawych i czasami zaskakujących wyników, w zasadzie niedostępnych innymi metodami. Dla niskotemperaturowych ogniw z katalizatorem Pt zmiana temperatury pracy od temperatury pokojowej do 80°C prowadzi do wzrostu walencyjności atomów Pt i stabilizacji struktury elektronowej katalizatora (zwłaszcza centrów aktywnych katalitycznie), podczas gdy lokalna struktura krystaliczna była w zasadzie niezależna od temperatury pracy. Prześladowano też procesy zmian wydajności katalitycznej w funkcji czasu pracy i powiązano je ze zmianami strukturalnymi na poziomie mikro-, nanoskopowym i atomowym. Analizowane były takie efekty jak zmiana rozkładu rozmiarów nanocząstek, jednorodność fazy metalicznej, zmiana lokalnej struktury geometrycznej, a także korelacja tych efektów z wydajnością elektrochemiczną. Jako główną przyczynę spadku wydajności ogniwa w wyniku zmian właściwości katody rozpoznano zmniejszenie elektrochemicznie aktywnej powierzchni platyny w wyniku zmiany morfologii nanocząstek (aglomeracji nanocząstek, prowadzącej do znikania najmniejszych i najbardziej aktywnych katalitycznie), a nie w wyniku modyfikacji lokalnej struktury w skali atomowej.

Odmienne obserwacje poczyniono dla katalizatorów na bazie nanocząstek Pt-Co, w których na wydajność elektrochemiczną ma wpływ modyfikacja struktury nanocząstek zachodząca w początkowej fazie pracy ogniwa, polegająca na zmianie lokalnego otoczenia atomów Co. Dokładniejsza analiza wyjaśniła, że zmiana ta zachodzi w wyniku zmiany średniej stechiometrii stopu wynikającej z rozpuszczania się powierzchniowych tlenków kobaltu i zubożeniem cząstek w kobalt.

Przedstawione powyżej prace są oryginalnym, naukowo wartościowym dorobkiem, znacznie wzbogacającym wiedzę o mechanizmach działania ogniw paliwowych z elektrolitem w formie membrany polimerowej.

Również z punktu widzenia formalnego, osiągnięcie spełnia wymagania ustawowe. Cykl prac jest tematycznie spójny, a dodatkowo łączy je metodyka eksperymentalna. Wszystkie prace są wieloautorские, a dr Witkowska jest w czterech pracach pierwszym autorem, ale w sześciu korespondencyjnym. Lista współautorów tych prac liczy 10 nazwisk; są to głównie naukowcy z Włoch, z którymi dr Witkowska współpracowała ramach projektu dedykowanego rozwijaniu niskotemperaturowych ogniw paliwowych. Oświadczenia współautorów oraz habilitantki pozwalają wnioskować, że miała ona istotny, a w większości prac wskazanych jak osiągnięcie, wiodący wkład w ich powstanie, a na pewno była odpowiedzialna za analizę i

interpretacje pomiarów i widm XAFS. Nie wnikając w sens podawania procentowego wkładu habilitanta w poszczególne prace wchodzące w skład osiągnięcia habilitacyjnego nie mogę nie zauważyć, że w pracy [H8], w której dr Witkowska jest drugim autorem i jednym z dwóch korespondencyjnych, określa ona swój wkład na 60%, co pozostawia średnio 5% na każdego z pozostałych ośmiu autorów (w tym drugiego autora korespondencyjnego, który deklaruje że „This paper contains the results of my PhD thesis co-supervised by dr A. Witkowska”)

Podsumowując osiągnięcie habilitacyjne dr Agnieszki Witkowskiej stwierdzam, że wykorzystując technikę absorpcji promieniowania X wniosła ona znaczny wkład w badania katalizatorów stosowanych w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych.

Ocena pozostałego dorobku i aktywności naukowej

Dr Agnieszka Witkowska jest absolwentką Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Początki jej aktywności naukowej wiążą się z zatrudnieniem w Katedrze Fizyki Ciała Stałego macierzystego Wydziału, gdzie pod opieką dr Jarosława Rybickiego zajmowała się badaniem szkieł z domieszkami metali ciężkich stosowanych do wytwarzania kanałowych powielaczy elektronowych. Początkowo były to klasyczne pomiary elektryczne i optyczne, a także symulacje strukturalne, z których zrodziła się potrzeba eksperymentalnej weryfikacji parametrów strukturalnych tych amorficznych materiałów. Z tego okresu datują się początki działalności naukowej dr Witkowskiej związanej z techniką absorpcyjnej spektroskopii promieniowania X. Działalność ta nieodłącznie związana jest ze współpracą z grupami włoskimi, a w szczególności z Prof. Andrea Di Cicco z Uniwersytetu w Camerino, która trwa do dzisiaj. Dr Witkowska w latach 1997-2000 odbyła kilka naukowych wizyt na Uniwersytecie w Camerino, włącznie z sześć-miesięcznym stażem, gdzie zapoznała się z teoretycznymi i eksperymentalnymi aspektami różnych technik związanych z XAS. Umiejętności te zaowocowały pracą doktorską zatytułowaną „Struktura szkieł krzemianowych z atomami Pb i Bi w świetle badań widm absorpcyjnych promieniowania rentgenowskiego i symulacji dynamiczno-molekularnych”, obronionej w roku 2002. Większość prac z tego okresu wiąże się z zastosowaniami technik XAS do badania struktur amorficznych różnego typu. Po doktoracie dr Witkowska kontynuuje badania związane z opanowaną techniką, poszerzając zakres badanych materiałów amorficznych i stosując coraz to bardziej zaawansowane modelowanie struktury w oparciu o dane eksperymentalne. Do najważniejszych osiągnięć z tego okresu zaliczam prace dotyczące badań struktury oraz wpływu na nią wodoru dla szkieł ołowiowych oraz ołowiowo-germanianowych. Wykazano również, że struktura szkieł na poziomie atomowym może posłużyć wyjaśnieniu właściwości niestrukturalnych takich jak np. przewodnictwo elektryczne. Nową tematykę naukową związaną z ogniwami paliwowymi dr Witkowska podejmuje w roku 2006 w wyniku rocznego stypendium naukowego na udział w projekcie dotyczącym tej tematyki. Działalność ta zaowocowała wieloma dobrymi publikacjami, z których osiem omówionych powyżej zostało wybranych jako osiągnięcie habilitacyjne. W tym okresie dr Witkowska

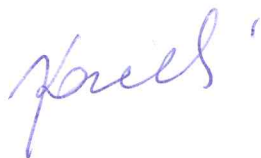
realizowała kilka projektów pomiarowych w synchrotronie Elettra i w ESRF i stała się uznanym ekspertem w realizowanej przez siebie tematyce naukowej. Niewątpliwie kolejny pobyt we Włoszech, tym razem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Camerino sprzyjał intensyfikacji współpracy i przyczyniał się do rozwoju naukowego dr Witkowskiej. Dr Witkowska stale poszerza zakres swoich zainteresowań naukowych. Zajmowała się też analizą strukturalną w układach cienkowarstwowych dla nadprzewodzących układów opartych na niobie. Badania materiałów katalitycznych we współpracy z grupą włoską poszerzane są na układy nie zawierające platyny, które mogą zastąpić ten drogi materiał a jednocześnie posiadają większą stabilność strukturalną. Została też zaproszona przez Profesora Di Cicco do udziału w, realizowanym obecnie, projekcie FP7 Energy dotyczącym badań spektroskopowych baterii litowych.

Przedstawiona pobieżnie merytoryczna charakterystyka dorobku naukowego dr Witkowskiej nie pozostawia żadnych wątpliwości co do jej znaczącego wkładu w dziedzinę naukową, którą określić można jako badania złożonych materiałów metodami absorpcji promieniowania X. **Jednoznacznie można stwierdzić, że Habilitantka wykazuje istotną aktywność naukową i podejmuje szeroką i owocną współpracę naukową.** Dowodem tej aktywności są: 32 prace notowane w bazie Web of Science, których dr Witkowska jest współautorką. Z tych prac 17 powstało po doktoracie. Warto zauważyć, że dr Witkowska jest pierwszym autorem aż w szesnastu z tych prac. Prace są zamieszczone w dobrych specjalistycznych czasopismach i cytowane (bez samocytowań) ponad 230 razy. Łączny indeks Hirscha uzyskany przez dr Witkowską wynosi 11.

Jeśli chodzi o wypełnianie innych kryteriów oceny osiągnięć habilitanta, określonych w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011 r., to na podstawie autoreferatu można je podsumować następująco:

- Udział w dwóch krajowych i czterech międzynarodowych projektach naukowych, a także udział w licznych projektach realizowanych w ośrodkach synchrotronowych (w tym siedmiokrotnie jako kierownik projektu)
- Aktywny udział w ponad 30-stu konferencjach naukowych. Autoreferat wymienia 5 referatów zaproszonych i 13 referatów ustnych.
- Opieka naukowa pięciu prac magisterskich, a także opieka naukowa nad doktorantem w charakterze współpromotora w Uniwersytecie Camerino.
- Znaczny dorobek dydaktyczny w ramach programu ERASMUS polegający zarówno na prowadzeniu wykładów we Włoszech i w Grecji, jak i organizacji szkoły letniej w ramach ERASMUS Intensive Programme oraz realizacji programu „MUNDUS”.
- Uczestnictwo w organizacji kilkunastu konferencji, warsztatów i szkół letnich różnego typu. Udział w komitetach redakcyjnych krajowych i lokalnych wydawnictw naukowych.
- Znacząca działalność dydaktyczna i w zakresie popularyzacji nauki związana z zatrudnieniem na macierzystym wydziale.
- Recenzje około 30-stu prac naukowych w renomowanych czasopismach.

Podsumowując, w związku z bardzo pozytywną oceną zarówno całokształtu dorobku jak i osiągnięcia habilitacyjnego uważam, że dr Agnieszka Witkowska jest dojrzałym i samodzielnym naukowcem i wypełnia bez zastrzeżeń wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki stawiane w postępowaniach habilitacyjnych.



Kraków, 07.12.2014