



Lublin, 18 lipca 2023r.

Recenzja

rozprawy habilitacyjnej i oraz dorobku naukowego
dra Jaroslava Grosu w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora
habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych,
w dyscyplinie nauki chemiczne

Informacja o karierze naukowej Habilitanta

Ciekawy i niestandardowy charakter kariery naukowej dra Jaroslava Grosu sprawia, że warto przytoczyć kilka najważniejszych wydarzeń z jego naukowego życiorysu. Dr Jaroslav Grosu uzyskał stopień magistra chemii, jako magister fizyki stosowanej, w Instytucie Fizyki i Technologii Narodowego Uniwersytetu Technicznego w Kijowie w Ukrainie w 2011 roku. Doktorat z chemii ze specjalnością chemia fizyczna pt. *Thermodynamics and Operational Properties of Nanoporous Heterogeneous Lyophobic Systems for Mechanical and Thermal Energy Storage/Dissipation* realizował w latach 2011 - 2015 jako doktorant w systemie cotutelle na Uniwersytecie Blaise Pascala we Francji (obecnie Université Clermont Auvergne), pracując jednocześnie w Narodowym Uniwersytecie Ukrainy "Kijowski Instytut Politechniczny" na stanowisku asystenta, a następnie od 2014 roku jako wykładowca. Od 2015 roku do chwili obecnej jest związany z centrum badawczym CIC energiGUNE w Vitorii-Gasteiz (Miñano) w Hiszpanii, początkowo jako pracownik naukowy post-doc, następnie etatowy pracownik naukowy tej jednostki, a obecnie jako kierownik sekcji badawczej i od 2021 jako lider grupy badawczej wymienionego centrum. Od 2020 roku jest zatrudniony na stanowisku adiunkta na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach.



Wybrane dane naukometryczne odnoszące się do dorobku naukowego Habilitanta

Dorobek publikacyjny dra Jaroslava Grosu jest bogaty i obejmuje 76 prac, opublikowanych, w przeważającej liczbie (69), w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR) i posiadających wysokie wartości współczynnika wpływu IF (ang. Impact Factor). Wymienić warto w tej grupie czasopism te najwyższe punktowane: *ACS Nano*, *ACS Nano Letters*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *Applied Surface Science*, *Applied Energy*, *Journal of Physical Chemistry C*. Sumaryczny IF indeksowanych prac Kandydata, odpowiadający dacie publikacji, przekracza 378 (dane z dnia 15.10.2022 roku). IF artykułów wchodzących w zbiór prac stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego jest bliski 116. Na liście prac twórczych Habilitanta, poza plikiem habilitacyjnym, znajduje się 45 artykułów opublikowanych w większości w bardzo dobrych czasopismach, o wysokim obliczonym IF, m.in. *Journal of Energy Storage*, *Solar Energy*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *Applied Thermal Engineering* oraz *International Journal of Heat and Mass Transfer*.

Liczba cytowań prac Habilitanta na dzień 15.10.2022 r. wg WoS wyniosła 901, a obecnie zgodnie z Google Scholar zbliża się do 1500 ($H_{\text{indeks}}=24$), przy czym warto zauważyć, że tylko w pierwszym półroczu 2023 roku liczba cytowań zbliżyła się do 300. Można więc powiedzieć, że zainteresowanie wynikami badań dr. Jaroslava Grosu szybko rośnie, a dynamika wzrostu liczby cytowań zasługuje na podkreślenie. Indeks Hirscha zgodnie z danymi WoS i Scopus osiągnął wartość 19 (zgodnie z załączoną dokumentacją). W świetle przytoczonych wskaźników naukometrycznych całość dorobku naukowego i wartość osiągnięcia naukowego dr. Jaroslava Grosu nie budzą zastrzeżeń.

Warta odnotowania jest też aktywność konferencyjna Habilitanta. Dr Jaroslav Grosu aktywnie uczestniczył w licznych konferencjach, o tematyce ściśle związanej jego zainteresowaniami, prezentując 29 komunikatów, z czego większość (23) stanowiły prezentacje ustne.

Prace badawcze prowadzone przez Habilitanta w ostatnich 5 latach pozwoliły na wyodrębnienie spójnego tematycznie zbioru zagadnień stanowiącego podstawę osiągnięcia naukowego zatytułowanego: „*Badanie zjawiska zwilżania i wysychania nanoporów pod kątem jego wykorzystania w procesach konwersji energii oraz czujnikach i siłownikach termicznych.*” Habilitacyjny cykl prac obejmuje 13 artykułów opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach, których IF mieści się w granicach od 2,702 do 18,027 oraz jeden patent. Patent ES 1240388U dotyczy unikalnego opracowania konstrukcyjnego tygla do analizy termicznej. Załączone do dokumentacji oświadczenia współautorów pokazują, że udział Habilitanta w pracach badawczych i



przygotowaniu artykułów do druku był znaczący, a w wielu pracach dominujący. W większości prac Kandydat jest autorem korespondencyjnym.

Ocena osiągnięć naukowych

Tytuł osiągnięcia naukowego dra Jaroslava Grosu dobrze opisuje problematykę badawczą realizowaną w ramach badań nad procesami intruzji i ekstruzji z udziałem nanoporowatych materiałów. Zwięzłe, 27 stronicowe podsumowanie wyników badań uzyskanych przez Habilitanta (zał. 3a), będące podstawą osiągnięcia naukowego, przedstawione jest w sposób przejrzysty i stanowi właściwy wybór najbardziej wartościowych wyników prac badawczych prowadzonych w latach 2016 – 2021.

Ideą przewodnią prac badawczych, prowadzonych przez Kandydata w ostatnich pięciu latach, było sprawdzenie i optymalizacja procesu magazynowania energii i sposobu jej dynamicznego pochłaniania i uwalniania lub konwersji w określonych warunkach zewnętrznych. Problem optymalizacji procesów intruzji/ekstruzji dla konkretnych zastosowań rozpatrywany był dla szczególnych układów, w których porowate ciała stałe były nośnikiem pracującego ciekłego medium. Główny wysiłek badawczy skoncentrowany na śledzeniu procesów intruzji i ekstruzji cieczy w materiałach porowatych o różnej strukturze kanałów wewnętrznych i różnym składzie chemicznym. Energia mechaniczna w takich układach może być magazynowana na drodze wypełniania porów i uwalniana w czasie ich opróżniania. Istotna jest też możliwość przemian różnych form energii w badanych układach. Dobrze dobrane składniki układu i parametry procesu wypełniania i opróżniania porów pozwalają na wielokrotne powtórzenie cyklu. W badaniach tego typu układów istotną rolę odgrywa struktura porów nośnika, stabilność temperaturowa i ciśnieniowa tej struktury oraz rodzaj penetrującej cieczy, określający oddziaływania międzycząsteczkowe na granicy faz ciało stałe – ciecz. Oddziaływania te decydują przede wszystkim o zwilżalności powierzchni ciał a stałego przez ciecz. Zwilżalność materiału, mierzona wartością kąta zwilżania, osiągalną w miarę łatwo eksperymentalnie, reguluje się zwykle poprzez modyfikację chemiczną powierzchni np. na drodze silanizacji. Podczas „projektowania efektywnego energetycznie układu”, optymalizacja ciśnienia wypełniania i opróżniania porów jest jednym z ważniejszych czynników. W badaniach Habilitanta wzięte zostały pod uwagę wymienione czynniki, ale uwzględniono też szereg innych np. elastyczność układu i lepkość cieczy.

W badaniach nad rolą elastyczności porowatego nośnika Habilitant wykorzystał układ z udziałem wody i metaloorganicznego materiału MOF $\text{Cu}_2(\text{tebpz})$ otrzymanego z użyciem 3,3, 5,5 tetraetylo-4,4pirazolanu w charakterze prekursora mostkującego -



linkera. Tego typu materiał metaloorganiczny jest wysoko porowaty, z dominującym udziałem porów o rozmiarach poniżej 1 nm. Charakter hydrofobowy tego materiału, wynika z obecności grup etylowych na ścianach wewnętrznych wolnych przestrzeni. Ponadto jest on bardzo stabilny pod względem chemicznym i termicznym. Jest więc idealnym kandydatem do konstrukcji układu niezwilżalnego dla wody. Jak wynika z przedstawionych izoterm P -V badany MOF wykazuje znikomą małą histerezę dla cyklu intruzja/ekstruzja, wynikającą niewątpliwie z obecności dużej liczby mikroporów. Elastyczność sieci pozwala traktować układ jako specyficzny rodzaj sprężyny cząsteczkowej. W pracach H1-H5 zaprezentowano w wielu miejscach porównawczy opis mechanizmu wypełniania porów materiału o sztywnej strukturze i elastycznej. Porównanie izoterm p-V i izobar T-V dla układu Cu(tebpbz) + woda pokazuje konsekwencje zmiany rozmiaru porów i wpływ tych zmian na warunki intruzji i ekstruzji wody podczas wzrostu temperatury. W rozważaniach nad ewolucją struktury sieci tego materiału podczas wnikania wody wykorzystano m.in. izotermy i izobary intruzji/ekstruzji, pomiary kalorymetryczne oraz pomiary dyfrakcji neutronów w wersji „contrast matching” z użyciem D₂O. Przedstawione wyniki pozwalają zaliczyć badany MOF do grupy materiałów przydatnych w tworzeniu układów typu HLS (ang. Heterogeneous lyophobic system), w większym stopniu, niż wcześniej testowane układy wykorzystujące zeolity, materiały krzemionkowe oraz inne połączenia metaloorganiczne typu (MOF) np. ZIF-8. Przy okazji omawiania konwersji energii cieplnej w mechaniczną (H1) bardzo atrakcyjnie zademonstrowana jest „praca” strukturalnego szkieletu tych materiałów w zmiennych warunkach zewnętrznych podczas intruzji/ekstruzji wody. Zmierzone dyfraktogramy XRD wskazują na wyjątkową stabilność strukturalną tego materiału nawet po 37 cyklach, sterowanych ciśnieniowo lub temperaturowo.

Wartościowe elementy nowości naukowej posiadają prace H6-H9, w których Habilitant opisał m.in. sposób preparatyki porowatych materiałów metalicznych, wykazujących się niestandardowym mechanizmem zapełnienia porów przez ciecz. Prezentowane wyniki są bardzo ciekawe i solidnie udokumentowane. Modelowanie struktury porów w metalicznym materiale miało na celu, przede wszystkim, zmianę wielkości histerezy w cyklu intruzja/ekstruzja. Praca H7 poświęcona jest wyłącznie opracowaniu metody otrzymywania porowatych stopów metalicznych o zróżnicowanej porowatości i wynika bezpośrednio z wcześniejszych ustaleń, podczas których stwierdzono m. in. , że mikroporowatość (wg nomenklatury Autora jest to porowatość wtórna, drugorzędowa) materiału zawierającego również mezopory może ułatwiać całkowitą ekstruzję wody z materiału. Bardzo efektownie zaprezentowana została procedura służąca preparatyce stopów o multimodalnej porowatości na przykładzie



mieszaniny magnez + miedź. W bardzo dokładnie dobranych warunkach, tj. w jednym z punktów eutektycznych, występującym dla tych składników, $\text{Eu}[\text{Mg}_{85,5}\text{Cu}_{14,5}]$ oraz na lewo i na prawo od tego punktu (patrzac na diagram fazowy mieszaniny $\text{Mg}+\text{Cu}$), czyli stopów z inkluzjami Mg lub Mg_2C , po procesie selektywnego trawienia w kwasie solnym, można otrzymać szereg różnych porowatych materiałów o niejednorodnej, hierarchicznej strukturze. Odpowiedni dobór warunków trawienia i składu zestalanej fazy ciekłej, objawiający się różną liczbą i rodzajem inkluzji w stopie, pozwala na skuteczne modelowanie struktury porów w materiale. Wyniki badań są bardzo solidnie udokumentowane przez dobrej jakości obrazy SEM dla „czystej mieszaniny eutektycznej” $[\text{Mg}_{85,5}\text{Cu}_{14}]$ oraz pozostałych stopów po procesie trawienia. Obrazy SEM demonstrują obecność, przynajmniej na powierzchni, całej gamy porów. Obecność porów wewnętrznych została potwierdzona poprzez pomiary adsorpcji N_2 w temperaturze -196°C . Pełną charakterystykę porowatości sporządzono na podstawie danych izotermicznej desorpcji azotu. Całkowitą objętość porów obliczono na podstawie wielkości sorpcji w punkcie izotermy odpowiadającemu ciśnieniu względnemu azotu $p/p_0 = 0,98$. Domyślam się, że przy tym ciśnieniu zmierzony został ostatni punkt izotermy adsorpcji azotu. Rozkłady objętości porów PSD(ang. pore size distribution) obejmują pełny zakres porowatości badanych materiałów, włącznie z porami szerokimi, wykazującymi maksimum PSD w okolicy dziesiątek mikrometrów. Obliczenia PSD przeprowadzono stosując standardową procedurę obliczeniową Barretta, Joynera i Halendy (BJH), która wykorzystuje równanie Kelvina do powiązania ciśnienia adsorbentu (azotu) ze średnicą poru. Wspominam o tym dlatego, że w przypadku rozkładów pokazanych na rys.6,c w pracy opublikowanej w *Applied Surface Science*, 475(2019) należy liczyć się z dużym błędem w obliczeniach szerokości porów. Błąd wynika z dużej „wrażliwości” obliczanych z równania Kelvina średnic porów na niewielkie zmiany ciśnień równowagowych p/p_0 bardzo bliskich 1. Wielkość adsorpcji lub desorpcji służąca obliczeniom mikrometrycznych średnic porów (tych największych) powinna być mierzona dużo powyżej $p/p_0 = 0,98$. Co ciekawe, rozkłady objętości porów najmniejszych, obliczone z wykorzystaniem procedury BJH (w tym zakresie ciśnień najbardziej wiarygodne) są dla wszystkich próbek bardzo podobne. W związku z tym, uwzględniając niepewność w szacowaniu promieni dużych porów, można przyjąć, że porowatość stopów $\text{Mg}-\text{Cu}$ po procesie trawienia, (rys.6 w pracy H7) jest bardzo podobna, a obserwowane różnice należy traktować z dużą ostrożnością. Tyle komentarza co do analizy porozymetrycznej, azotowej próbek badanych stopów. Wracając do danych mikroskopowych, należy podkreślić, że na obrazach SEM dla stopu $[\text{Mg}_{88,5}\text{Cu}_{11,5}]$ można zaobserwować rzeczywiście hierarchiczny, trójmodalny charakter struktury porów. Rozmiary porów trawionego selektywnie stopu mieszczą się w



przedziałach 2-160 nm, 200-2000 nm i 5-300 μm i wykraczają wyraźnie poza zakresy wymiarów mikro-, mezo- i makroporów w powszechnie przyjętej klasyfikacji IUPAC. Trudno więc jest określać je w tej konwencji nomenklaturowej. Podsumowując, pragnę podkreślić, że wyniki prezentowane w pracy H7 i H8 należy uznać za bardzo cenne i umożliwiające modelowanie procesu trawienia stopów metali w kierunku tworzenia trójmodalnych struktur porów, wykazujących ponadto podwyższoną stabilność mechaniczną. Prezentowane wyniki pozwoliły Autorowi kontynuować badania nad mechanizmem intruzji/ekstruzji, m. in. poprzez kreowanie wtórnych mikroporowatych struktur, których obecność pozwala w pewnym stopniu regulować dynamikę cieczy w porach. Na uwagę zasługuje w tym cyklu badań szereg eksperymentów nad rolą impregnatu w postaci parafiny w uzyskiwaniu zadowalających parametrów termofizycznych materiałów i ich stabilności podczas cyklicznych przemian (H9). Tym razem przeprowadzone zostały syntezy porowatych metali na bazie stopu trójskładnikowego Mg-Cu-Zn w pobliżu punktu eutektycznego poprzez, podobnie jak w pracy H7, selektywne kwasowe trawienie. Również w tym przypadku materiał ilustracyjny dla porowatych produktów otrzymany techniką SEM jest niezwykle atrakcyjny. Trawienie w czasie 16 godzin powoduje całkowite usunięcie Mg i Zn z próbki, pozostawiając czystą miedź zawierającą pory o złożonej strukturze. Obrazy SEM wyraźnie prezentują obecność dużych porów o średnicy mikrometrów, ale też porów wewnątrz ścian, o wymiarach rzędu setek i dziesiątek nanometrów. Na obecność tych ostatnich wskazują też przeprowadzone niskotemperaturowe pomiary sorpcji azotu. W pracy H9 autorzy zademonstrowali możliwość wykorzystania otrzymanych porowatych metali, zawierających parafinę, w układach wymagających stabilizacji temperatury. Wynika to z możliwości magazynowania nadwyżki energii cieplnej przez badany układ. Parafina jest w tym przypadku składnikiem zmiennofazowym PCM. Mechanizm napełniania porów parafiną jest stopniowy, a zapełnienie nanoporów stabilizuje układ i zapobiega wyciekaniu wypełniacza (parafiny) w kolejnych cyklach temperaturowych. Otrzymane materiały wydają się mieć optymalne właściwości magazynowania energii (duża objętość szerokich porów) i stabilnego utrzymywania wypełniacza dzięki obecności nanoporów. Bardzo korzystnie prezentuje się też przewodność cieplna kompozytu Cu+ parafina, która za sprawą obecności miedzi w szkieletce matrycy, przewyższa trzykrotnie przewodność cieplną czystej parafiny. Zalety otrzymanych materiałów kompozytowych Autorzy demonstrują na przykładzie modułowego bloku baterii. Szybka reakcja na wzrost temperatury i wysoka pojemność cieplna proponowanych układów wskazują na atrakcyjne możliwości ich wykorzystania w praktyce. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na międzynarodowy charakter zespołu prowadzącego opisane badania, składający się z przedstawicieli różnych jednostek z



Wielkiej Brytanii, Hiszpanii i Włoch oraz na dominującą rolę Yaroslava Grosu reprezentującego centrum badawcze CIC energieGUNE , Basque Research and Technology Alliance, Vittoria-Gasteiz, Miñano.

Praca H11, nie zawiera opisów preparatyki porowatych stopów metali, ale opisuje zjawisko przemiany energii mechanicznej i cieplnej w elektryczną w cyklu intruzji/ekstruzji wody dla dwóch wybranych materiałów WC8 i ZIF-8, zaliczanych przez autora do grupy układów HLS. W przypadku diskutowanych efektów konwersji energii chodziło autorom o znalezienie stabilnych, nanoporowatych materiałów o charakterze hydrofobowym. Trzeba przyznać, że dwa wybrane, dostępne komercyjnie, materiały różnią się istotnie pod względem struktury. Amorficzny żel krzemionkowy WC8 posiada pory o średnim wymiarze ok. 10nm i charakteryzuje się wąskim rozkładem wielkości porów. Ciekawe, że w różnych źródłach charakteryzujących jego porowatość można dostrzec pewne różnice, np. wg producenta(Waters) powierzchnia właściwa $S_{BET}=335\text{ m}^2/\text{g}$, zgodnie z pracą H11, $S_{BET}=400\text{ m}^2/\text{g}$, a wg danych zawartych w rozprawie doktorskiej Y. Grosu (2015), str.53 (wielkość S_{BET} obliczona na podstawie własnych danych adsorpcji azotu), $S_{BET}=221\text{ m}^2/\text{g}$. Jest to wyraźna rozbieżność danych, szczególnie, że pomiary przeprowadzono dla WC8 o tym samym uziarnieniu. Powierzchnia wewnętrzna porów materiału WC8 pokryta jest hydrofobową warstwą węglowodorową. Zupełnym przeciwieństwem opisanej struktury jest struktura drugiego z wybranych materiałów ZIF-8 o jednorodnej strukturze zeolitowej i bardzo ściśle określonym wymiarze okien(wejść do kanałów wewnętrznych) równym 0,34 nm. W tym przypadku hydrofobowość jest wynikiem obecności jonów cynku powiązanych mostkami organicznymi w postaci 2-metyloimidazolu. Nie wiem czym kierowali się autorzy pracy podczas wyboru tych właśnie materiałów, czy ich wielkim zróżnicowaniem pod każdym właściwie względem, czy stabilnością podczas wielokrotnych cykli intruzji/ekstruzji, czy, co wydaje się najbardziej prawdopodobne, zupełnie różnym przebiegiem procesu intruzji/ekstruzji wody, objawiającym się m.in. wielkością pętli histerezy na izotermach P-V. Porównując charakterystyki strukturalne badanych materiałów można przyjąć *a priori*, że napełnianie i opróżnianie obecnych w nich porów wodą będzie procesem złożonym. Prezentowany mechanizm generowania energii elektrycznej - ładunku(punkty 1-4, str.7047, H11), oraz bilans energetyczny dla cyklu intruzji/ekstruzji wody, z zachowaniem wszelkich reguł termodynamicznych, jest intrygujący, a praktyczna rejestracja efektu elektrycznego jest wysoce przekonująca. W świetle przytoczonych wyżej różnic co do charakteru badanych materiałów, na uwagę zasługuje duże podobieństwo wielkości rejestrowanego efektu elektrycznego. Ograniczenia przestrzenne wewnątrz materiału ZIF-8 zachęcają do analizy procesu wnikanie cząsteczek wody do wnętrza struktury na poziomie cząsteczkowym. Średnica



okien wejściowych do wnętrza kanałów ZIF-8, równa 0,34 nm, jest porównywalna z rozmiarami cząsteczki wody i równa rozmiarowi klasteru zbudowanego z, co najwyżej, 2-3 cząsteczek wody. Geometria struktury porów omawianego materiału sprzyja więc magazynowaniu ciekłego medium, ale obecne zwiężenia strukturalne sieci utrudniają jego przepływ. Wnikanie wody w tak małe kanały wewnętrzne nie jest łatwe, w przeciwieństwie do materiału WC8, którego średni wymiar poru, nawet po uwzględnieniu grubości filmu C8, odpowiada wymiarowi co najmniej 30 cząsteczek wody. W tym ostatnim przypadku opis bilansu energetycznego intruzji/ekstruzji komplikuje nieco obecność związanej chemicznie fazy C8, która może podlegać pewnym przemianom fazowym, w zależności od temperatury. W związku z tym wnikanie wody pomiędzy łańcuchy węglowodorowe i wędrówka do powierzchni samego nośnika mogą być w istotny sposób utrudnione. Dowodem tego jest stwierdzenie autorów pracy H11 na str. 7046, dotyczące kinetyki intruzji i ekstruzji wody dla tego materiału: „*For the (WC8+water) HLS the extrusion peak is much sharper compared to the intrusion one. Such result is in favor of the observation that the speed of the water flow upon extrusion from mesoporous grafted silica is much higher compared to the intrusion case...*”. Wiele lat temu miałem okazję analizować szczegółowo proces zwilżania faz C8 i C18 wodą (J. Goworek i wsp., *J. Chromatogr.*, 352,1986,399; J. Wawryszczuk i wsp., *Chromatographia* 25,1988,721, a wyniki prac eksperymentalnych prowadzonych techniką HPLC wskazywały na specyficzne zjawiska w obrębie węglowodorowych faz związanych, zarówno w kontakcie z wodą jak i w stanie nie zwilżonym. Wnioski wynikające z tego typu badań, w dużym stopniu zbieżne z naszymi, można znaleźć w późniejszych pracach dotyczących modyfikowanego, krzemionkowego materiału WC8 (L. Coiffard, V. Eroshenko, *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 300, 2006, 304). Niezależnie od przytoczonych uwag, z wielkim uznaniem należy przyjąć wyniki zaprezentowane w pracy H11, jako w pewnym sensie pionierskie pod względem rozszerzenia możliwości wykorzystania procesów intruzji/ekstruzji wody w układach nanoporowatych i hydrofobowych do pozyskiwania energii elektrycznej. Autorami korespondencyjnymi omawianej pracy są Y. Grosu z afiliacją (zgodnie oryginałem pracy) -*Laboratory of Thermomolecular Energetics, National Technical University of Ukraine, Kijów* oraz Jean-Pierre E. Grolier - *Universite Clermont Auvergne, CNRS, Francja*. Może trochę dziwić, że od 2017 roku, kiedy praca H11 ukazała się drukiem w czasopiśmie *ACS Appl. Mat. Interfaces*, nie rozwinięto intensywniej zainicjowanej tematyki badawczej nad transformacją energii mechanicznej w energię elektryczną oraz nie kontynuowano prac nad optymalizacją układów pozwalających na tego typu przemiany. Pewne rozwinięcie badań można znaleźć jedynie w pracy H4 (2019). Idea pompy ciepła oparta na materiałach NHLS polegająca na absorpcji ciepła z otoczenia i zamianie jej w energię elektryczną, na sposób generatora



tryboelektrycznego, wydaje się niezwykle atrakcyjna.

Równie atrakcyjnie i wręcz spektakularnie wygląda eksperyment nad wnikaniem wody w strukturę porowatego stopu typu 1.4313, zawierającego miedź, pod ciśnieniem CO₂ zmieniającym się w granicach 1 MPa do 25 MPa w szerokim przedziale temperatur (praca H12). Badany układ stanowi ciekawy przypadek zwilżania lub niezwilżania przez wodę tego samego porowatego materiału. Zmiana zwilżalności spowodowana zmianą ciśnienia CO₂ skutkuje wnikaniem wody w pory, lub jego ekstruzją. Porowatość stopu osiągnięto poprzez trawienie w kwasie, skutkujące całkowitym usunięciem Mn, Mo i Si, z jednoczesnym utworzeniem szerokich porów o wymiarze rzędu 0.5 – 2,5 μm. Utworzenie licznych porów na powierzchni stopu bardzo ładnie ilustrują załączone obrazy SEM. Przeprowadzone badania nad wypełnianiem i opróżnianiem tych porów pozwoliły na stworzenie koncepcji oryginalnego czujnika na zawartość CO₂ nad układem porowate ciało stałe+woda. Wyczerpujące rozważania nad mechanizmem pracy tego typu czujnika przedstawiono w pracy H12 (*ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020). Wpływ ciśnienia na lokalizację kropeł wody w ciele stałym omówiony jest w kontekście konkurencji oddziaływań wody i CO₂ na granicy trzech faz. Taki pogląd zawarty jest we fragmencie tekstu na str. 39760 pracy w postaci stwierdzenia: „ *The CO₂ molecules slowly adhere at the triple contact line and gradually penetrate the area below the droplet*”. Powyższa uwaga jest poparta wynikami eksperymentu symulacyjnego MD (rys.4) dla 1392 cząsteczek wody i modelowego poru o średnicy 3 nm dla ciśnień CO₂: 1, 5, 10 i 25 MPa. Jak można zauważyć, rosnące ciśnienie CO₂ nad układem powoduje stopniową izolację kropli wody od powierzchni, aż do jej całkowitego wyparcia ze struktury wewnętrznej ciała stałego. Badania przeprowadzono z użyciem CO₂ w różnych stanach fazowych. Proces przemiany kropli wody zamkniętej w wąskich porach w kroplę lewitującą nad otwartym porem bardzo efektownie ilustrują rys. 4 i 6 wymienionej pracy. Warto zauważyć, że kropla wody zachowuje swoją formę, nawet po ewakuacji z poru. Z drugiej strony trudno oprzeć się pokusie wyjaśnienia obserwowanych zjawisk poprzez proces rozpuszczania się CO₂ w wodzie. Rozpuszczalność ta jest duża i rośnie praktycznie liniowo ze wzrostem ciśnienia. Wzajemna saturacja tych składników jest opisana w pracy H12, przy okazji pomiarów kąta zwilżania. Wobec tego, zamieszczone wyjaśnienie obserwowanego zjawiska ujemnej ściśliwości układu i zmiany zwilżalności powierzchni stopu, polegające na sorpcji wody w fazie CO₂ (nazwałbym je - typu „mechanistycznego”) może mieć alternatywne wyjaśnienie w postaci konkurencyjnej sorpcji składników binarnego roztworu H₂O+CO₂ na powierzchni stopu. W takim przypadku ciekawe byłoby przeprowadzenie prostych obliczeń nad zmianą objętości kropli wody w kontekście cząstkowych molowych objętości wody i CO₂ oraz cząstkowej objętości molowej jonów



węglanowych, podczas zmiany ciśnienia CO₂. Oczywiście, nie miałyby to wpływu na stopień atrakcyjności obserwowanego zjawiska, ani nie przeczyłoby wynikom prezentowanym np. na rys.5 w pracy H12.

Spośród wielu wartościowych wyników zawartych w cyklu habilitacyjnym prac Yaroslava Grosu i wymienionych w podsumowaniu (str. 36-37, Zał. 3a) na uwagę zasługuje:

- opracowanie skutecznych procedur otrzymywania porowatych materiałów metalicznych o optymalnej, hierarchicznej strukturze porów, pozwalającej wyeliminować niekorzystne zjawiska związane z intruzją/ekstruzją cieczy

- przeprowadzenie badań porównawczych nad procesami intruzji/ekstruzji cieczy w strukturę porów materiałów twardych i elastycznych z użyciem stabilnego mechanicznie i chemicznie materiału MOF

- stwierdzenie możliwości kontrolowania zwilżalności materiałów porowatych z uwzględnieniem wielu czynników oraz ocenę przydatności badanych układów ciało stałe – ciecz do uzyskania najwyższej efektywności energetycznej cyklu intruzji-ekstruzji

- zaprezentowanie nowego typu generatora nanoelektrycznego, opis zjawiska tryboelektryzacji i propozycja jego wykorzystania do wytwarzania energii elektrycznej z uwzględnieniem bilansu energetycznego dla cyklu intruzji-ekstruzji

- opracowanie podstaw działania sensora do wykrywania CO₂ na zasadzie zmiennej, ciśnieniowo zależnej, zwilżalności porowatego ciała stałego

- opracowanie nowego typu tygli do analizy termicznej, pozwalających uniknąć pękania stopionych soli, poprzez kreowanie odpowiedniej struktury porów

W sposób oczywisty większość przeprowadzonych przez Habilitanta prac badawczych posiada oprócz walorów poznawczych również walor aplikacyjny. Dorobek naukowy Habilitanta stanowi zbiór bardzo ciekawych i inspirujących koncepcji, dotyczących energetyki procesów intruzji/ekstruzji cieczy w ośrodkach o zróżnicowanej porowatości.

Ocena osiągnięć dydaktycznych i organizacyjnych oraz aktywności na polu współpracy z innymi ośrodkami i instytucjami

Aktywność dydaktyczna Habilitanta obejmuje wykłady, ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne. Na podstawie załączonej dokumentacji domyślam się, że w ostatnich latach Habilitant prowadzi wykład na Uniwersytecie Kraju Basków w Vitoria w Hiszpanii pt. „*Materiały i metody w magazynowaniu energii cieplnej*”. Wcześniej w latach 2014 – 2015 prowadził zajęcia na Uniwersytecie Technicznym Ukrainy w Instytucie



Politechnicznym w Kijowie. Obecnie, kierując grupą badawczą CIC nergieGUNE, składającą się m.in. z dwóch stażystów post-doc, jednego doktoranta oraz studentów studiów magisterskich i licencjackich, z natury rzeczy zajmuje się kształceniem młodej kadry. Domyślam się, że zajęcia dydaktyczne obejmują głównie seminaria i konwersatoria. Lista prowadzonych zajęć ze studentami nie jest zbyt bogata, ale obejmuje ciekawą i zróżnicowaną tematykę. Trzeba przyznać, że profil tematyczny zajęć dydaktycznych Kandydata pokrywa się w zasadzie z tematyką jego prac badawczych prowadzonych w ramach osiągnięcia habilitacyjnego. Dr Y. Grosu był promotorem pomocniczym 1 pracy doktorskiej oraz promotorem 3 prac magisterskich i licencjackich oraz promotorem pomocniczym 1 pracy inżynierskiej. Podsumowując, pragnę zauważyć, że Kandydat legitymuje się osiągnięciami dydaktycznymi, związanymi z kształceniem młodej kadry, głównie poza granicami naszego kraju. Nie odnotowałem żadnych zajęć dydaktycznych, które prowadziłby na swojej obecnej macierzystej uczelni tj. Uniwersytecie Śląskim w Katowicach, na którym pracuje od trzech lat i odnosi spektakularne sukcesy zawodowe. Wyróżniony został m.in. Stypendium dla wybitnych młodych naukowców ufundowanym przez Ministra Edukacji i Nauki RP na lata 2021 – 2024.

Analizując przebieg kariery naukowej dra Y. Grosu, można być w pełni przekonany, że jest On dojrzałym pracownikiem naukowym, uprawiającym bardzo atrakcyjną tematykę badawczą. Jego kontakty międzynarodowe i współpraca z przedstawicielami wielu renomowanych ośrodków badawczymi we Francji, Włoszech, Hiszpanii, Wielkiej Brytanii i Stanów Zjednoczonych w zakresie dynamiki cieczy w układach porowatych doprowadziły do wypracowania własnej drogi rozwoju i zaowocowały wieloma wspólnymi projektami. Wszystkie ważne przykłady współpracy Kandydata są podane w dokumentacji postępowania habilitacyjnego, ale warto wymienić te, moim zdaniem, najbardziej wartościowe. Prace nad doktoratem, realizowanym w latach 2011-2015 we Francji na Uniwersytecie Clermont Auvergne (wcześniej Blaise'a Pascala) w Clermont-Ferrand, pod zespołową opieką promotorską Valentina Eroshenki z National Technical University of Ukraine w Kijowie i Jean-Marie Nedeleca z Université Clermont Auvergne i współpraca z prof. Jean-Pierre Grolierem z tego samego uniwersytetu skupiły uwagę Kandydata na procesach fizycznych zachodzących w nanoporowatych materiałach będących w kontakcie z ciekłymi i gazowymi mediami. Uniwersytet w Clermont-Ferrand (UCA) był niewątpliwie dobrym miejscem zdobywania nowych doświadczeń w zakresie zjawisk międzyfazowych, kalorymetrii i termodynamiki mieszanin. Wymienieni specjaliści z UCA są współautorami wielu prac dra Yaroslava Grosu. Z tego grona badaczy miałem okazję poznać osobiście prof. J-P. Groliera i dobrze pamiętam, że dyskusje z jego udziałem nad



problemami związanymi z równowagami fazowymi były zawsze inspirujące. Staż podoktorski w centrum badawczym CIC energiGune zaowocował wieloma wydarzeniami, niezwykle ważnymi dla początkującego naukowca i dał początek wielu cennym kontaktom międzynarodowym. Kilka staży w naukowych ośrodkach europejskich oraz USA zaowocowało nawiązaniem stałej współpracy ze specjalistami o światowej renomie takimi jak prof. Alberto Giacomello z Uniwersytetu Sapienza w Rzymie, prof. Yulong Ding z Uniwersytetu w Birmingham, prof. Simone Meloni z Uniwersytetu w Ferrarze, prof. Mirosław Chorążewski z Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, prof. Oleksandr Bondarchuk z Międzynarodowego Iberyjskiego Laboratorium Nanotechnologii w Portugalii, prof. Vitalij Zhelezny z Instytutu Chłodnictwa Narodowej Akademii Technologii Żywności w Odessie i wieloma innymi. Wszystkie wymienione przypadki współpracy krajowej i międzynarodowej zaowocowały wspólnymi projektami i licznymi publikacjami. Wartościowym elementem w profilu naukowo-dydaktycznym Habilitanta jest umiejętność pozyskiwania środków zewnętrznych na działalność badawczą. Obecnie, jako lider grupy badawczej w wymienionym centrum badawczym w Hiszpanii, dr Yaroslav Grosu kieruje dwoma projektami Unii Europejskiej o pokaźnym budżecie. Wcześniej uczestniczył w realizacji szeregu projektów w ramach programu UE Horizon 2020: ECOSLAG, ORC Plus, RESLAG, i innych. W ostatnich latach, będąc zatrudnionym na stanowisku adiunkta na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach, zdołał uzyskać pokaźne finansowanie projektu Sonata 17 w konkursie NCN. W innym projekcie finansowanym przez NCN w kategorii OPUS jest wykonawcą. Był też dwukrotnie recenzentem projektów OPUS NCN. Dr Jaroslav Grosu uzyskał w 2021 roku stypendium dla wybitnego naukowca ufundowane przez Ministra Edukacji i Nauki, a wcześniej stypendia naukowe z Uniwersytetu Sapienza w Rzymie, stypendium rządu Baskijskiego oraz stypendium doktoranckie rządu francuskiego. Od 2021 roku jest członkiem rady redakcyjnej czasopisma *Energy Storage and Saving* wydawanego przez Elsevier. Przez 4 lata był członkiem Nanouptake eCOST Action Komisji Europejskiej.

Wymienione, najważniejsze przykłady aktywności zawodowej dra Y. Grosu nie budzą wątpliwości co do Jego możliwości badawczych i zdobytych doświadczeń. Liczne recenzje artykułów skierowanych do renomowanych czasopism zagranicznych świadczą o ugruntowanej, mocnej pozycji Habilitanta w środowisku naukowym.

Podsumowanie i wnioski

Podsumowując pragnę stwierdzić, że przedstawiony zbiór publikacji, składających się na habilitacyjne osiągnięcie naukowe, oceniam bardzo pozytywnie. Osiągnięcie



naukowe zawiera liczne istotne elementy o charakterze nowości naukowej z zakresu równowag międzyfazowych, zachowania ciekłych mediów w ośrodkach nanoporowatych, dynamiki cieczy w materiałach nanoporowatych, modelowania struktury porów materiałów metalicznych, bilansu energetycznego w procesach intruzji/ekstruzji. Kompleksowe badania dużej liczby układów oraz bogata interpretacja wyników uzyskanych przy pomocy nowoczesnych technik badawczych pozwoliły na ustalenie szeregu wniosków odnośnie magazynowania i kontrolowanego rozpraszania różnych form energii. Prace Habilitanta wnoszą istotny wkład w rozwój chemii materiałowej i fizykochemii zjawisk międzyfazowych. Wyniki badań nad dynamiką cieczy w wewnętrznej przestrzeni porów ciał stałych oraz nad mechanizmem intruzji/ekstruzji cieczy do/z tych przestrzeni stwarzają możliwość licznych zastosowań nanoporowatych materiałów nowej generacji w procesach i technologiach o dużym znaczeniu w życiu codziennym.

Dr Jaroslav Grosu jest cenionym nauczycielem akademickim o bogatym doświadczeniu zawodowym i szerokiej wiedzy na temat problemów związanych z magazynowaniem energii cieplnej, technologiami dla przemysłowych procesów chemicznych, modelowaniem matematycznym. Jego osiągnięcia na polu naukowym i dydaktycznym pozwalają z pełnym przekonaniem stwierdzić, że jest osobą przygotowaną do pracy w charakterze samodzielnego pracownika naukowego.

Biorąc pod uwagę całość dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego oraz wartość merytoryczną osiągnięcia naukowego, będącego podstawą wniosku habilitacyjnego, pragnę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że dr Jaroslav Grosu osiągnął wyniki stanowiące istotny wkład w rozwój nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne, a zatem spełnia wymogi formalne określone w art. 219 ust.1 pkt2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz.U. 2022, poz. 574), dotyczące zasad przyznawania stopnia doktora habilitowanego.

