Dr Marek Danilczuk

AUTOREFERAT

do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Osiągnięcia naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego przedstawiają monotematyczny cykl 12 publikacji naukowych wydanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Temat cyklu prac

BADANIA SPEKTROSKOPOWE MEMBRAN JONOWYMIENNYCH STOSOWANYCH W OGNIWACH PALIWOWYCH

Bowling Green, Grudzień 2016

Spis Treści

1. Imię i Nazwisko	3						
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe	3						
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych						
4. Dorobek Naukowy	Dorobek Naukowy						
5. Udział w grantach i projektach badawczych	4						
6. Otrzymane nagrody i wyróżnienia	5						
7. Staże/Stypendia naukowe	5						
8. Członkowstwo organizacjach i towarzystwach naukowych	5						
9. Recenzowanie publikacji w czasopismach międzynarodowych	5						
10. Dydaktyka	6						
11. Popularyzacja nauki	6						
12. Lista publikacji	6						
13. Komunikaty naukowe	12						
14. Wybrane prace stanowiące główne osiągnięcie	19						
15. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji.	21						
15.1. Wprowadzenie	22						
15.2. Badanie mechanizmów degradacji polimerowych membran protonowymiennych							
metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR)	26						
15.2.1. Bezpośrednie pomiary EPR produktów degradacji membran per fluorowanych	26						
działanie rodników hydroksylowych.	29						
15.3. Wodorowe mikro ogniwo paliwowe do pomiarów EPR	34						
15.3.1. Procesy rodnikowe zachodzące w mikroogniwie z membraną protonowymienną pracujacym we wnece spektrometru EPR	35						
15.3.2. Stabilizacia membrany protonowymiennej Nafion przy użycju jonów Ce^{3+}	38						
15.3.3. Wpływ grubości membrany na procesy rodnikowe zachodzące w wodorowym ogniwie paliwowym	41						
 15.3.4. Procesy rodnikowe w mikro ogniwie paliwowym pracującym z sulfonowanym polietereterketonem (SPEEK). 	42						
15.4. Badania FTIR membran degradowanych w ogniwach paliwowych (<i>post mortem</i>). Rola							
atomów wodoru w procesie chemicznej degradacji membrany	45						
15.5. Wpływ struktury łańcucha bocznego na stabilność perfluorowanych jonomerów							
wystawionych na działanie rodników hydroksylowych	49						
15.6. Synteza i badania stabilności anionowymiennej membrany bazującej na	52						
15.7 Desumowania	52						
15.8 Literatura	55						
15.0. Eneratula	50						
10. Analiza olollogiallezha	02						

1. IMIĘ I NAZWISKO:

Marek Danilczuk

2. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE

- Magister chemii (1998) Tytuł pracy magisterskiej: "Synteza azotowych analogów α - tokoferolu" Promotor: Prof. dr hab. Stanisław Witkowski Wydział Chemii Uniwersytetu w Białymstoku
- Stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii (grudzień 2004)
 Tytuł rozprawy doktorskiej: "Badania EPR paramagnetycznych produktów stabilizowanych w sitach molekularnych: małe rodniki i nanocząsteczki metaliczne"
 Promotor: Prof. dr hab. Jacek Michalik Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH:

- 1998- chemik w Zakładzie Chemii i Techniki Jądrowej, IChTJ
- 2000- asystent w Zakładzie Chemii i Techniki Jądrowej, IChTJ
- 2005- obecnie adiunkt w Zakładzie Chemii i Techniki Jądrowej, IChTJ

4. DOROBEK NAUKOWY

- Liczba publikacji: 46 (Web of Science)
- Liczba prac opublikowanych przed doktoratem: 6
- Liczba prac opublikowanych po doktoracie:40
- Liczba publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie JCR: 38 (Lista Filadelfijska)
- Liczba komunikatów ustnych i posterowych: 62
- Sumaryczny Impact Factor (IF): **122.42**
- Liczba cytowań (TC): 565, bez autocytowań: 495 (Web of Science)

619 (SCOPUS)

• Hirsch Index: 14 (Web of Science, SCOPUS)

5. UDZIAŁ W GRANTACH I PROJEKTACH BADAWCZYCH

- General Motors Fuel Cell Activities Program. (2005-2010). Department of Chemistry and Biochemistry University of Detroit Mercy, Detroit, USA.
- Polymers Program of the National Science Foundation. (2005-2016) Department of Chemistry and Biochemistry University of Detroit Mercy, Detroit, USA,.
- Membranes and MEA's for Dry, Hot Operating Conditions. (2007-2011)
 U.S. Department of Energy, Cooperative Agreement No. DE-FG36-07GO17006.
 Department of Chemistry and Biochemistry
 University of Detroit Mercy, Detroit, USA,.
- University Research Program of Ford Motor Company.(2015-2016) Department of Chemistry and Biochemistry University of Detroit Mercy, Detroit, USA,
- Polysaccharides Hydrogels.(2016) Center for Photochemical Science, Department of Chemistry Bowling Green State University, Bowling Green, USA,

6. OTRZYMANE NAGRODY I WYROŻNIENIA

- **2003**-Nagroda Dyrektora IChTJ za cykl publikacji: *EPR Study of Paramagnetic Centers Stabilized in Crystalline Matrices.*
- 2004 Polish Radiation Research Society Award for series of publications; *Physicochemical studies of radiation-generated atoms and cationic aggregates of silver stabilized in zeolites and smectic structures.*
- 2008 Annual University of Detroit Mercy Faculty and Student Research Symposium Award
- 2013 KERN Entrepreneurship Education Network, Entrepreneurial Mindset Minded Research Award, Second place.
- 2014 Annual University of Detroit Mercy Faculty and Student Research Symposium Award

7. STAŻE/STYPENDIA NUKOWE

- Polish-Flemish Bilateral Research Collaboration "Radiation Induced Paramagnetic Centers in Solids: Application and Microscopic Characterization by EPR and ENDOR Techniques", University of Antwerp, Antwerp-Wilrijk, Belgium, 2000-2001
- International Atomic Energy Agency (IAEA) Fellowship, Linköping University, Sweden, 2002-2003.
- European Federation of EPR Groups; School on Modern EPR Spectroscopy, Retie, Belgium, 2002.
- European Research Training Network on Surface Active Sites & Emission Control Catalysis, Linköping University, Sweden, 2003.
- European Research Training Network on Surface Active Sites & Emission Control Catalysis, Linköping University, Sweden, 2004.
- University of Detroit Mercy, Detroit, USA, Polymers Degradation and Stability, 2005-2016.
- Bowling Green State University, Bowling Green, USA, Polysaccharide hydrogels, 2016.

8. CZŁONKOWSTWO ORGANIZACJACH I TOWARZYSTWACH NAUKOWYCH

- American Chemical Society
- Polymer Division of the American Chemical Society
- International Zeolite Association

9. RECENZOWANIE PUBLIKACJI W CZASOPISMACH MIĘDZYNARODOWYCH.

Autor jest recenzentem kilkunastu anglojęzycznych czasopism: Chemical Physics Letters, International Journal of Hydrogen Energy, Tetrahedron, Tetrahedron Letters, Journal of Molecular Catalysis, Physics and Chemistry of Minerals, Letters in Organic Chemistry, Nanotechnology, Science and Applications, Journal of Physical Chemistry, Acta Physica Polonica, Spectrochimica Acta, Nukleonika.

10. DYDAKTYKA

- 1. Prowadzenie zajęć ze spektroskopii EPR i FTIR ze studentami UDM w latach 2008-2015.
- 2. Wykłady z Chemii Fizycznej w zastępstwie Prof. Schlick.

11. POPULARYZACJA NAUKI

Dwie prace przeglądowe na temat zastosowania zeolitów w medycynie

- 1. Dlugopolska, K., Ruman, T., Pogocki, D., **Danilczuk, M**. Medyczne Zastosowania Sit Molekularnych. *Wiadomości Chemiczne* 2009, **63**, 1073-1088.
- 2. **Danilczuk, M.**, Dlugopolska, K., Ruman, T., Pogocki, D. Molecular Sieves in Medicine. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry* 2008, **8**, 1407-1417.

12. LISTA PUBLIKACJI (Web of Science)

Publikacje przed doktoratem

- Michalik, J., Brown, D., Jong-Sung Yu, Danilczuk, M., Jeong Yeon Kim, Kevan, L. Conduction electron paramagnetic resonance of metal nanoparticles in AlMCM-41 aluminosilica mesoporous molecular sieves. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2001, 3, 1705-1708. IF = 4.449 TC = 22
- Sadlo, J., Danilczuk, M., Michalik, J. Interaction of tetrameric silver with ammonia in AgCs-rho zeolite. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2001, 3, 1717-1720. IF = 4.449 TC = 2
- Michalik, J., Sadlo, J., Danilczuk, M., Perlinska, J., Yamada, H., Cationic silver clusters in zeolite rho and sodalites. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2003, 142, 311-318. IF = 0 TC = 2
- Michalik, J., Sadlo, J., Danilczuk, M. Paramagnetic Silver Clusters in Molecular Sieves: Zeolite Rho. Sol. State. Phen. 2003, 94, 197-200. IF = 0.39 TC = 2
- 5. **Danilczuk, M**., Pogocki, D., Lund, A., Michalik, J. Interaction of silver atoms with ethylene in Ag-SAPO-11 molecular sieve: an EPR and DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2004, **6**, 1165-1168. IF = 4.449

TC = 10

Lund, E., Gustafsson, H., Danilczuk, M., Sastry, M.D., Lund, A. Compounds of ⁶Li and natural Li for EPR dosimetry in photon/neutron mixed radiation fields. *Spectrochim. Acta A* 2004, 60, 1319-1326. IF = 2.653 TC = 22

Publikacje po doktoracie

- Danilczuk, M., Sadlo, J., Lund, A., Yamada, H., Michalik, J. EPR study of higly stable methyl radicals trapped in synthetic H-rho zeolite. *Nukleonika* 2005, 50, S51-S54. IF = 0.546 TC = 2
- Lund, E., Gustafsson, H., Danilczuk, M., Sastry, M.D., Lund, A., Vestad, T.A., Malinen, E., Hole, E.O., Sagstuen, E. Formates and dithionates: sensitive EPR-dosimeter materials for radiation therapy. *Applied Radiation and Isotopes* 2005, 62, 317-324.
 IF = 1.136 TC = 37
- Gustafsson, H., Danilczuk, M., Sastry, M.D., Lund, A. and Lund, E. Enhanced sensitivity of lithium dithionates doped with rhodium and nickel for EPR dosimetry. *Spectrochimica Acta A* 2005, 62, 614-620. IF = 2.653 TC = 17
- Danilczuk, M., Lund, A., Sadlo, J., Yamada, H., Michalik, J. Conduction electron spin resonance of small silver particles. *Spectrochimica Acta A* 2006, 63, 189-191. IF = 2.653 TC = 79
- 11. Sastry, M.D., Gustafsson, H., Danilczuk, M., Lund, A. Dynamical effects and ergodicity in the dipolar glass phase: evidence from time-domain EPR and phase memory time studies of AsO₄⁴⁻ in Rb_{1-x}(NH₄)_xH₂PO₄ (x = 0, 0.5, 1). *Journal of Physics: Condensed Matter* 2006, 18, 4265-4284. IF = 2.209 TC = 0
- 12. Schlick, S., Bosnjakovic, A., **Danilczuk**, **M**., Direct ESR and spin trapping methods for the study of radicals in PEMs and model compounds exposed to oxygen radicals, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 2006, **232**, 187.
- 13. **Danilczuk, M.**, Pogocki, D., Lund, A., Michalik, J. EPR and DFT Study on the Stabilization of Radiation-Generated Methyl Radicals in Dehydrated Na-A Zeolite. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, **110**, 24492-24497.

IF = 3.187 TC = 8

- 14. Michalik, J., Sadlo, J., Danilczuk, M., Turek, J. Stabilization of reactive intermediates in molecular sieves. *Research Chemical Intermediates* 2007, 33, 793-806. IF = 1.833 TC = 2
- 15. Perkowski, A.J., **Danilczuk, M.**, Stevens, J.E., Schlick, S. Ab Initio Molecular Orbital Study of Allyl Radicals and DMPO/OH Spin Adduct, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 2007, **233**, 358-PHYS.
- 16. Pogocki, D., Ruman, T., Danilczuk, M., Danilczuk, M., Celuch, M., Walajtys-Rode, E. Application of nicotine enantiomers, derivatives and analogues in therapy of neurodegenerative disorders. *European Journal of Pharmacology* 2007, 563, 18-39. IF = 2.730 TC = 27
- Strzelczak, G., Sadlo, J., Danilczuk, M., Stachowicz, W., Callens, F., Vanhaelewyn, G., Goovaerts, E., Michalik, J. Multifrequency electron paramagnetic resonance study on deproteinized human bone. *Spectrochimica Acta A* 2007, 67, 1206-1209. IF = 2.653 TC = 10
- 18. Danilczuk, M., Gustafsson, H., Sastry, M.D., Lund, E. Development of nickel doped lithium formate as potential EPR dosimeter for low dose determination. *Spectrochimica Acta A* 2007, 67, 1370-1373. IF = 2.653 TC = 3
- 19. Lund, A., Macomber, L.D., Danilczuk, M., Stevens, J.E., Schlick, S. Determining the Geometry and Magnetic Parameters of Fluorinated Radicals by Simulation of Powder ESR Spectra and DFT Calculations: The Case of the Radical RCF₂CF₂ in Nafion Perfluorinated Ionomers, *Journal of Physical Chemistry B* 2007, 111, 9484-9491. IF = 3.187 TC = 16
- 20. Danilczuk, M., Bosnjakovic, A., Kadirov, M.K., Schlick, S. Direct ESR and spin trapping methods for the detection and identification of radical fragments in Nafion membranes and model compounds exposed to oxygen radicals. *Journal of Power Sources* 2007, 172, 78-82. IF = 6.333 TC = 19
- Danilczuk, M., Gustafsson, H., Sastry, M.D., Lund, E., Lund, A. Ammonium Dithionate a New Material for Highly Sensitive EPR Dosimetry. *Spectrochimica Acta A* 2008, 69, 18-21.

IF = 2.653 TC = 9

- Danilczuk, M., Pogocki, D., Turek, J., Sadlo, J., Michalik, J. Organosilver radicals in molecular sieves. *Studies Surf. Sci. Catal.* 2008, 174, 933-936.
 IF = 0 TC = 1
- Danilczuk, M., Dlugopolska, K., Ruman, T., Pogocki, D. Molecular Sieves in Medicine. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry* 2008, 8, 1407-1417. IF = 2.841 TC = 19
- 24. Danilczuk, M., Coms, F.D., Schlick, S. Fragmentation of Fluorinated Model Compounds Exposed to Oxygen Radicals: Spin Trapping ESR Experiments, and Implications for the Behavior of Proton Exchange Membranes Used in Fuel Cells. *Fuel Cells* 2008, 8, 436-452. IF = 1.769 TC = 34
- 25. Dlugopolska, K., Ruman, T., Danilczuk, M., Pogocki, D. The Analisys of Nuclear Magnetic Resonance Shifts of High-Spin Cobalt (II) Pyrazolyborate Complexes. *Applied Magnetic Resonance*. 2008, 35, 271-283. IF = 0.884 TC = 1
- Danilczuk, M., Pogocki, D., Lund, A. Interaction of CH₂OH with silver cation in Ag-A/CH₃OH zeolite: A DFT study. *Chemical Physics Letters* 2009, 469, 153-156.
 IF = 1.86 TC = 3
- 27. Danilczuk, M., Coms, F.D., Schlick, S. Visualizing Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell Inserted in the ESR Resonator: Detection by Spin Trapping of Oxygen Radicals, Nafion-Derived Fragments, and Hydrogen and Deuterium Atoms. *Journal of Physical Chemistry B* 2009, 113, 8031-8042.
 IF = 3.187 TC = 72
- 28. Schlick, S., Perkowski, A.J., Lin, L., Mao, Q.H., **Danilczuk, M.** Stabilization of Perfluorinated Membranes Used in Fuel Cells: The Case of Cerium Ions. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 2009, **238**, 27-POLY.
- 29. Schlick S., Danilczuk, M., Coms F.D., Degradation of fuel cell membranes using ESR methods. Ex situ and in situ experiments, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 2009, **238**, 434-POLY.

- 30. Danilczuk, M., Schlick, S., Coms, F.D. Cerium(III) as a Stabilizer of Perfluorinated Membranes Used in Fuel Cells: In Situ Detection of Early Events in the ESR Resonator. *Macromolecules* 2009, 42, 8943-8949.
 IF = 5.554 TC = 35
- 31. Danilczuk, M., Perkowski, A.J., Schlick, S. Ranking the Stability of Perfluorinated Membranes to Attack by Hydroxyl Radicals. *Macromolecules* 2010, 43, 3352-3358. IF = 5.554 TC = 34
- 32. Danilczuk, M. and Lund, A. Adsorption of NO in Li-Exchanged Zeolite LTA. A Density Functional Theory Study. *Chemical Physics Letters*. 2010, 490, 205-209.
 IF = 1.86 TC = 7
- 33. Dlugopolska, K., Kisala, J., Danilczuk, M., Pogocki, D., Ruman, T. The Analysis of Hyperfine Shifts of Mono-ligand High-Spin Cobalt(II) Pyrazolylborate Complexes. *Applied Magnetic Resonance* 2010, 38, 321-335. IF = 0.884 TC = 0
- 34. FTIR study of perfluorinated ionomer membranes and model compounds Schlick, S., Lin, Lu, Danilczuk, M, Hamrock, S.J., Schaberg, M.S. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 2010, 240, 187, 151-FUEL. TC = 1
- 35. Danilczuk, M., Lin, L., Schlick, S., Hamrock, S., Schaberg, M.S. Understanding the Fingerprint FTIR Region of Perfluorinated Ionomer Membranes and Corresponding Model Compounds: Experiments and DFT Calculations. *Journal of Power Sources* 2011, 196, 8216-8224. IF = 6.333 TC = 25
- 36. Danilczuk, M., Lancucki, L., Schlick, S., Hamrock, S.J., Haugen, G.M. In-Depth Profiling of Degradation Processes in a Fuel Cell: 2D Spectral-Spatial FTIR Spectra of Nafion Membranes. ACS Macro Letters 2012, 280-285. IF = 5.766 TC = 11
- 37. Lund, A. Danilczuk, M. Monomer- and polymer radicals of vinyl compounds: EPR and DFT studies of geometric and electronic structures in the adsorbed state. *Spectrochimica Acta Part A* 2012, 98, 367-377. IF = 2.653

TC = 0

- 38. Lancucki, L., Schlick, S., Danilczuk, M., Coms, F.D., Kruczala, K. Sulfonated poly(benzoyl paraphenylene) (SParmax) as a membrane for PEM FC: Ex situ and in situ experiments of thermal and chemical stability. *Polymers Degradation and Stability* 2013, 98, 3-11.
 IF = 3.120 TC = 11
- 39. Schlick, S., Spulber, M., **Danilczuk, M**.Spin trapping in materials: Focus on the hydrogen economy, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 2013, **245**, 532-POLY
- 40. Lin, L., Danilczuk, M., Schlick,S. ESR Study of Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell: Effect of Membrane Thickness. *Journal of Power Sources* 2013, 233, 98-103.
 IF = 6.333 TC = 4
- 41. Danilczuk, M., Schlick, S., Coms, F.D. Detection of Radicals by Spin Trapping ESR in a Fuel Cell Operating with a Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) Membrane. *Macromolecules* 2013, 46, 6110-6117. IF = 5.554 TC = 11
- Schlick, S., Danilczuk, M., Spulber, M. Using spin trapping electron spin resonance for determining the degradation mechanism of membranes used in fuel cells. *Molecular Physics* 2013, 111, 2738-2745. IF = 1.837 TC = 1
- 43. Schlick, S., Pinteala, M., **Danilczuk, M.** Coms F.D., Comparing ex situ and in situ fragmentation of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes, *Abstract of Papers of the American Chemical Society* 2014, **248**, 759-POLY
- Bosnjakovic, A., Danilczuk, M., Schlick, S., Xiong, P.N., Haugen, G.M., Hamrock, S.J. An attempt to generate anion exchange membranes by amination of the perfluorinated 3M precursor leads to the hydrolysis of the precursor. *Journal of Membranes Science*. 2014, 467, 136-141.
 IF = 5.557 TC = 6
- 45. Brush, D., Danilczuk, M., Schlick, S. Phase separation in sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) ionomers by spin probe ESR: Effect of the degree of sulfonation and water content *Macromolecules* 2015, 48, 637-644. IF=5.554 TC =1

Schlick, S., Danilczuk, M., Drews, A.R., Kukreja, R.S., Scavenging of Hydroxyl Radicals by Ceria Nanoparticles: Effect of Particle Size and Concentration, *Journal of Physical Chemistry C*. 2016, 120, 6885-6890. IF = 4.509

Pozostałe Publikacje

1. Dlugopolska, K., Ruman, T., Pogocki, D., **Danilczuk, M**. Medyczne Zastosowania Sit Molekularnych. *Wiadomości Chemiczne* 2009, **63**, 1073-1088.

11. KOMUNIKATY NAUKOWE (postery, komunikaty ustne, wykłady)

Przed doktoratem

- 1. Michalik, J., Sadło, J., Perlińska, J., **M. Danilczuk**, Yamada, H., Paramagnetic Silver Clusters in Sodalites International Workshop on Reactive Intermediates IWRI'99, Szczyrk 22-27.08.1999
- 2. Michalik, J., Sadło, J., Perlińska, J., **Danilczuk, M.**, Yamada, H. Paramagnetyczne aglomeraty srebra w sodalitach, II Sympozium Chemii i Techniki Radiacyjnej, Lądek Zdrój, 20-23.09. 1999
- 3. **Danilczuk, M.**, J-S. Yu, Brown, D., Kevan, L. and Michalik, J. Conduction Electron Spin Resonance of Metallic Particles in Mesoporous Materials, Bilateral Workshop on "Radiation-Induced Paramagnetic Defects in Solids", Ghent, Belgium, 29-30.05.2000
- 4. **Danilczuk, M.**, Yu, J-S., Brown, D., Kevan, L. and Michalik, J. Conduction Electron Spin Resonance of Metallic Particles in Mesoporous Materials, Eighth Meeting of the Benelux Society, Ghent, Belgium, 29.05.2000
- 5. Sadlo, J., **Danilczuk, M.**, Michalik, J. Interaction of Tetrameric Silver with Ammonia in AgCs-rho Zeolite, 33rd Annual International Meeting of the ESR Group Royal Society of Chemistry and Joint Meeting with the European Federation of EPR Groups (EFEPR), University of East Anglia and John Innes Research Centre, Norwich U.K. (10.9. 15.9.2000)
- 6. Michalik, J., Brown, D., Yu, J-S., Danilczuk, M., Kim, J.Y., Kevan, L. Conduction Electron Spin Resonance (CESR) of Metallic Particles in Mesoporous Materials, 33rd Annual International Meeting of the ESR Group Royal Society of Chemistry and Joint Meeting with the European Federation of EPR Groups (EFEPR), University of East Anglia and John Innes Research Centre, Norwich U.K. (10.9. - 15.9.2000)
- Danilczuk, M., Yu, J-S., Brown, D., Kevan, L., Michalik, J. Conduction Electron Spin Resonance (CESR) of Metalic Particles in Mesoporous Materials, 6th International Meeting on Pulse Investigations in Chemistry, Biology and Physics PULS'2000, Łeba (9–15.09.2000)
- 8. Perlińska, J., **Danilczuk, M.**, Yamada, H. and Michalik, J. Cationic Silver Clusters in Sodalites, 6th International Meeting on Pulse Investigations in Chemistry, Biology and Physics PULS'2000, Łeba (9–15.09.2000)
- Danilczuk, M., Yu, J-S., Brown, D., Kevan, L., Michalik, J. Conduction Electron Spin Resonance (CESR) of Metalic Particles in Mesoporous Materials, XIX International Seminar on Modern Magnetic Resonances RAMIS'2001 joint III International Meeting of the Polish EPR Group, Poznań-Będlewo (6-10.05.2001)

- Sadlo, J., Danilczuk, M., Michalik, J. Interaction of Tetrameric Silver with Ammonia in AgCs-rho Zeolite, XIX International Seminar on Modern Magnetic Resonances RAMIS'2001 joint III International Meeting of the Polish EPR Group, Poznań-Będlewo (6-10.05.2001)
- 11. Michalik, J., Sadlo, J., **Danilczuk, M.**, Organosilver Radicals in Molecular Sieves Exposed to Methanol and Ethanol, 3rd International Workshop on the Structure of Oxygen Radicals in Irradiated Solids SORIS 2001, Nieborów, Poland (19.05–23.05.2001)
- 12. Michalik, J., **Danilczuk, M.**, Perlińska, J., Sadlo, J. Aglomeraty srebra indukowane radiacyjnie w sodalitach i zeolicie rho, XII Zjazd PTBR, Kraków (10-12.09.2001)
- 13. Michalik, J., Sadlo, J., **Danilczuk, M.**, Perlinska, J. Silver clusters in molecular sieves, 35th Annual International Meeting "Advanced Techniques and Applications of EPR", Aberdeen, Scotland, UK (7-11.04.2002)
- 14. **Danilczuk, M.**, Sadlo, J., Michalik, J. Badania EPR rodników metylowych w napromienionym zeolicie A, Szkoła Fizykochemii Organicznej "Nowe metody w spektroskopii molekularnej", Karpacz (10-15.06.2002)
- 15. Michalik, J., Sadlo, J., **Danilczuk, M.**, Perlinska, J., Yamada, H. Cationic silver clusters in zeolite rho and sodalite, 2nd FEZA Conference, Taormina, Italy (1-5.09.2002)
- 16. Michalik, J., Sadlo, J., **Danilczuk, M.**, Paramagnetic silver clusters in molecular sieves: zeolite rho, EMRS Fall Meeting, Warsaw (15-18.09.2002)
- 17. **Danilczuk, M.**, Michalik, J., Sadlo, J., Lund, A. Cationic silver clusters in zeolite rho and sodalite, Modern EPR Spectroscopy EU Summer-School, Retie, Belgium, Dec. 1-7, 2002
- Lund, E., Gustafsson, H., Danilczuk, M., Sastry, M.D., Lund, A., Vestad, T.A., Malinen, E., Hole E.O. and Sagstuen, E. Formates and dithionates: sensitive EPR-dosimeter materials for radiation therapy, 6 th International symposium on ESR dosimetry and applications, October 12-16, 2003, SP – Brazil
- 19. Michalik, J., Sadlo, J., **Danilczuk, M.**, Kevan, L. ESR and ESEEM Study of Silver Clusters in ZK-4 Zeolites, 45th Rocky Montain Conference on Analytical Chemistry, Denver, Colorado, USA (27-31.07.2003)
- Interaction of silver atoms with ethylene in Ag-SAPO-11 molecular sieve: an EPR and DFT study. Danilczuk, M., Pogocki, D., Lund, A., Michalik J. European Research Training Network on Surface Active Sites & Emission Control Catalysis Meeting, Cork, Ireland, 17-23. October 2003.
- 21. **Danilczuk, M.** and Lund, A. EPR Studies of NO adsorbed on Titanium Oxides, Research and Training Network: Surface Active Sites and Emission Control Analysis, Otto von Guericke University Magdeburg, Magdeburg, Germany, 12-14 May, 2004.

- 22. Michalik, J., Sadlo, J., **Danilczuk, M.,** Kevan, L. Stabilizacja tetramerów srebra w zeolitach ZK-4, XIII Zjazd PTBR, Łódź, 13-16.09.2004.
- 23. **Danilczuk, M.,** Sadlo, J., Lund, A., Yamada, H., Michalik, J.: "EPR study of highly stable methyl radicals trapped in synthetic H-rho zeolite, XIII Zjazd PTBR, Łódź, 13-16.09.2004.
- 24. Michalik, J., Sadlo, J., **Danilczuk, M.,** Yu, Y-S., Kevan, L. Stabilization of cationic silver clusters in ZK-4 zeolite, 4th Asia Pacific EPR/ESR Symposium, Bangalore, India, 21-25.11.2004.

Prezentacje po doktoracie

- 25. Michalik, J., Sadło, J., **Danilczuk, M.,** Turek, J. Metal clusters in zeolites", 2nd Poland-Japan Workshop on Materials Science "Materials for Sustainable Development in 21st Century, Warsaw, October 12-15. 2005.
- 26. Michalik, J., **Danilczuk, M.,** Pogocki, D., Turek J. and Lund, A. Interaction of silver atoms with ethylene in Ag-SAPO-11 molecular sieve, Advanced Techniques & Applications of EPR, The 38th Annual International Meeting 20th 25th March 2005 at the University of Bath, UK.
- 27. Gustafsson, H., Danilczuk, M., Sastry, M.D., Lund, A. and Lund, E. Enhanced sensitivity of EPR dosimeters using metal ions as dopants. "Advanced Techniques & Applications of EPR", The 38th Annual International Meeting 20th 25th March 2005 at the University of Bath, UK.
- 28. **Danilczuk, M.,** Lund, A., Schlick, S., Density Functional Theory Studies of Fluorine Hyperfine Splitting Constants for the -OCF₂ĊF₂ Radical in UV-irradiated Nafion and Dow Ionomers, Gordon Research Conference on Fuel Cells, Bryant University, RI, 17-22 July 2005.
- 29. Sadlo, J., Michalik, J., **Danilczuk, M.,**J. Turek, Silver Clusters In Molecular Sieves, E-MRS Fall Meeting, 4-8 September, 2006, Warsaw, Poland.
- 30. Schlick, S. and **Danilczuk, M.** Spin Trapping ESR Methods for the Study of Membrane Degradation in Fuel Cells, UDM Research Symposium, 21 September 2006.
- 31. Perkowski, A.J., **Danilczuk, M.,** Stevens J.E. and Schlick, S. Ab Initio Molecular Orbital Study of Allyl Radicals and DMPO/OH Spin Adduct, UDM Research Symposium, 21 September 2006.
- 32. Perkowski, A.J., **Danilczuk, M.**, Stevens, J.E., Schlick, S. ESR Spectra and *Ab initio* DFT Calculations of the DMPO/•OH Adduct, ACS National Meeting, Chicago, IL, 24-29 March 2007.

- 33. Danilczuk, M. and Schlick, S. ESR and Polymers in the Hydrogen Economy: ESR and Spin Trapping Methods for the Study of Fragmentation in Polymeric Membranes Used in Fuel Cells, 30th International EPR Symposium, Beaver Run Resort, Breckenridge, Colorado, 22 – 26 July, 2007.
- 34. Michalik, J., **Danilczuk, M.,** Turek, J. and Sadlo, J. Radical Intermediates in Molecular Sieves 15th International Zeolite Conference, Beijing, China, 12-17August 2007.
- 35. Michalik, J., Yamada, H., Sadło, J., Turek, J., **M. Danilczuk** Metal Clusters And Nanoparticles In Molecular Sieves, ISSEM 2007, Oct. 29, 2007 Nov. 01.
- 36. Schlick, S. and **Danilczuk, M.** Polymers in the Hydrogen Economy: Study of Fragmentation in Polymeric Fuel Cell Membranes Using Direct ESR and Spin Trapping Methods, 10th Pacific Polymer Conference, Kobe, Japan., 4-7 December 2007.
- 37. Michalik, J., Turek, J., **Danilczuk, M.,** Sadło, J. EPR Spectroscopy for Free Radical Research wykład edukacyjny na zaproszenie Workshop on Radiation and Photochemistry (ISRAP 2008), Mumbai, Indie 3-5.02.2008.
- 38. Michalik, J., Turek, J., **Danilczuk, M.**, Sterniczuk, M. and Sadło, J. Organosilver Radical In Molecular Sieves, The 41st Annual International Meeting Of The Electron Spin Resonance Group Of The Royal Society Of Chemistry, "Advanced Techniques And Applications Of EPR", University College London 6-10 April 2008.
- 39. **Danilczuk, M.**, Pogocki, D., Turek, J., Sadlo, J. and Michalik, J. Organosilver radicals in molecular sieves, Zeolites and related materials: trends targets and challenges: Proc. of the 4th Intern. FEZA conf., Paris, France, 2-6 September 2008.
- 40. Michalik, J., Turek, J., **Danilczuk, M.,**M. Sterniczuk, Sadło, J., Organic radicals in Zeolites 41th Annual International Meeting of ESR Group of RSC, Londyn, Wielka Brytania, 5-12.04.2008.
- 41. Michalik, J., Sadło, J., Turek, J., Danilczuk, M., Sterniczuk, M. Reactivity of Silver Paramagnetic Clusters in Zeolites Asia Pacific Society EPR symposium 2008, Cairns, Australia 13-18.07.2008.
- 42. Schlick, S., **Danilczuk, M.** and Coms, F.D. Visualizing Chemical and Electrochemical Reactions, and Crossover Processes in a Fuel Cell by Spin Trapping ESR Methods, Advances in PEM Fuel Cell Systems, Asilomar, CA, 15-18 February 2009.
- 43. **Danilczuk, M.**, Perkowski, A.J. and Schlick, S. Comparing the Stability of Nafion and 3M Membranes Exposed to Hydroxyl Radicals: Spin Trapping Experiments, Advances in PEM Fuel Cell Systems, Asilomar, CA, 15-18 February 2009 (poster presentation).

- 44. Schlick, S., **Danilczuk, M.** and Coms, F.D., Degradation of Fuel Cell Membranes Using ESR Methods: *Ex Situ* and *In Situ* Experiments, ACS National Meeting, Washington DC, 16-20 August, 2009.
- 45. Schlick, S., Perkowski, A.J., Lin, L., Mao, Q. and **Danilczuk**, **M.** Stabilization of Perfluorinated Membranes Used in Fuel Cells: The Case of Cerium Ions, ACS National Meeting, Washington DC, 16-20 August, 2009.
- 46. Schlick, S., Lin, L., **Danilczuk, M.**, Hamrock, S.J. and Schaberg, M. S. FTIR Study of Perfluorinated Ionomer Membranes and Model Compounds, ACS National Meeting, Boston, MA, 22-26 August, 2010.
- 47. Schlick, S., **Danilczuk, M.** and Lin, L. Membrane Durability: From Ranking of Membrane Stability to an Understanding of the Fingerprint FTIR Spectra of Perfluorinated Ionomer Membranes, Advances in PEM Fuel Cell Systems, Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Systems, Asilomar Conference Grounds, Pacific Grove, CA, USA, February 17-20, 2013.
- 48. **Danilczuk, M.**, Lancucki, L. and Schlick, S. 2D Spectral-Spatial FTIR of Degraded Nafion Membranes, Advances in PEM Fuel Cell Systems, Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Systems, Asilomar Conference Grounds, Pacific Grove, CA, USA, 20-23 February 2011.
- 49. Lancucki, L., Kruczala, K., **Danilczuk, M.** and Schlick, S. In Situ and Ex Situ Experiments on Sulfonated PARMAX: Thermal and Chemical Stability, Asilomar, CA, 20-23 February 2011
- 50. **Danilczuk, M.**, Lancucki, L. and Schlick, S. In-Depth Profiling of Degraded Nafion Membranes, UDM Research Symposium, 19 April 2011.
- 51. Lancucki, L., Kruczala, K., **Danilczuk, M.** and Schlick, S. In Situ and Ex Situ Experiments on Sulfonated PARMAX: Thermal and Chemical Stability, UDM Research Symposium, 19 April 2011.
- 52. Schlick, S., Spulber, M. and **Danilczuk**, **M**. Spin Trapping in the Hydrogen Economy, Rocky Mountain Conference, Spin Trapping Symposium, 26 July, 2011.
- 53. **Danilczuk**, **M.**, Lancucki, L., Schlick, S., Hamrock, S.J. and Haugen, G. Comparing Ex Situ and In Situ Membrane Degradation Processes in Fuel Cells: Deductions from Spin-Trapping ESR and 2D Spectral-Spatial FTIR, UDM Research Symposium, Detroit, MI, April 2012.
- 54. Schlick, S., **Danilczuk, M.** and Spulber, M. Re-thinking Fragmentation of Membranes in PEM Fuel Cells: Ex Situ vs In Situ Experiments, and Hydroxyl Radicals vs Hydrogen Atoms as Major Aggressors, Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Systems, Asilomar Conference Grounds, Pacific Grove, CA, USA, February 17-20, 2013.

- 55. Schlick, S., Pinteala, M. and **Danilczuk, M.** Spin trapping in materials: Focus on the hydrogen economy, 245th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans, LA, United States, April 7-11, 2013.
- 56. Bosnjakovic, A., **Danilczuk, M.**, Schlick, S., Xiong, Pa N., Haugen, G.M. and Hamrock, S.J A New Challenge in Fuel Cell Research: Platinum-Free Anion Exchange Membrane Fuel Cells, UDM Research Symposium, Detroit, MI, October 2013.
- 57. Brush, D. **Danilczuk, M.** and Schlick, S. Phase Separation in the Hydrated Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) Ionomer: From Electron Spin Resonance (ESR) Spin Trapping to Spin Probing., UDM Research Symposium, Detroit, MI, October 2013.
- 58. Schlick, S., Pinteala, M., **Danilczuk, M.**, Coms, F.D. Comparing ex situ and in situ fragmentation of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes., 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, CA, United States, August 10-14, 2014.
- 59. Brush, D., **Danilczuk, M.**, Schlick, S. The Effect of Water Content and Degree of Sulfonation on Phase Separation in Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) (SPEEK) Ionomer Studied By ESR Nitroxide Spin Probing, UDM Research Symposium, Detroit, MI, November 2014.
- 60. **Danilczuk, M.** and Schlick, S. Stabilization of Membranes Used in Fuel Cells by Ceria Nanoparticles, UDM Research Symposium, Detroit, MI, April 2014.
- 61. Hosea, B., **Danilczuk**, M. and Schlick, S. Dynamic and Location of Hydrophobic 7-, 12and 16- Doxyl-Stearic Acid Spin Probes in Sulfonated Poly(ether ether ketone) Ionomer; Electron Spin Resonance Studies, UDM Research Symposium, Detroit, MI, November 2015.

Wygłosiłem dwa referaty na konferencjach międzynarodowych:

- 1. **Danilczuk, M**., Stabilization of Perfluorinated membranes Used in fuel cells: The case of Cerium ions, *American Chemical Society National Meeting & Exposition. August 16-20, 2009, Washington, DC, USA.*
- 2. **Danilczuk, M.,** FTIR study of perfluorinated ionomer membranes and model compounds, *American Chemical Society National Meeting & Exposition. August, 2009, Boston, USA*

Inne wystąpienia:

- 1. **Danilczuk, M.**, In-situ fuel cell, ESR spin trapping, *General Motors Electrochemical Energy Research Lab, 10 Carriage Street, Honeoye Falls, New York,* 4 September 2008.
- Danilczuk, M., Methods for the Study of Degradation and Stabilization, *Center for Photochemical Sciences, Bowling Green State University, Bowling Green, OH*, February 2, 2016.
- **3.** Danilczuk, M., Degradation and Stabilization of polymeric membranes used in fuel cells. *General Motors Company, Global Fuel Cell Activities, Pontiac, MI, 48340, USA*, October 24, 2016.

14. WYBRANE PRACE STANOWIĄCE GŁOWNE OSIAGNIĘCIE

Przedstawiony cykl prac pt. "*Badania spektroskopowe membran jonowymiennych stosowanych w ogniwach paliwowych*" obejmuje 12 publikacji, IF= 60.681, TC=268 [kolejność cytowania]:

- H1 [21] Danilczuk, M., Bosnjakovic, A., Kadirov, M.K., Schlick, S., Direct ESR and spin trapping methods for the detection and identification of radical fragments in Nafion membranes and model compounds exposed to oxygen radicals *J. Power Sources* 172 (2007) 78-82. IF = 6.217 TC = 17
- H2 [23] Lund, A., Macomber, L.D., Danilczuk, M., Stevens, J.E., Schlick, S., Determining the Geometry and Magnetic Parameters of Fluorinated Radicals by Simulation of Powder ESR Spectra and DFT Calculations: The Case of the Radical RCF_2CF_2 in Nafion Perfluorinated Ionomers *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 9484-9491. IF=3.302 TC = 18
- H3 [24] Danilczuk, M., Coms, F.D., Schlick, S. Fragmentation of Fluorinated Model Compounds Exposed to Oxygen Radicals: Spin Trapping ESR Experiments, and Implications for the Behavior of Proton Exchange Membranes Used in Fuel Cells *Fuel Cells* 8 (2008) 436-452. IF=2.080 TC = 32
- H4 [26] Danilczuk, M., Coms, F.D., Schlick, S. Visualizing Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell Inserted in the ESR Resonator: Detection by Spin Trapping of Oxygen Radicals, Nafion-Derived Fragments, and Hydrogen and Deuterium Atoms J. Phys. Chem. B 113 (2009) 8031-8042.
 IF=3.302 TC = 63
- H5 [27] Danilczuk, M., Schlick, S., Coms, F.D. Cerium(III) as a Stabilizer of Perfluorinated Membranes Used in Fuel Cells: In Situ Detection of Early Events in the ESR Resonator *Macromolecules* 42 (2009) 8943-8949.
 IF=5.80 TC = 32
- H6 [54] Danilczuk, M., Perkowski, A.J., Schlick, S. Ranking the Stability of Perfluorinated Membranes to Attack by Hydroxyl Radicals *Macromolecules* 43 (2010) 3352-3358. IF=5.80 TC = 35

- H7 [53] Danilczuk, M., Lin, L., Schlick, S., Hamrock, S. Schaberg, M.S. Understanding the Fingerprint FTIR Region of Perfluorinated Ionomer Membranes and Corresponding Model Compounds: Experiments and DFT Calculations *J. Power Sources* 196 (2011) 8216-8224. IF=6.217 TC = 21
- H8 [52] Danilczuk, M., Lancucki, L., Schlick, S., Hamrock, S.J., Haugen, G.M., In-Depth Profiling of Degradation Processes in a Fuel Cell: 2D Spectral-Spatial FTIR Spectra of Nafion Membranes ACS Macro Lett. 2012) 280-285.
 IF=5.764 TC = 12
- H9 [28] Lin, L., Danilczuk, M., Schlick, S., ESR Study of Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell: Effect of Membrane Thickness J. Power Sources 233 (2013) 98-103.
 IF = 6.217 TC = 3
- H10 [29] Danilczuk, M., Schlick, S., Coms, F.D., Detection of Radicals by Spin Trapping ESR in a Fuel Cell Operating with a Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) Membrane *Macromolecules* 46 (2013) 6110-6117. IF=5.80 TC = 5
- H11 [69] Bosnjakovic, A., Danilczuk, M., Schlick, S., Xiong, P.N., Haugen, G.M., Hamrock, S.J., An attempt to generate anion exchange membranes by amination of the perfluorinated 3M precursor leads to the hydrolysis of the precursor *J. Membr. Sci.* 467 (2014) 136-141.
 IF=5.056 TC = 3
- H12 [49] Brush, D., Danilczuk, M., Schlick, S., Phase separation in sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) ionomers by spin probe ESR: Effect of the degree of sulfonation and water content *Macromolecules* 48 (2015) 637-644.
 IF=5.80 TC = 1

15. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PRACACH PRZEDSTAWIONYCH DO HABILITACJI

Głównym celem mojej pracy było poznanie procesów rodnikowych zachodzących w pracującym wodorowym ogniwie paliwowym (FC) z membraną protonowymienną (PEM). Badania prowadzone przeze mnie, miały także na celu poznanie mechanizmów chemicznej degradacji elektrolitu polimerowego. Znajomość mechanizmów reakcji zachodzących w pracującym ogniwie jak i opracowanie metod ograniczających jego degradację w warunkach pracy ogniwa. Prace badawcze zostały prowadzone w ścisłej współpracy z:

- General Motors Corporation, Fuel Cell Research Labs, USA
- 3M Fuel Cell Components Group, USA
- Giner Electrochemical Systems, LLC, USA

15.1 Wprowadzenie

Ogniwa paliwowe (FC) są to urządzenia przetwarzające energię chemiczną na energię elektryczną. W ciągu ostatnich dziesięcioleci ogniwa paliwowe przyciągają sporo uwagi, jako alternatywne źródła energii do zastosowań w przemyśle motoryzacyjnym, urządzeniach mobilnych czy stacjonarnych. Ze względu na duż sprawność oraz zerową emisję substancji szkodliwych ogniwa paliwowe zaliczają się do najbardziej efektywnych i przyjaznych środowisku urządzeń służących do konwersji i wytwarzania energii.

Chociaż odkrycie zasady działania ogniw paliwowych przypisuje się szwajcarowi Christianowi F. Schönbein, jednak to walijski naukowiec sir William Grove w 1839 roku opisał zasadę działania ogniwa paliwowego [1], a następnie w 1842 zbudował pierwsze działające ogniwo.[2] W praktyce ogniwa paliwowe zostały po raz pierwszy użyte dopiero na początku lat 60-tych ubiegłego wieku podczas amerykańskiego programu kosmicznego. Oprócz wytwarzania energii elektrycznej ogniwa te służyły także do wytwarzania wody pitnej. W ówczesnych czasach, wysoki koszt materiałów używanych do produkcji, ograniczona wydajność oraz szybkie starzenie, spowodowane degradacją stałego elektrolitu polimerowego uniemożliwiły komercjalizację ogniw paliwowych. Obecnie, pomimo zastosowania nowych materiałów, problemy związane z degradacją stałego elektrolitu, niska niezawodność i wysokie koszty produkcji uniemożliwiają zastosowanie ogniw paliwowych na szeroką skalę.[3]

Kluczowym elementem wodorowego ogniwa paliwowego jest membrana protonowymienna (proton exchange membrane, PEM), która wchodzi w skład zespołu elektrod membranowych (membrane electrode assembly, MEA). W celu zapewnienia dobrego kontaktu pomiędzy membraną a elektrodami, po naniesieniu warstw katalizatora na powierzchnię membrany, całość jest prasowana pod ciśnieniem w podwyższonej temperaturze. Zespół elektrod membranowych umieszczony jest pomiędzy płytami bipolarnymi, zadaniem których jest równomierne rozprowadzanie gazów na powierzchni elektrod jak i odprowadzenie ładunku. Ze względu na niską moc pojedynczego ogniwa jak i napięcie nieprzekraczające 1 V, w celu uzyskania ogniw o większej mocy pojedyncze ogniwa łączy się w pakiety. Uproszczony schemat ogniwa paliwowego przedstawiłem na Rysunku 1.

W wodorowych ogniwach paliwowych membrana polimerowa protonowymienna rozdzielająca anodę i katodę umożliwia przepływ jonów H⁺, jednocześnie stanowi barierę dla

przepływu elektronów. Elektrony wytworzone w wyniku reakcji półogniwa, zachodzącej po stronie anody (1.1) transportowane są w kierunku katody przez zewnętrzny obwód elektryczny, gdzie reagują z tlenem i jonami H⁺ transportowanymi przez elektrolit (1.2). Natomiast po stronie katody, w wyniku cztero elektronowej redukcji tlenu tworzy sie cząsteczka wody.



Rysunek 1. Uproszczony schemat ogniwa paliwowego z membraną protonowymmienną.

Anoda:	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	1.1
Katoda:	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	1.2

Sumaryczną reakcję zachodzącą w ogniwie można przedstawić za pomocą następującego wzoru (1.3):

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$$
 1.3

W niskotemperaturowych wodorowych ogniwach paliwowych (temperatura pracy < 80 °C), jako membrany jonowymienne zazwyczaj stosuje się polimery fluorowęglowe modyfikowane jonami

kwasu sulfonowego (PFSA). Najbardziej rozpowszechnionym materiałem stosowanym do wytwarzania membran do ogniw z PEM jest Nafion, który został opracowany przez Walthera Grota z firmy DuPont pod koniec lat 1960.[4] Materiał ten jest kopolimerem tetrafluoroetylenu (Teflon) i perfluorowanego eteru oligowinylowego, zakończonego silnie kwasową grupą sulfonową. Fluorowany hydrofobowy szkielet zapewnia stabilność chemiczną i doskonałe właściwości mechaniczne, podczas gdy hydrofilowa grupa sulfonowa odpowiada za przewodnictwo jonowe. Pomimo, że w ostatnich latach pojawiły się konkurencyjne membrany fluorowane, z krótkimi łańcuchami bocznymi (klasyczna membrana 3M, Aquivion), do tej pory Nafion uznawany jest za benchmark przy produkcji jonomerów do zastosowań w ogniwach paliwowych. Struktury chemiczne perfluorowanych polimerów stosowanych w wodorowych ogniwach paliwowych przedstawiłem na Rysunku 2.

Rysunek 2. Struktury chemiczne perfluorowanych polimerów stosowanych w ogniwach paliwowych z membraną protonowymienną, (PEMFCs).

Największą przeszkodą stojącą na drodze do komercyjnego zastosowania ogniw paliwowych z membraną protonowymienną, jest stosunkowo niska trwałość ogniwa. Chociaż uszkodzenia ogniw paliwowych związane są ze zużyciem różnych komponentów ogniwa, to chemiczna degradacja membrany protonowymiennej (PEM), uznawana jest za najczęstszą przyczynę awarii ogniw paliwowych.[5-7] W pracującym ogniwie paliwowym membrana PEM poddawana jest ciągłemu działaniu środowiska silnie utleniającego od strony katody, oraz silnie redukującego od strony anody. Aby sprostać wymaganiom przemysłu motoryzacyjnego membrana PEM, powinna zachować swoje parametry przez ponad 40000 h normalnej pracy ogniwa. Dotychczasowe badania laboratoryjne wodorowych ogniw paliwowych wykazały tworzenie się niewielkich iloścsi nadtlenku wodoru, H₂O₂, podczas pracy ogniwa. Nadtlenek wodoru jest produktem dwuelektronowej redukcji tlenu po stronie katodowej (1.4).

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$
 1.4

W ogniwie H_2O_2 ulega katalitycznemu rozkładowi do rodników hydroksylowych (1.5), które w wyniku reakcji z kolejnymi cząsteczkami H_2O_2 prowadzą do tworzenia rodników hydroksynadtlenkowych, HOO[•] (1.6).

$$H_2O_2 \rightarrow 2HO'$$
 1.5

$$HO' + H_2O_2 \longrightarrow HOO' + H_2O$$
 1.6

Uważa się, że to właśnie rodniki tlenowe odpowiedzialne są za chemiczną degradację membrany PEM. Badania prowadzone w różnych laboratoriach jednoznacznie dowodzą, że to właśnie rodniki hydroksylowe, poprzez oderwanie atomu wodoru przyłączonego do węgla bądź tlenu inicjują chemiczną degradację elektrolitu polimerowego.[8] Podatność Nafionu na atak rodników hydroksylowych związana jest z obecnością w łańcuchu głównym grup końcowych zawierających atomy wodoru bądź wiązania nienasycone (-CHF₂, -CF₂COOH, -CF=CF₂). Przyjmuje się, że reakcje tych grup z rodnikami hydroksylowymi inicjują sekwencję prowadzącą do *rozpruwania* łańcucha głównego polimeru.[9,10] Chociaż mechanizm ten jest uznawany za główny proces prowadzący do chemicznej degradacji elektrolitu polimerowego, badania prowadzone przeze mnie pokazują, że łańcuch boczny jest również podatny na atak wolnych rodników, zwłaszcza gdy ilość grup -CHF₂, -CF₂COOH i -CF= CF₂ w łańcuchu głównym jest niewielka (chemicznie stabilizowany NafionCS).[11]

Pomiary stabilności chemicznej Nafionu jak i innych membran jonowymiennych stosowanych w ogniwach paliwowych prowadzone są zarówno w warunkach *in-situ* jak i *ex-situ*. Stopień degradacji membrany w pracującym ogniwie, *in-situ*, podczas testu AST (accelerated stress test), najczęściej jest określany na podstawie pomiarów zawartości fluoru w wytwarzanej

w ogniwie wodzie (Fluorine Release Rate, FRR). Ostatnie badania porównawcze ogniw, pracujących z membranami Nafion i NafionCS, wykazały obecność dużych fragmentów jonomeru w wodzie wytwarzanej w ogniwie i konieczność stosowania również innych technik eksperymentalnych.[12]

W warunkach laboratoryjnych membrany jonowymienne wystawiane są na działanie rodników tlenowych generowanych w wyniku reakcji Fentona [13,14] bądź UV fotolizy H_2O_2 .[15] Techniki takie jak ¹⁹F NMR i FTIR, XPS, MS, XRD, TEM czy SEM są także stosowane do identyfikacji i analizy produktów degradacji membrany.[16-19]

15.2 Badanie mechanizmów degradacji polimerowych membran protonowymiennych metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR)

Jak wcześniej wspomniałem degradacja chemiczna membran protonowymiennych (PEM) przez rodniki tlenowe, powstające w trakcie pracy ogniwa paliwowego jest głównym problemem, który powinien zostać rozwiązany przed transformacją do ekonomii wodoru. Ze względu na fakt, że procesy chemicznej degradacji PEMs są procesami rodnikowymi w swoich badaniach zastosowałem metody bezpośrednich pomiarów EPR oraz pułapkowania spinowego EPR, jako główne techniki badawcze do obserwacji indywiduów przejściowych powstających w czasie degradacji polimeru.

Interpretacja otrzymanych wyników wspomagana była symulacjami widm eksperymentalnych oraz obliczeniami DFT.

15.2.1 Bezpośrednie pomiary EPR produktów degradacji membran perfluorowanych.

W warunkach laboratoryjnych perfluorowane membrany wystawiane są na działanie rodników hydroksylowych bądź promieniowanie UV w niskiej temperaturze, typowo 77 K. Pomiary EPR prowadzone są w ciągu stopniowego ogrzewania próbki, co pozwala na obserwację zachodzących zmian chemicznych. Wcześniejsze prace EPR perfluorowanych jonomerów Nafion i DOW (obecnie Aquivion) częściowo zneutralizowanych kationami Cu^{2+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} , wystawionych na działanie promieniowania ultrafioletowego, w obecności H_2O_2 i temperaturze 77 K, wykazały tworzenie się kilku typów rodników alkilowych pochodzących od łańcucha głównego polimeru.[20] Zaskakujące jest to, że podobne sygnały obserwowane są również w membranach suszonych próżniowo w podwyższonej temperaturze.[21]

W Nafionie neutralizowanymi jonami Fe^{2+} and Fe^{3+} po napromienieniu w 77 K obserwowany jest sygnał rodnika pochodzącego od polimeru o następujących parametrach ESR: $g_{xx} = 2.0023$, $g_{yy} = 2.0023$, $g_{zz} = 2.0030$, $A_{xx}(F_{\alpha}) = A_{yy}(F_{\alpha}) = 18$ G, $A_{zz}(F_{\alpha}) = 222$ G, $A_{xx}(F_{\beta}) = A_{yy}(F_{\beta}) = 38$ G and $A_{zz}(F_{\beta}) = 30$ G. Sygnał ten jest obserwowany zarówno w próbkach suszonych próżniowo i nasączonych H₂O₂, a intensywność tego sygnału wzrasta wraz z czasem naświetlania próbek, przy czym jest znacznie większa w próbkach nasączonych H₂O₂.[20,21] Poprzednio podobny sygnał, obserwowany był w γ -napromieniowanym politetrafluoroetylenie (Teflonie) i został przypisany rodnikom RCF₂CF₂°, które tworzą się w łańcuchu głównym polimeru.[22] Jednak jak można zauważyć izotropowe stałe rozszczepienia nadsubtelnego (hfs) F_β (24.9 i 27.5 G) otrzymane na podstawie symulacji, mają znacznie większą wartość w porównaniu do hfs rodnika oberwanego w napromieniowanym Teflonie (15 G). Tak duża różnica hfs sugeruje, że rodniki obserwowane w tych dwóch systemach różnią się konformacją. Może to też wskazywać, że w Nafionie rodnik ten tworzy się w łańcuchu bocznym, a nie na końcu łańcucha głównego jonomeru. Identyfikacja tego rodnika ma kluczowe znaczenie w wyjaśnieniu mechanizmu reakcji rodnikowej inicjującej proces chemicznej degradacji polimeru.

Parametry magnetyczne otrzymane na podstawie symulacji widm EPR i obliczeń DFT przeprowadzone dla dwóch możliwych struktur rodnika $CF_3OCF_2CF_2^{\bullet}$ i $CF_3CF_2CF_2CF_2^{\bullet}$, reprezentujące odpowiednio rodnik tworzący się w łańcuchu bocznym i głównym polimeru. Obliczone wartości stałych rozszczepienia dla F_{α} różnią sie tylko nieznacznie, około 15% od tych otrzymanych na drodze symulacji. Natomiast wartości stałych F_{β} dla obu modeli otrzymanych na podstawie symulacji, różnią sie znacznie od tych otrzymanych na drodze obliczeń DFT. Jednak zarówno symulacje widm EPR jak i teoretyczne obliczenia stałych rozszczepienia nadsubtelnego wskazują tworzenie sie rodnika ROCF_2CF_2^{\bullet} w łańcuchu bocznym Nafionu. [23]

Najbardziej zaskakującym rezultatem tych badań jest tworzenie się rodników pochodzących od jonomeru tylko w neutralizowanych membranach, zarówno w membranach suszonych próżniowo jak i nasączanych H₂O₂. Wyniki bezpośrednich pomiarów EPR membran wystawionych na działanie rodników hydroksylowych wykazały, że nawet śladowe zanieczyszczenia membrany takie jak kationy metali przejściowych maja istotny wpływ na

stabilność chemiczną jonomeru, jak również podatność łańcucha bocznego na atak wolnych rodników. Z tego powodu należy brać pod uwagę nie tylko stabilność membrany w obecności rodników tlenowych, ale też udział przeciwjonów w procesie chemicznej degradacji membrany.

15.2.2 Badania EPR niskocząsteczkowych związków modelowych wystawionych na działanie rodników hydroksylowych.

W celu lepszego zrozumienia mechanizmów reakcji rodników tlenowych z fluorowanymi polimerami, stosowanymi w ogniwach paliwowych, oraz wpływ grupy końcowej polimeru, jak i łańcucha bocznego, przeprowadziłem badania na związkach modelowych (MC) o niskiej masie cząsteczkowej, odpowiadających określonym fragmentom jonomeru. Związki modelowe, w całości lub częściowo fluorowane zakończone kwasową grupą sulfonową lub karboksylową: CH₃COOH (AA), CF₂COOH (DFAA), CF₃COOH (TFAA), CF₃SO₃H (TFSA) i CF₃CF₂OCF₂CF₂SO₃ (PFEESA) wystawione zostały na działanie rodników hydroksylowych generowanych w wyniku fotolizy H₂O₂.[24]

Ze względu na bardzo krótki czas życia powstających rodników, na potrzeby tych badań zastosowałem technikę pułapkowania spinowego. Technika ta polega na przekształceniu wolnych rodników, przy pomocy diamagnetycznego nitronu lub związku nitrozowego, jako pułapki spinowej, w znaczniej bardziej trwały addukt spinowy.[25] Z powodu niskiej selektywności tej metody oraz braku uniwersalnej pułapki spinowej do badań użyto trzy różne pułapki spinowe: 5,5-dimethylpyrroline-*N*-oxide (DMPO), α-phenyl-*tert*-butylnitrone (PBN) and 2-methyl-2-nitrosopropane (MNP). W trakcie moich badań zaobserwowałem, że addukt PBN/OH w roztworze wodnym hydrolizuje do rodnika *tert*-butylhydroaminoksylowego, który następnie ulega transformacji do 2-metyl-2-nitrosopropanu (MNP). Z tego powodu moje badania skoncentrowały się na analizie adduktów DMPO i MNP.

Badania z zastosowaniem pułapek spinowych umożliwiły mi detekcję i rozróżnienie poszczególnych rodników powstających w wyniku reakcji rodników hydroksylowych ze związkami modelowymi oraz określenie początkowych etapów degradacji chemicznej. Wyniki pomiarów EPR wykazały tworzenie się rodników centrowanych na atomie węgla (CCR), jako głównego produktów reakcji z rodnikami hydroksylowymi. Wysoce reaktywny rodnik HO[•], który jest produktem homolitycznego rozerwania wiązania HO-OH (213.4 kJ mol⁻¹) zdolny jest do oderwania protonu oraz przyłączenia do wiązań nienasyconych. Jego potencjał redox wynosi 2,31 V, oznacza to, że rodnik hydroksylowy może utleniać praktycznie wszystkie związki organiczne, z którymi wejdzie w kontakt. Ze względu na tworzenie silnego wiązania O-H w cząsteczce wody ($\Delta H_{298} = 497.9$ kJ mol⁻¹) reakcje oderwania wodoru są termodynamicznie korzystne. Za wyjątkiem HF ($\Delta H_{298} = 569.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) właściwie wszystkie wiązania kowalencyjne wodoru narażone są na atak rodników hydroksylowych. W porównaniu do wiązania O-H w cząsteczce wody, wiązanie O-H w H₂O₂ jest znacznie słabsze ($\Box H_{298} = 376.6 \text{ kJ}$ mol⁻¹). W związku z tym rodnik wodoronadtlenkowy nie wykazuje tendencji do odrywania atomów wodoru związanych z tlenem jak i utleniania większości wiązań C-H.

Miejsce ataku rodnika hydroksylowego dla związków modelowych, będących pochodnymi kwasu octowego, stosunkowo łatwo można określić na podstawie energii wiązań pomiędzy wodorem a innymi atomami w cząsteczce. Jak widać z Rysunku 3, w AA występują dwa typy atomów wodoru różniące sie energią wiązania. Energia wiązań C-H występujących w grupie metylowej wynosi około 410 kJ mol⁻¹, podczas gdy energia wiązania wodoru w grupie kwasowej jest wyższa o około 33 kJ mol⁻¹. Różnica w energii jednoznacznie wskazuje, że atomy wodoru grupy metylowej są znacznie bardziej narażone na oderwanie w wyniku ataku rodnika hydroksylowego.



Rysunek 3. Energie wiązań w cząsteczkach kwasu octowego, difluorooctowego i trifluorooctowego (kJ mol⁻¹).

Znajduje to potwierdzenie w wynikach pomiarów EPR, jakie przeprowadziłem dla AA, FTAA i TFSA z wykorzystaniem DMPO i MNP, jako pułapek spinowych. Widmo EPR rejestrowane dla roztworu AA w obecności DMPO wskazuje na tworzenie się adduktu DMPO/CH₂COOH, o stałych rozszczepienia $a_N = 16.0$ G i $a_H = 23.0$ G, podczas gdy sygnał EPR obserwowany w roztworze DFAA, o stałych rozszczepienia $a_N = 15.2$ G i $a_H = 18.7$ G. Addukt ten charakteryzuje się nieco niższymi stałymi rozszczepienia w porównaniu do DMPO/CH₂COOH i został przypisany dla DMPO/CF₂COOH. Na tej podstawie jeden z adduktú DMPO/CF₂R, powstałego w wyniku ataku rodnika hydroksylowego na mostek eterowy bądź też na grupę

kwasową. Rezultaty te zostały przeze mnie potwierdzone przy użyciu, MNP jako pułapki spinowej.

W przeciwieństwie do CF₂HCOOH i CH₃COOH, CF₃COOH nie posiada wiązań C-H, a jedyny atom wodoru należy do grupy hydroksylowej. W porównaniu do kwasu octowego, kwas trifluorooctowy jest znacznie silniejszym kwasem (p $K_a = -0.26$) i właściwie jest kompletnie zdysocjowany w roztworze wodnym. Prowadzi to do sytuacji, gdzie jedyny proton w cząsteczce jest niedostępny z powodu jonizacji. Rodnik HO[•] może jednak reagować z protonowaną grupą karboksylanową, a produktami reakcji są H₂O i rodnik karboksylowy (Rysunek 4a). Warto zaznaczyć, że proponowany proces powstawania [•]CF₃, poprzez utlenianie jonu karboksylanowego rodnikami HO[•] jest analogiczny do elektrochemicznej reakcji Kolbego, w której powstają [•]CF₃ i CF₃CO⁻. Pomimo, że addukty DMPO/CF₃ nie były obserwowane, nie można wykluczyć powstawania rodników trifluorometylowych, które w reakcji z H₂O₂ tworzą rodnik HOO[•] i CF₃OH (Rysunek 4b). CF₃OH w roztworze wodnym ulega rozkładowi do COF₂ i HF.

W przypadku DFAA i AA rodnik hydroksylowy może atakować zarówno protony grupy metylowej jak i grupę karboksylową (Rysunek 3c). Rodniki centrowane na atomie tlenu (OCR) obserwowałem w kwasie octowym jak i w kwasie difluorooctowym. W przeciwieństwie do DFAA i AA, kwas trifluorooctowy nie posiada protonów alifatycznych i w roztworze wodnym ulega kompletnej deprotonacji (p*K*a = -13), a głównym obserwowanym produktem jest rodnik CF₃SO₃[•]. Można, zatem oczekiwać, że podobnie do DFAA (Rysunek 4a), HO[•] utlenia anion CF₃SO₃⁻ do rodnika CF₃SO₃[•], jak również, że reakcja odłączenia SO₃ od rodnika CF₃SO₃[•] przebiega znacznie wolniej niż proces dekarboksylacji (Rysunek 4d) jednak w temperaturze pokojowej jest dozwolona kinetycznie.[24]



Rysunek 4. Atak rodników hydroksylowych na kwasową i sulfonową grupę karboksylową:(a) tworzenie się rodnika $^{\circ}CF_3$ w TFAA, (b) tworzenie się rodnika $^{\circ}OCR$ z $^{\circ}CF_3$ i odpowiedniego adduktu MNP, (c) tworzenie sie OCR w TFSA.

Wyniki otrzymane dla PFEESA i MNP jako pułapki spinowej wykazują silną zależność od stężenia. W roztworze o stosunkowo niskim stężeniu PFEESA (0.1 M), pułapkowany rodnik został przypisany strukturze, ${}^{\circ}OCF_2CF_2R$. W roztworach o wyższym stężeniu (2 M), rodniki centrowane na tlenie (OCR) nie są obserwowane, a widmo EPR złożone jest z sygnałów pochodzących od DTBN, produktu rozkładu MNP i adduktu MNP/F. Tworzenie się OCF_2CF_2R w roztworach o niskim stężeniu nie jest do końca zgodne z mechanizmem zaproponowanym wcześniej. Można założyć, że w PFEESA rodnik CF_3CF_2OCF_2CF_2 powstaje w wyniku oderwania grupy SO_3 od rodnika sulfonowego, jak zaproponowano dla TFSA. Niskie wartości stałych rozszczepienia wskazują jednak, że rodnik ten nie jest pułapkowany. Rodnik ten prawdopodobnie w wyniku reakcji z H_2O_2 ulega transformacji do alkoholu,

CF₃CF₂OCF₂CF₂OH, który w wyniku oderwania protonu od grupy alkoholowej przez rodnik hydroksylowy, tworzy obserwowany rodnik OCR. Istnieją także inne możliwe ścieżki reakcji prowadzące do powstawania rodników OCR w roztworach PFEESA. Jedną z nich jest rozerwanie wiązania eterowego, co prowadzi do powstania rodnika [•]OCF₂CF₂SO₃.

Wyniki prezentowane powyżej jednoznacznie wskazują, że użycie różnych pułapek spinowych może dostarczać wzajemnie uzupełniających się danych na temat pułapkowanych rodników. Zastosowanie DMPO jako pułapki spinowej wykazało tworzenie się CCR we wszystkich badanych związkach modelowych. Wyniki badan z MNP dostarczyły dodatkowych informacji na temat pułapkowanych rodników jak i możliwych miejsc ataku rodników hydroksylowych.

15.3 Wodorowe mikro ogniwo paliwowe do pomiarów EPR

Niewątpliwie jednym z moich największych osiągnięć jest zaprojektowanie w pełni funkcjonalnego mikro ogniwa paliwowego, pracującego bezpośrednio we wnęce spektrometru EPR. Schematyczny rysunek i zdjęcie ogniwa we wnęce spektrometru EPR przedstawione są na Rysunku 5. Mikro ogniwo zbudowane jest z dwóch półcylindrów wykonanych z polistyrenu usieciowanego 1,4-diwinylbenzenem (Rexolite), z wnękami, w których umieszczona jest siatka platynowa do zbierania prądu z powierzchni elektrod i przez które doprowadzane są gazy do zespołu elektrod membranowych (MEA). Niewielkie rozmiary ogniwa (\emptyset 5 mm) pozwalają na umieszczenie go w przepływowym dewarze EPR, oraz na prowadzenie pomiarów w ściśle określonej temperaturze.[26]



Rysunek 5. Schematyczny rysunek mikro ogniwa paliwowego do pomiarów *in situ* EPR (a) oraz ogniwo pracujące we wnęce spektrometru EPR (b).

Ze względu na bardzo krótkie czasy życia rodników tworzących się podczas pracy ogniwa, również w tym wypadku konieczne było zastosowanie metody pułapkowania spinowego. Z powodu doskonałej rozpuszczalności w wodzie, czułości jak i selektywności w pułapkowaniu rodników tlenowych i węglowych, do badań mikro ogniwa, jako pułapki spinowej użyłem 5,5dimethylpyrroline-*N*-oxide (DMPO). Jedną z większych zalet mikro ogniwa jest możliwość monitorowania procesów rodnikowych osobno dla katody i anody, w zależności od tego, po której stronie MEA została naniesiona pułapka spinowa, oraz prowadzenie pomiarów przy otwartym (*open circuit voltage*, OCV) jak i zamkniętym (*closed circuit voltage*, CCV) obwodzie napięciowym.

Pomiary EPR mikro ogniwa przeprowadziłem z użyciem zespołów elektrod membranowych bazujących na konwencjonalnym Nafionie [26], Nafionie neutralizowanym jonami Ce³⁺ [27], klasycznej membranie 3M [28], sulfonowanym polieteroketonie (SPEEK) [29] oraz sulfonowanym poli(benzoiloparafenylenie) (SParmax).[30]

15.3.1 Procesy rodnikowe zachodzące w mikroogniwie z membraną protonowymienną pracującym we wnęce spektrometru EPR.

Pierwsze pomiary *in-situ* EPR z mikro ogniwem paliwowym przeprowadziłem z zastosowaniem zespołu elektrod membranowych (MEA) bazującym na komercyjnie dostępnej membranie Nafion 117 (grubość około 178 μ m), z warstwami katalizatora platynowego o gęstości Pt = 0.2 mg cm⁻². Eksperymenty zostały przeprowadzone w warunkach CCV i OCV, H₂ lub D₂ po stronie anody i O₂ po stronie katody. Detekcja rodników tworzących sie podczas pracy mikroogniwa była prowadzona przy użyciu metody pułapkowania spinowego, w obecności 5,5-dimethylpyrroline *N*-oxide (DMPO) jako pułapki spinowej. Addukty DMPO obserwowane były oddzielnie dla katody i anody, w zależności od tego, po której stronie elektrolitu została zdeponowana pułapka spinowa. Ze względu na bardzo ograniczoną stabilność adduktów DMPO wszystkie pomiary zostały przeprowadziłem w temperaturze 300 K.[26]

DMPO/OH Nie ma wątpliwości, że sygnał rejestrowany zaraz po starcie ogniwa (0 min) w warunkach CCV i pułapką spinową po stronie katody, pochodzi od adduktu DMPO/OH (kwartet o stałej rozszczepienia $a_{\rm N} = a_{\rm H}$ 14.8 G), Rysunek 6a. Dane literaturowe jednoznacznie pokazują, że stałe rozszczepienia adduktu DMPO/OH obserwowane w różnych systemach różnią się tylko

nieznacznie. Bardzo słaby sygnał DMPO/OH jest ciągle widoczny po 120 minutach pracy ogniwa (pułapka spinowa została naniesiona na powierzchnię elektrolitu po 120 min od startu ogniwa) razem z sygnałem DMPO/H ($a_N = 15.2$ G $a_H = 20.2$ G (2H)) i DMPO/CCR ($a_N = 15.0$ G $a_H = 21.4$ G). Należy wspomnieć, że są to pierwsze badania eksperymentalne, które wykazały obecność atomów wodoru w pracującym ogniwie paliwowym. Stałe szybkości reakcji DMPO z rodnikami HO[•] i atomami H[•] są zbliżone do siebie i wynoszą odpowiednio 2.8 x 10⁹ M⁻¹ s⁻¹ dla DMPO/OH i 3.2 x 10⁹ M⁻¹ s⁻¹ dla DMPO/H.[31] Można zatem oczekiwać, że intensywności sygnałów DMPO/H i DMPO/OH odpowiadają względnemu stężeniu tych rodników w ogniwie. W przypadku ilościowej analizy należy też uwzględnić stabilność tych adduktów w warunkach panujących w ogniwie (temperatura, niskie pH). Obecność rodnika HO[•] tylko w warunkach CCV i tylko po stronie katody, sugeruje, że rodnik ten tworzy się w wyniku rozpadu H₂O₂ powstającego podczas dwuelektronowej redukcji tlenu.

DMPO/OOH Tworzenie się tego adduktu o stałych rozszczepienia $a_{\rm N} = 13.8$ G i $a_{\rm H} = 11.8$ G, obserwowałem zarówno po stronie katody warunkach CCV i OCV (Rysunki 6a i 6b) jak i anody w warunkach OCV (Rysunek 6c). Niewielkie odchylenia stałych rozszczepienia ¹⁴N i ¹H adduktu DMPO/OOH były poprzednio udokumentowane i często są przypisywane różnicy w lokalnej polarności ośrodka. W poprzednich badaniach degradacji Nafionu z użyciem DMPO, jako pułapki spinowej, obserwowano tworzenie się adduktów zarówno rodników HOO[•] jak i anionorodników O₂^{••}, których stałe rozszczepienia $a_{\rm N}$ i $a_{\rm H}$ różniły się nieznacznie.[32] Większość danych literaturowych pokazuje, że oba addukty często charakteryzują się identycznymi stałymi rozszczepienia, $a_{\rm N} \approx 14$ G i $a_{\rm H} \approx 12$ G. Należy jednak zaznaczyć, że w warunkach panujących w pracującym ogniwie, pH ≈ 1 , stężenie anionorodników nadtlenkowych, O₂^{••}, jest bardzo niskie. Zgodnie z danymi literaturowymi, przy pH poniżej 7.7 równowaga przesunięta jest w stronę reakcji DMPO z HOO[•], podczas gdy powyżej tej wartości dominuje

Marek Danilczuk – Autoreferat



Rysunek 6. Eksperymentalne widma EPR rejestrowane w mikro ogniwie paliwowym z pułapką spinową: (a) po stronie katody w warunkach CCV, (b) po stronie anody w warunkach CCV, (c) po stronie katody w warunkach OCV i (d) po stronie anody w warunkach OCV.

Jak można oczekiwać w ogniwie pracującym w warunkach CCV z pułapką spinową po stronie anodowej obserwowany jest silny sygnał pochodzący od adduktu DMPO/H ($a_N = 15.8$, G $a_H = 21.2$ G (2H)), Rysunek 6c. Addukt ten jest też widoczny po stronie katody w ogniwie pracującym przez dłuższy okres czasu (Rysunki 6a i 6b). Kiedy anoda jest zasilana D₂ zamiast H₂, oba addukty DMPO/H i DMPO/D są obserwowane po stronie anody, gdzie tworzą się w wyniku rozpadu H₂ czy D₂ na powierzchni katalizatora, jak i w wyniku reakcji z rodnikami hydroksylowymi. Panchenko w badaniach EPR *in situ* przy użyciu α-(4-pyridyl-1-oxide)-*N-tert*butylnitrone (POBN) jako pułapki spinowej, nie obserwował tworzenia się adduktu POBN/D podczas zasilania anody deuterem. Addukt POBN/D był natomiast obserwowany, kiedy do przygotowania roztworu pułapki użyto D₂O zamiast H_{,2}O, co może sugerować redukcję pułapki spinowej do odpowiedniego anionu na powierzchni elektrody, a następnie protonowanie cząsteczkami rozpuszczalnika.[34]

DMPO/CCR ($a_N = 15.0$ G, $a_H = 21.4$ G). Stałe rozszczepienia są bardzo zbliżone do stałych adduktu DMPO/CCR obserwowanego w roztworze kwasu CF₃CF₂OCF₂CF₂SO₃H (PFEESA) wystawionego na działanie rodników hydroksylowych w obecności DMPO. PFEESA w badaniach związków modelowych odpowiada łańcuchowi bocznemu Nafionu, a obecność tych rodników w mikro ogniwie, sugeruje degradację łańcucha bocznego elektrolitu polimerowego.[24]

15.3.2 Stabilizacja membrany protonowymiennej Nafion przy użyciu jonów Ce³⁺.

W pracującym ogniwie, rodniki hydroksylowe są częściowo dezaktywowane w wyniku reakcji z H_2O_2 (reakcja 1.6). Jednak pozostałe rodniki HO^{\bullet} , które nie ulegają reakcji z H_2O_2 , są w stanie zainicjować proces fragmentacji elektrolitu polimerowego. [9,10,26] Jeżeli nie można całkowicie zapobiec tworzeniu się rodników hydroksylowych w ogniwie paliwowym, rodniki te muszą zostać dezaktywowane lub wygaszone, zanim dojdzie do uszkodzenia łańcucha polimerowego.

Jak pokazują ostatnie doniesienia literaturowe, wpływ jonów metali przejściowych nie ogranicza się jedynie do zwiększenia szybkości degradacji membrany. Użycie jonów takich jak Mn^{2+} , Ce^{3+} czy też tlenków ceru jako stabilizatorów, w znacznym stopniu poprawia czas życia elektrolitu polimerowego.[35,36] Ponadto, neutralizacja membrany jonami Ce^{3+} czy Mn^{2+} , zwykle poniżej 1%, czy też domieszkowanie polimeru CeO_2 nie wpływa negatywnie na wydajność ogniwa.[37] Ostatnie badania przeprowadzone dla MEA z elektrodami powleczonymi CeO_2 wykazały sześciokrotne wydłużenie czasu życia membrany i około 40 krotne obniżenie FRR w teście AST, w porównaniu do MEA nie zawierającej tlenków ceru. Jednak w warunkach panujących w ogniwie (niskie pH) większość CeO_2 uległa rozpuszczeniu, a większość kationów przemieściła się do wnętrza membrany.[38] Ze względu na łatwość zmiany stopnia utlenienia, pozwalającą na wygaszanie wolnych rodników w wyniku przyjęcia lub oddania elektronu, para redox Ce^{3+}/Ce^{4+} jest jednym z najszerzej badanych systemów zmiatania rodników w ogniwie paliwowym.[35,36]

Należy jednak zaznaczyć, że aby proces wygaszania/zmiatania rodników hydroksylowych był efektywny muszą zostać spełnione określone warunki kinetyczne. Miedzy innymi, proces dezaktywacji rodników HO[•] (3.1) powinien być znacznie szybszy niż reakcja tych rodników z elektrolitem polimerowym. Oderwanie atomu wodoru od grupy hydroksylowej w łańcuchu głównym polimeru, jest stosunkowo wolnym etapem, stała szybkości tej reakcji, określona na podstawie reakcji kwasu trifluorooctowego, nie przekracza 1.10⁶ M⁻¹ s⁻¹.[39] Podczas gdy, reakcja pomiędzy HO[•] i jonami Ce³⁺ jest znacznie szybsza, a stała szybkości tej reakcji wynosi ~3.10⁸ M⁻¹ s⁻¹.[40]

$$HO' + Ce^{3+} + H^+ \longrightarrow H_2O + Ce^{4+}$$
 $3 \cdot 10^8 M^{-1} s^{-1}$ 3.1

$$Ce^{4+} + H_2O_2 \stackrel{k_{i}}{\longleftarrow} Ce^{3+} + HOO' + H^+$$
 $k_I = 1 \ 10^6 \ M^{-1}s^{-1}$ 3.2

$$Ce^{4+} + HOO^{-} \xrightarrow{k_2} Ce^{3+} + O_2 + H^+$$

 $k_1/k_2 = 13 \pm 2$ 3.3

$$2Ce^{4+} + H_2 \xrightarrow{P_t} 2Ce^{3+} + 2H^+$$
 3.4

$$4Ce^{4+} + 2H_2O \xrightarrow{P_t} 4Ce^{4+} + 4H^+ + O_2$$
 3.5

W związku z tym, że rodniki hydroksylowe w pracującym ogniwie tworzą sie nieprzerwanie, utleniony kation Ce⁴⁺, musi zostać zredukowany, aby ponownie wejść w reakcję z tymi rodnikami (3.2 i 3.3). Przy czym proces redukcji powinien być znacznie szybszy w stosunku do reakcji pomiędzy Ce³⁺ i HO[•]. W rzeczywistości, w warunkach panujących w ogniwie, kationy Ce⁴⁺ redukowane są w wyniku reakcji z H₂O₂. Dodatkowo w ogniwie paliwowym, w obecności H₂ lub H₂O, Ce⁴⁺ ulega katalitycznej redukcji (3.4 i 3.5). Procesy te jednak wymagają katalizatora platynowego i są znacznie wolniejsze w porównaniu do reakcji pomiędzy jonami Ce⁴⁺ i H₂O₂.

Jako pierwszy przeprowadziłem badania *in-situ* EPR wpływu kationów Ce^{3+} na procesy rodnikowe w pracującym ogniwie paliwowym. Jak widać na Rysunku 7, w mikro ogniwie z MEA opartym na Nafionie 117 neutralizowanym jonami Ce^{3+} , głównym produktem

rodnikowym obserwowanym po stronie katody w warunkach CCV jest rodnik HOO[•], podczas gdy w ogniwie pracującym z membraną konwencjonalną, dominującym produktem jest rodnik HO[•].[27]



Rysunek 7. Eksperymentalne widma EPR rejestrowane dla mikro ogniwa z MAE bazującą na Nafionie (MEA/H) i Nafionie neutralizowanym jonami Ce³⁺ (MEA/Ce).

Wyniki moich badań pokazują, że kiedy membrana jest częściowo zneutralizowana jonami Ce³⁺ rodniki hydroksylowe utleniane są do rodników HOO[•], które w przeciwieństwie do rodników hydroksylowych są zbyt słabymi utleniaczami, aby zainicjować chemiczną degradację elektrolitu. Wyniki tych badań mają istotne znaczenie w projektowaniu nowych systemów zmiatania wolnych rodników.

15.3.3 Wpływ grubości membrany na procesy rodnikowe zachodzące w wodorowym ogniwie paliwowym.

Bardzo istotnym parametrem mającym wpływ nie tylko na wydajność ogniwa paliwowego, ale też koszty jest grubość membrany PEM. Zastosowanie cieńszych membran pozwala na podniesienie wydajności przy jednoczesnej redukcji kosztów wytwarzania ogniwa. Redukcja grubości membrany nie pozostaje jednak bez wpływu na dyfuzję gazów pomiędzy elektrodami ogniwa, co prowadzi do pogorszenia trwałości membrany. Jak wspomniałem wcześniej w pracującym ogniwie, wyniku 2-elektronowej redukcji tlenu po stronie anody tworzy się nadtlenek wodoru. Na powierzchni katalizatora H₂O₂ ulega rozpadowi do rodników hydroksylowych, które następnie mogą wchodzić w reakcję z grupami końcowymi jonomeru inicjując proces chemicznej degradacji elektrolity. Wyniki wcześniejszych badań pokazują znaczną redukcję FRR w przypadku obniżenia dyfuzji gazów H₂ i O₂ przez membranę.[41]

W celu zbadan wpływu grubości membrany PEM na dyfuzję gazów i procesy rodnikowe zachodzące w ogniwie, przeprowadziłem badania przy zastosowaniu mikro ogniwa pracującego we rezonatorze spektrometru EPR. Do badań przygotowałem zespoły elektrod membranowych (MEAs) z klasyczną membraną 3M o grubości 25, 50 i 100 µm. Ze względu na bardzo krótkie czasy życia tworzących się produktów przejściowych konieczne było zastosowanie metody pułapkowania spinowego. Podobnie jak w przypadku badań Nafionu, również i tym razem do bań została użyta pułapka 5,5-Dimethyl-1-pyrroline *N*-oxide (DMPO).[28]

W ogniwie pracującym z MAE o grubości 25 i 50 µm w 300K zaobserwować można tworzenie sie adduktów DMPO/H and DMPO/OOH, zarówno po stronie katody jak i anody przy otwartym i zamknietym obwodzie napieciowym. Jak wspomniałem wyżej, tworzenie się adduktu DMPO/H na anodzie związane jest z obecnością atomów wodoru, generowanych na powierzchni katalizatora. Natomiast obecność tego adduktu na katodzie związana jest z dyfuzją H_2 przez reakcją powierzchni katody. membrane a następnie na Obecność rodników hydroksynadtlenkowych jest wynikiem reakcji atomów wodory z tlenem cząsteczkowym. Porównanie względnych intensywności sygnałów DMPO/H sugeruje zmniejszoną dyfuzję dla membrany o grubości 50 µm. W ogniwie pracującym z MEA o grubości 100 µm po stronie anody obserwowałem jedynie sygnał pochodzący od DMPO/H. Można przypuszczać, że brak sygnału DMPO/OOH zwiazany jest ze znacznie zredukowana dyfuzja tlenu. Jednak na katodzie sygnał DMPO/OOH ciągle jest widoczny. Wskazuje to, że nawet, kiedy membrana ma grubość

100 μm dyfuzja H₂ ciągle ma miejsce. Warto tutaj zauważyć, że nie obserwowałem rodników hydroksylowych i centrowanych na węglu (CCR), w przeciwieństwie do badań, jakie przeprowadziłem dla mikro ogniwa z Nafionem gdzie rodniki te były obserwowane na katodzie. Brak sygnału DMPO/CCR nawet w ogniwie pracującym przez dłuższy okres czasu, może sugerować większą stabilność membrany 3M.

15.3.4 Procesy rodnikowe w mikro ogniwie paliwowym pracującym z sulfonowanym polietereterketonem (SPEEK).

Ze względu na wysokie koszty produkcji perfluorowanych membran jonowymiennych trwają intensywne prace badawczo-rozwojowe nad alternatywnymi materiałami, które mogłyby zastąpić obecnie używane jonomery. Ostatnie doniesienia literaturowe pokazują, że aromatyczne homopolimery i kopolimery z grupami jonowymi, takie jak sulfonowany eter poliarylenowy, [42,43] polisulfon,[44] sulfonowany poli(benzoiloparafenylen), [30] poli(benzimidazol),[45] i sulfonowy poliarylene eter sulfon [46,47] posiadają dobrą stabilność oksydacyjno-termiczną, doskonałe właściwości mechaniczne oraz wysokie przewodnictwo jonowe. Ze względu na właściwości fizyko-chemiczne w połączeniu z niskimi kosztami polimery bazujące na sulfonowanym eterze poliarylenowym są obiecującymi kandydatami do zastosowań w wodorowych ogniwach paliwowych.

Stabilność membran węglowodorowych, w szczególności homopolimerów i kopolimerów aromatycznych, w testach *in-situ* i *ex-situ* była wcześniej dyskutowana w literaturze. [48] Zauważono, że część z tych membran wykazuje niską stabilność chemiczną w teście Fentona (w obecności rodników hydroksylowych), podczas gdy stabilność chemiczna w pracującym ogniwie paliwowym jest porównywalna do Nafionu. Związane jest ze znacznie zmniejszoną dyfuzją gazów w membranach aromatycznych, co prowadzi do zmniejszenia stężenia H_2O_2 w pracującym ogniwie.

Jednym z bardziej obiecujących jonomerów do zastosowań w PEMFCs jest sulfonowany polietereterketon (SPEEK), Rysunek 8. Przewodnictwo jonowe i pęcznienie SPEEK sulfonowanego w 50-70% (degree of sulfonation, DS) w temperaturze pokojowej są zbliżone do Nafionu, przy czym mogą być kontrolowane przez zmianę DS. Jednak po przekroczeniu DS = 50% polimer ten rozpuszcza sie w wodzie w temperaturze powyżej 80°C



Rysunek 8. Jednostka konstytucyjna sulfonowanego polietereterketonu (SPEEK)

Do swoich badań mikro ogniwa paliwowego użyłem MEA, o grubości 50 μm, bazującą na sulfonowanym polietereterketonie. Podobnie jak poprzednich pomiarach z Nafionem gęstość katalizatora platynowego wynosiła 0.2 mg cm⁻². Pomiary EPR przeprowadziłem w obecności DMPO jako pułapki spinowej.

Głównymi produktami, jakie obserwowałem w pracującym ogniwie z membraną SPEEK były addukty DMPO/H i DMPO/OOH, których sygnały obserwowałem zarówno po stronie katody jak i anody. Obecność atomu wodoru na anodzie i katodzie jest wynikiem reakcji cząsteczkowego wodoru na powierzchni katalizatora. Po stronie katody reakcję tą poprzedza dyfuzja wodoru z anody. Tworzące się atomy wodoru wchodzą w reakcję nie tylko z pułapką spinową, ale również z cząsteczkami tlenu, prowadząc do powstawania rodników hydroksynadtlenkowych,. Rodniki te obserwowałem po obu stronach membrany, na anodzie i katodzie. Pokazuje to, że obecność rodnika HOO[•] na anodzie jak obecność H[•] po stronie katody, w znacznym stopniu uzależniona jest od dyfuzji gazów przez elektrolit polimerowy. Badania, jakie przeprowadziłem z membranami nawodnionymi pokazują, że dyfuzja wzrasta wraz ze stopniem nawodnienia membrany.

Warto tutaj wspomnieć, że w ogniwie pracującym z suchą membraną SPEEK w warunkach CCV, po stronie katody obserwowałem złożone widmo EPR, które jest wynikiem nakładania się sygnałów pochodzących od dwóch adduktów DMPO/OOH, różniących się nieznacznie stałymi rozszczepienia $a_N = 12.9$ i 13.9 G. Sugeruje to, że addukty te ulokowane są w miejscach o różnej polarności lokalnej, w systemie z rozdzielonymi fazami.[49]

W membranach SPEEK wystawionych na bezpośrednie działanie rodników hydroksylowych (*ex-situ* test) w obecności DMPO obserwowano tworzenie sie rodników fenylowych ([•]Ph) i fenoksylowych ([•]OPh), co wskazywało na niską stabilność chemiczną membrany.[50] Wyniki moich badań nie wykazały tworzenia sie rodników pochodzących od membrany w mikro

ogniwie z membraną SPEEK. Sugeruje to, że membrany węglowodorowe mogą wykazywać różną stabilność w testach *in-situ* i *ex-situ*, a trwałość membrany powinna być oceniana w warunkach pracy ogniwa paliwowego.

15.4 Badania FTIR membran degradowanych w ogniwach paliwowych *(post mortem)*. Rola atomów wodoru w procesie chemicznej degradacji membrany.

Wyniki dostępnych badań sugerują, że w FC katalizator platynowy obecny jest nie tylko w warstwach katalizatora po stronie anody i katody, ale także we wnętrzu membrany. Przy stosunkowo wysokim potencjale i niskim pH, Pt z katody ulega rozpuszczeniu i migruje do wnętrza membrany. W kontakcie z H₂, Pt osadza się w membranie i tworzy tzw. pasmo Pt. Położenie tego pasma wewnątrz membrany w znacznym stopniu zależy od warunków i czasu pracy ogniwa. [51] Z powodu obecności pasma Pt istnieje ryzyko tworzenia się rodników wewnątrz membrany, a w konsekwencji fragmentacji polimeru. Badania mikro-FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) przekrojów poprzecznych, jakie przeprowadziłem dla dwóch MEA opartych na Nafionie 115 degradowanych w ogniwie paliwowym w ciągu 52 i 180 godzin, w warunkach OCV, temperaturze 90°C i wilgotności wynoszącej 30% sugerują, że pasmo Pt zaczyna się tworzyć po około 50 godzinach pracy ogniwa.[52] Zgodnie z moją wiedza, były to pierwsze badania mikro-FTIR przeprowadzone dla membran degradowanych w ogniwach paliwowych, jak również pierwsze badania eksperymentalne obrazujące role atomów H^{*} w procesie chemicznej degradacji elektrolitu.

Dwuwymiarowe? spektralno-przestrzenne mapy FTIR przekrojów poprzecznych niedegradowanego Nafionu jak i membran degradowanych w ciagu 52 i 180 h przedstawiłem na Rysunku 9. Wcześniejsze badania FTIR, jakie przeprowadziłem dla fluorowanych membran jak i związków modelowych odpowiadających łańcuchowi bocznemu polimeru, w połączeniu z obliczeniami DFT pozwoliły lepiej zrozumieć zakres odcisku palca widm IR.[53] Jak widać na Rysunku 9B degradacja membrany w ciągu 52 h prowadzi do stosunkowo niewielkich zmian w widmie, głównie przy powierzchni membrany. Jednak, gdy membrana jest poddawana degradacji w ciagu 180 h wyraźnie widoczne są nowe pasma przy ~2930 i 1740 cm⁻¹ na głębokości 82 µm, mierząc od katody, Rysunek 9C. Pasma te zostały przypisane odpowiednio drganiom grup C-H i C=O. Można oczekiwać, że obecność tych pasm na głębokości 82 µm zwiazana jest z tworzeniem się pasma platynowego.

Tworzenie się pasma C=O widocznego przy 1740 cm⁻¹ można przypisać atakowi rodnika hydroksylowego na końcowe grupy -COOH w łańcuchy głównym polimeru. [9] Należy jednak zaznaczyć, że liczba grup hydroksylowych w łańcuchu głównym polimeru, która jest bardzo

mała, nie powinna ulec zmianie w wyniku tej reakcji. Wzrost intensywności pasm C=O w widmie IR musi, więc wynikać z innej ścieżki reakcji, najprawdopodobniej ataku rodników na łańcuch boczny jonomeru.



Rysunek 9. Spektralno-przestrzenne mapy 2D membrany protonowymiennej Nafion 115: niedegradowanej (A), degradowanej w ciągu 52 h (B) i 180 h (C).

Ponieważ oba pasma, C-H i C=O, obserwowane są na tej samej głębokości sugeruje to, że grupy te powstają w wyniku tego samego mechanizmu.



Rysunek 10. Schemat reakcji H' z łańcuchem głównym i bocznym Nafionu.

Zaproponowałem, więc, że obecność tych pasm w widmie FTIR zdegradowanego Nafionu, jest wynikiem oderwania atomu fluoru przez atom H[•] od trzeciorzędowego atomu węgla (Rysunek. 10). W konsekwencji prowadzi do *rozpruwania* zarówno łańcucha głównego jak i bocznego i tworzenie sie grup C=O i rodników R_F-CF₂[•]. Rodniki R_F-CF₂[•] mogą ulegać dalszym reakcjom prowadząc do powstawania kolejnych grup C-H i C=O, które są obserwowane w zdegradowanym Nafionie.[9] Podobną ścieżkę reakcji zaproponował Coms. [8] Jak pokazano w równaniach rekacji 4.1-4.4, rodnik RF-CF₂[•] może ulegać dalszym reakcjom, co prowadzi do powstawania group C-H i C=O, które były obserwowane podczas pomiarów FTIR.

$$R_{F}-CF_{2}^{\bullet}+H_{2}O_{2} \rightarrow R_{F}-CF_{2}H+HOO^{\bullet}$$

$$4.1$$

$$R_{\rm F}\text{-}{\rm CF_2}^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow R_{\rm F}\text{-}{\rm CF_2OH} + {\rm HO}^{\bullet}$$

$$4.2$$

 $R_{\rm F}\text{-}CF_2OH + H_2O \rightarrow R_{\rm F}\text{-}CO_2H + 2HF$ 4.3

 $R_{F}-CF_{2}^{\bullet}+H_{2} \rightarrow R_{F}-CF_{2}H+H^{\bullet}$ 4.4

Wyniki tych badań pokazują podstawową różnicę pomiędzy badaniami *ex situ* prowadzonymi na niskocząsteczkowych związkach modelowych i badaniami membran *in situ* w pracującym ogniwie paliwowym. Badania *ex situ* przeprowadza się w obecności rodników hydroksylowych, HO[•], które uważane są za główny czynnik inicjujący chemiczną degradację membrany protonowymiennej i związków modelowych. W pracującym ogniwie paliwowym sytuacja jest znacznie bardziej złożona. Membrana protonowymienna wystawiona jest nie tylko na działanie rodników hydroksylowych, ale też atomów wodoru powstających na powierzchni katalizatora platynowego. Wyniki badan *ex situ* prowadzonych w obecności zarówno rodników HO[•] jak i H[•] są bardziej reprezentatywne dla reakcji w ogniwie paliwowym. Wyniki te pokazały też, że techniki o wysokiej rozdzielczości przestrzennej, takie jak micro-FTIR mogą dostarczyć cennych informacji na temat dystrybucji określonych grup funkcyjnych na badanym obszarze membrany jak i na temat mechanizmu degradacji membrany w ogniwie paliwowym.

15.5 Wpływ struktury łańcucha bocznego na stabilność perfluorowanych jonomerów wystawionych na działanie rodników hydroksylowych.

Aby lepiej poznać wpływ struktury łańcucha bocznego na stabilność jonomeru przeprowadziłem badania porównawcze dyspersji wodnych Nafionu, NafionuCS (ilość reaktywnych grup końcowych zawierających wiązania nienasycone, bądź atomy wodoru jest znacznie zredukowana), klasycznego jonomeru 3M i Aquivionu.[54] Wszystkie jonomery zostały wystawione na działanie rodników hydroksylowych w obecności DMPO jako pułapki spinowej. W każdym przypadku obserwowane widma EPR złożone były jedynie z sygnałów pochodzących od adduktów DMPO/OH i DMPO/CCR (carbon centered radical).

Interesujące jest to, że sygnał DMPO/CCR przypadku w Nafionie ma znacznie większą intensywność (45%, 5 min UV) w porównaniu do 3M (33%, 5 min UV) i Aquivionu (6%, 60 min UV). Należy też zaznaczyć, że sygnał adduktu DMPO/CCR w Nafionie charakteryzuje się nieco innymi stałymi rozszczepienia (Nafion: $a_N = 15.9G$, $a_H = 23.4G$, NafionCS: $a_N = 16.2G$, $a_H = 23.5G$) w porównaniu do sygnałów obserwowanych w dyspersji 3M ($a_N = 15.7G$, $a_H = 18.7G$) i Aquivionie ($a_N = 15.7G$, $a_H = 18.7G$). Identyczne wartości stałych rozszczepienia obserwowane dla dyspersji 3M i Aquivionu sugerują pułapkowanie tego samego rodnika, którego parametry są takie same jak rodnika CO₂⁻⁻ obserwowanego w roztworze wodnym NaHCO₂ [55] i CF₂HCOOH w obecności DMPO.[24] Można więc oczekiwać, że obecność tego rodnika wiąże się z atakiem rodników HO⁻ na końcowe grupy łańcucha głównego jonomeru. Natomiast w dyspersjach Nafionu i NafionuCS tworzący się rodnik węglowy jest wynikiem reakcji łańcucha bocznego z rodnikami hydroksylowymi.

Szczególny nacisk położyłem na oszacowanie stałych szybkości reakcji rodników HO[•] z jonomerami (M). Stałe szybkości mogą zostać wyznaczone na podstawie pomiarów zmian intensywności sygnału DMPO/OH w czasie, mierzonych przy braku i w obecności jonomerów (M).[56] Można przyjąć, że podczas fotolizy zachodzą następujące reakcje:

$$H_2O_2 \xrightarrow{k_i} 2HO^{\bullet}$$
 5.1

$$DMPO + HO^{\bullet} \xrightarrow{\kappa_2} DMPO/OH^{\bullet}$$
 5.2

$$HO^{\bullet} + M \xrightarrow{k_3} M^{\bullet} + H_2O$$
 5.3

Jeżeli założymy, że roztwór jest nasycony pułapką spinową, DMPO, prosta analiza zmian intensywności sygnału DMPO/OH prowadzi do następującego równania:

$$\frac{V}{v} -1 = \frac{k_3 [M]}{k_2 [DMPO]}$$
 5.4

gdzie: V i v odpowiadają szybkości tworzenia się adduktu DMPO/OH przy braku i w obecności jonomeru (M).

Przed zastosowaniem tej metody do określenia stałych szybkości reakcji jonomerów, przeprowadziłem pomiary kontrolne dla reakcji rodników hydroksylowych z DMPO w obecności metanolu. Wartość stałej szybkości reakcji DMPO i HO[•] k_{DMPO} dostępna jest w literaturze i zawiera się w przedziale 2.7 - 4.3 10⁹ M⁻¹ s⁻¹. Uzyskana przeze mnie wynosi $k_{\text{DMPO}} = 3.6 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, jest w doskonałej zgodności z danymi literaturowymi i była używana w dalszych obliczeniach.



Rysunek 11. Zależność (V/v) - 1od [M]/[DMPO] dla Nafionu (■), NafionCS (●), 3M (▲), i Aquivionu (▼). Stężenie, [M], jest wyrażone, jako liczba atomów węgla w łańcuchu głównym jonomeru.

Zależność (*V*/v) - 1 od [M]/[DMPO] dla badanych jonomerów przedstawiłem na Rysunku 11.. Eksperymentalne dane układają się na prostych przechodzących przez początek układu współrzędnych (dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów), a współczynniki nachylenia prostych wyrażają stosunek k_3/k_2 . Oszacowane stałe szybkości reakcji wynoszą odpowiednio: $k_{\text{Nafion}}=2.7 \ 10^8 \ \text{M}^{-1} \ \text{s}^{-1}$, $k_{\text{NafionCS}}=2.1 \ 10^8 \ \text{M}^{-1} \ \text{s}^{-1}$, $k_{3m}=1.4 \ 10^7 \ \text{M}^{-1} \ \text{s}^{-1}$ i $k_{\text{Aquivion}}=1.3 \ 10^7 \ \text{M}^{-1} \ \text{s}^{-1}$ i jednoznacznie wskazują lepszą stabilność chemiczną 3M i Aquivionu w porównaniu do Nafionu. Należy zwrócić jednak uwagę, że stężenia jonomerów były wyrażone, jako liczba atomów węgla w łańcuchu głównym, a oszacowane stałe mają jedynie charakter porównawczy.

Główną różnicą pomiędzy tymi polimerami jest struktura łańcucha bocznego. 3M i Aquivion z krótkimi łańcuchami bocznymi, nie posiadają wiązań eterowych ani trzeciorzędowego atomu węgla w łańcuchu bocznym, co może być główną przyczyną lepszej stabilności tych jonomerów w porównaniu do Nafionu. Łańcuchy boczne jonomerów w dyspersjach wodnych, są znacznie bardziej narażone na atak rodników hydroksylowych w porównaniu do membran. W membranach, zwłaszcza o niskim stopniu nawodnienia, rodniki hydroksylowe maja ograniczony dostęp do łańcucha bocznego, co sprawia, że łańcuch boczny jest mniej podatny na rozerwanie.

15.6 Synteza i badania stabilności anionowymiennej membrany (anion exchange membrane, AEM) bazującej na perfluorowanym prekursorze 3M.

Obok szeroko stosowanych ogniw z membraną protonowymienną (PEMFCs) dostępne są także inne typy ogniw.. Jedną z alternatyw są ogniwa z membraną anionowymienną (AEMFCs). Wysokie przewodnictwo membran anionowymiennych zapewniają jony hydroksylowe, HO⁻. W porównaniu do PEMFCs, AEMFCs posiadają kilka bardzo istotnych zalet; stosunkowo niską temperaturę pracy (23-70°C), łatwiejszą redukcj tlenu przy wyższym pH, możliwość stosowania znacznie tańszych katalizatorów takich jak srebro czy nikiel. W stosunku do ogniw z ciekłym elektrolitem, zastosowanie stałych elektrolitów polimerowych w znacznym stopniu eliminuje też problem zanieczyszczenia elektrolitu CO₂ znajdującym się w powietrzu. [57]

Wciągu ostatnich lat znacznie wzrosło zainteresowanie badaniami i rozwojem nowych polimerów do zastosowań w alkalicznych ogniwach paliwowych. Polimery te posiadają przyłączony kowalencyjnie kation, najczęściej czwartorzędowy jon amonowy. W przeciwieństwie do ciekłego elektrolitu AEMs nie posiadają mobilnych jonów K⁺. Odpowiedni dobór kationu zapewnia AEMs wysokie przewodnictwo jonowe. Natomiast struktura łańcucha bocznego, łączącego kation z łańcuchem głównym polimeru, odpowiada za stabilność chemiczną AEMs.

Wiekszość obecnie dostępnych AEMs zawiera łańcuch główny bazujący na polysulfonie [58-60], polietereterketonie [61], polistyrenie [62], poliakrylu [63] czy pochodnych politetrafluoroetylenu.[59,64,65] Ze względu na wysoką stabilność termiczną i chemiczną oraz doskonałe właściwości mechaniczne fluorowane prekursory membran Nafion and 3M, fluorki sulfonu (R_FSO₂F), przyciągały ostatnio uwagę jako wyjściowe materiały do syntezy AEMs. Grupa -SO₂F stosunkowo łatwo może zostać podstawiona czwartorzędową grupą amonową a następnie przekształcona do formy hydroksylowej, zapewniającej przewodnictwo jonowe. Chociaż wiadomo, że w środowisku silnie alkalicznym AEMs wykazują stosunkowo niską stabilność chemiczną, a grupa kationowa może podlegać rozkładowi w eliminacji Hofmana badź w wyniku bezpośredniego podstawienia nukleofilowego, co z kolei prowadzi do spadku pojemności jonowymiennej i utraty przewodnictwa jonowego. [66,67]

Ostatnio w literaturze pojawiło się kilka raportów na temat syntezy fluorowanych membran anionowymiennych. Jednak wnioski, jakie na ich podstawie można wyciągnąć są niejednoznaczne. Badania przewodnictwa jonowego AEMs bazujących na Nafionie, przeprowadzone przez Salerno *et al.* wskazują na wysoką stabilność chemiczna i termiczną membran przygotowanych w wyniku aminowania 1,4-dimetylpiperazyną (DMP).[64] W dalszych badaniach AEMs otrzymanych w wyniku podstawienia prekursora Nafionu różnymi grupami aminowymi potwierdzono wysoką stabilność chemiczną otrzymanych membran.[65] Ramani *et al.* także, potwierdził dobrą stabilność chemiczną AEMs bazujących na prekursorze Nafionu.[59] Vandiver *et al.* opisał syntezę perfluorowanych AEMs bazujących na prekursorze 3M. Otrzymane membrany okazały się jednak niestabilne w środowisku silnie alkalicznym. [68]

Pomimo ograniczonych danych literaturowych wraz z inżynierami z 3M podjąłem próbę syntezy i scharakteryzowania membran anionowymiennych bazujących na fluorowanym prekursorze 3M. Do badań właściwości membran zastosowane zostały nie tylko pomiary przewodnictwa jonowego, ale też metody spektroskopowe takie jak FTIR i NMR. Synteza obejmowała przyłączenie kowalencyjne czwartorzędowych amin: TMA, DMP, i 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) do grupy -SO₂F prekursora 3M.[69]

Widma FTIR wszystkich trzech AEMs przedstawiają charakterystyczne pasma przy 3078-3050, 2808-2797 i 1488-1466 cm⁻¹ przypisane wibracjom CH₂ and CH₃ w grupie aminowej. Po przeprowadzeniu aminowania pasmo przy 1467 cm⁻¹, przypisane wibracjom grupy SO₂, kompletnie zanika. Pojawia się natomiast nowe pasmo przy 1052 cm⁻¹. Pasmo to jest też widoczne w widmach membran aminowanych wystawionych na działanie 1M KOH. Poprzednio Salerno et al. przypisał obecność tego pasma symetrycznym drganiom rozciągającym w SO₂NR₃.[64,65] Jednak wyniki moich wcześniejszych badań FTIR jakie przeprowadziłem dla membran protonowymiennych, Nafion i 3M, w połączeniu z obliczeniami DFT pokazują, że region 1060-1050 cm⁻¹ jest zarezerwowany dla drgań symetrycznych SO₂ w końcowej grupie sulfonowej, SO₃⁻ łańcucha bocznego jonomeru. [53] Nie oczekuję również obecności tego pasma w widmach FTIR AEMs bazujących na prekursorze 3M. Warto też zaznaczyć, że pasma C-H grup aminowych, zanikają kompletnie we wszystkich membranach wystawionych na działanie KOH w temperaturze pokojowej.

Porównanie wyników FTIR z rezultatami pomiarów ¹H and ¹⁹F NMR wskazuje, że produktem reakcji aminowania nie jest oczekiwana membrana anionowymienna. Zgodnie z oczekiwaniami wyniki ¹H NMR pokazują, że przesunięcie chemiczne rzeczywiście należy do grupy aminowej, zanika jednak po wystawieniu membrana na działanie KOH. Natomiast widma

¹⁹F NMR nie wykazują żadnych zmian po wystawieniu membran na działanie KOH. Oczekiwałbym, że grupa CF_2 sąsiadująca z $SO_2^+NR_3$ ma inne przesunięcie chemiczne w porównaniu do grupy CF_2 w hydrolizowanej membranie 3M.



Rysunek 12. Hydroliza R_FSO₂F w obecności amin czwartorzędowych.

Wyniki badań spektroskopowych jak i wysokie przewodnictwo otrzymanych membran sugerują, że grupa -SO₂F nie ulega transformacji do AEMs z F⁻, jako przeciwjonem, ale hydrolizuje podczas reakcji z czwartorzędowymi aminami, a produktem jest sól amonowa kwasu sulfonowego (Rysunek 12).[70] Kiedy membrany zostają wystawione na działanie 1M KOH sól amonowa kwasu sulfonowego ulega transformacji do soli potasowej.

W mojej opinii wyniki tych badań mają istotne znaczenie dla projektowania nowych membran annionowymiennych, a zaproponowany mechanizm hydrolizy fluorków sulfonowych w obecności amin czwartorzędowych, może prowadzić do opracowania alternatywnych metod aminowania łańcucha bocznego.

15.7 Podsumowanie

Wyniki moich prac stanowią cenne źródło informacji na temat procesów wolno rodnikowych w zachodzących w wodorowym ogniwie paliwowym i mogą zostać wykorzystane do projektowania nowych, bardziej trwałych elektrolitów polimerowych.

Do najważniejszych osiągnięć pracy habilitacyjnej mogę zaliczyć:

- Zaprojektowanie w pełni funkcjonalnego mikro ogniwa paliwowego z membraną protonowymienną do pomiarów EPR. Były to pierwsze pomiary, które pokazały obecność rodników hydroksylowych jak i atomów wodoru w pracującym ogniwie z membraną protonowymienną. Wyniki tych badań w połączeniu z badaniami wodnych dyspersji jonomerów pokazały wpływ struktury łańcucha bocznego na chemiczną stabilność membran protonowymiennych.
- Badania związków modelowych o niskiej masie cząsteczkowej, reprezentujące określone fragmenty i grupy końcowe perfluorowanych polimerów, doprowadziły do określenia podatności grup końcowych i wiązania C-O-C w łańcuchu bocznym, na atak rodników hydroksylowych.
- Adaptacja techniki mikro-FTIR do badania lokalizacji degradacji w membranach protonowymiennych. Były to pierwsze pomiary FTIR przekrojów poprzecznych membran degradowanych w ogniwie paliwowym w teście AST wykonane w wysokiej rozdzielczości.
- Określenie roli atomu wodoru w ogniwie paliwowym i jego wpływu na trwałość elektrolitu polimerowego.
- Zbadanie wpływu jonów Ce(III) na procesy rodnikowe zachodzące w pracującym ogniwie paliwowym. Obecność jonów Ce(III) przekłada się bezpośrednio na większą trwałość elektrolitu polimerowego w warunkach panujących w ogniwie paliwowym.

15.8 Literatura

- [1] Grove, W.R., On Voltaic Series and the Comhination of Gases by Platinum, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, **14** (1839) 127-130.
- [2] Grove, W.R., On gaseous voltaic battery, *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, **21** (1842) 417-420.
- [3] Garland, N., Benjamin, T., Kopasz, J., DOE Fuel Cell Program: Durability Technical Targets and Testing Protocols, *ECS Transactions*, **11** (2007) 923-931.
- [4] Heitner-Wirguin, C., Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications, *Journal of Membrane Science*, **120** (1996) 1-33.
- [5] Pozio, A., Silva, R.F., De Francesco, M., Giorgi, L., Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination, *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 1543-1549.
- [6] Yu, T.H., Sha, Y., Liu, W.G., Merinov, B.V., Shirvanian, P., Goddard, W.A., Mechanism for Degradation of Nafion in PEM Fuel Cells from Quantum Mechanics Calculations, J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 19857-19863.
- [7] Ramaswamy, N., Hakim, N., Mukerjee, S., Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions, *Electrochimica Acta*, **53** (2008) 3279-3295.
- [8] Coms, F.D., The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation, *ECS Transactions*, **16** (2008) 235-255.
- [9] Curtin, D.E., Lousenberg, R.D., Henry, T.J., Tangeman, P.C., Tisack, M.E., Advanced materials for improved PEMFC performance and life, *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 41-48.
- [10] Healy, J., Hayden, C., Xie, T., Olson, K., Waldo, R., Brundage, M., Gasteiger, H., Abbott, J., Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells, *Fuel Cells*, 5 (2005) 302-308.
- [11] Zhou, C., Guerra, M.A., Qiu, Z.M., Zawodzinski, T.A., Schiraldi, D.A., Chemical Durability Studies of Perfluorinated Sulfonic Acid Polymers and Model Compounds under Mimic Fuel Cell Conditions, *Macromolecules*, 40 (2007) 8695-8707.
- Takasaki, M., Nakagawa, Y., Sakiyama, Y., Tanabe, K., Ookubo, K., Sato, N., Minamide, T., Nakayama, H., Hori, M., Degradation Study of PFSA Polymer Electrolytes: Approach from Decomposition Product Analysis, *ECS Transactions*, 17 (2009) 439-447.
- [13] Sethuraman, V.A., Weidner, J.W., Haug, A.T., Protsailo, L.V., Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes: Effect of Humidity and Temperature, *Journal of The Electrochemical Society*, **155** (2008) B119-B124.

- [14] Bosnjakovic, A., Schlick, S., Nafion Perfluorinated Membranes Treated in Fenton Media:Radical Species Detected by ESR Spectroscopy, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 4332-4337.
- [15] Bosnjakovic, A., Kadirov, M.K., Schlick, S., Using ESR spectroscopy to study radical intermediates in proton-exchange membranes exposed to oxygen radicals, *Res Chem Intermed*, **33** (2007) 677-687.
- [16] Mittal, V.O., Russell, K.H., Fenton, J.M., Is H2O2 Involved in the Membrane Degradation Mechanism in PEMFC?, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (2006) A299-A302.
- [17] Mittal, V.O., Kunz, H.R., Fenton, J.M., Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (2007) B652-B656.
- [18] Ghassemzadeh, L., Marrony, M., Barrera, R., Kreuer, K.D., Maier, J., Müller, K., Chemical degradation of proton conducting perflurosulfonic acid ionomer membranes studied by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Journal of Power Sources*, **186** (2009) 334-338.
- [19] Alentiev, A., Kostina, J., Bondarenko, G., Chemical aging of Nafion: FTIR study, *Desalination*, **200** (2006) 32-33.
- [20] Kadirov, M.K., Bosnjakovic, A., Schlick, S., Membrane-Derived Fluorinated Radicals Detected by Electron Spin Resonance in UV-Irradiated Nafion and Dow Ionomers: Effect of Counterions and H2O2, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 7664-7670.
- [21] Danilczuk, M., Bosnjakovic, A., Kadirov, M.K., Schlick, S., Direct ESR and spin trapping methods for the detection and identification of radical fragments in Nafion membranes and model compounds exposed to oxygen radicals, *Journal of Power Sources*, **172** (2007) 78-82.
- [22] Toriyama, K., Iwasaki, M., Change with temperature of the electron spin resonance spectra of CF2CF2[radical] trapped in irradiated poly(tetrafluoroethylene), *J. Phys. Chem.*, **73** (1969) 2919-2924.
- [23] Lund, A., Macomber, L.D., Danilczuk, M., Stevens, J.E., Schlick, S., Determining the Geometry and Magnetic Parameters of Fluorinated Radicals by Simulation of Powder ESR Spectra and DFT Calculations: The Case of the Radical RCF2CF2 in Nafion Perfluorinated Ionomers, J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 9484-9491.
- [24] Danilczuk, M., Coms, F.D., Schlick, S., Fragmentation of Fluorinated Model Compounds Exposed to Oxygen Radicals: Spin Trapping ESR Experiments and Implications for the Behaviour of Proton Exchange Membranes Used in Fuel Cells, *Fuel Cells*, 8 (2008) 436-452.
- [25] Janzen, E.G., Spin trapping, Acc. Chem. Res., 4 (1971) 31-40.

- [26] Danilczuk, M., Coms, F.D., Schlick, S., Visualizing Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell Inserted in the ESR Resonator: Detection by Spin Trapping of Oxygen Radicals, Nafion-Derived Fragments, and Hydrogen and Deuterium Atoms, J. Phys. Chem. B, 113 (2009) 8031-8042.
- [27] Danilczuk, M., Schlick, S., Coms, F.D., Cerium(III) as a Stabilizer of Perfluorinated Membranes Used in Fuel Cells: In Situ Detection of Early Events in the ESR Resonator, *Macromolecules*, 42 (2009) 8943-8949.
- [28] Lin, L., Danilczuk, M., Schlick, S., Electron spin resonance study of chemical reactions and crossover processes in a fuel cell: Effect of membrane thickness, *Journal of Power Sources*, 233 (2013) 98-103.
- [29] Danilczuk, M., Schlick, S., Coms, F.D., Detection of Radicals by Spin Trapping ESR in a Fuel Cell Operating with a Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) Membrane, *Macromolecules*, 46 (2013) 6110-6117.
- [30] Lancucki, L., Schlick, S., Danilczuk, M., Coms, F.D., Kruczala, K., Sulfonated poly(benzoyl paraphenylene) as a membrane for PEMFC: Ex situ and in situ experiments of thermal and chemical stability, *Polymer Degradation and Stability*, **98** (2013) 3-11.
- [31] Madden, K.P., Taniguchi, H., In Situ Radiolysis Time-Resolved ESR Studies of Spin Trapping by DMPO: Reevaluation of Hydroxyl Radical and Hydrated Electron Trapping Rates and Spin Adduct Yields, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 7511-7516.
- [32] Bosnjakovic, A., Schlick, S., Spin Trapping by 5,5-Dimethylpyrroline-N-oxide in Fenton Media in the Presence of Nafion Perfluorinated Membranes: Limitations and Potential, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 10720-10728.
- [33] Finkelstein, E., Rosen, G.M., Rauckman, E.J., Spin trapping of superoxide and hydroxyl radical: Practical aspects, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **200** (1980) 1-16.
- [34] Panchenko, A., Dilger, H., Kerres, J., Hein, M., Ullrich, A., Kaz, T., Roduner, E., In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 2891-2894.
- [35] Coms, F.D., Liu, H., Owejan, J.E., Mitigation of Perfluorosulfonic Acid Membrane Chemical Degradation Using Cerium and Manganese Ions, *ECS Transactions*, 16 (2008) 1735-1747.
- [36] Endoh, E., Development of Highly Durable PFSA Membrane and MEA for PEMFC Under High Temperature and Low Humidity Conditions, *ECS Transactions*, **16** (2008) 1229-1240.
- [37] Trogadas, P., Parrondo, J., Ramani, V., Degradation Mitigation in Polymer Electrolyte Membranes Using Cerium Oxide as a Regenerative Free-Radical Scavenger, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11** (2008) B113-B116.

- [38] Lim, C., Alavijeh, A.S., Lauritzen, M., Kolodziej, J., Knights, S., Kjeang, E., Fuel Cell Durability Enhancement with Cerium Oxide under Combined Chemical and Mechanical Membrane Degradation, *ECS Electrochemistry Letters*, 4 (2015) F29-F31.
- [39] Maruthamuthu, P., Padmaja, S., Huie, R.E., Rate constants for some reactions of free radicals with haloacetates in aqueous solution, *Int. J. Chem. Kinet.*, **27** (1995) 605-612.
- [40] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Philips Helman, W., Ross, A.B., Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (OH/O-) in Aqueous Solution, J. Phys. Chem. Ref. Data, 17 (1988) 513-
- [41] Inaba, M., Kinumoto, T., Kiriake, M., Umebayashi, R., Tasaka, A., Ogumi, Z., Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 5746-5753.
- [42] Johnson, B.C., Yilgor, I., Tran, C., Iqbal, M., Wightman, J.P., Lloyd, D.R., McGrath, J.E., Synthesis and characterization of sulfonated poly(acrylene ether sulfones), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22** (1984) 721-737.
- [43] Bae, B., Miyatake, K., Watanabe, M., Poly(arylene ether) Block Copolymer Membranes: Synthesis, Properties and Durability, *ECS Transactions*, **25** (2009) 415-422.
- [44] Lufrano, F., Gatto, I., Staiti, P., Antonucci, V., Passalacqua, E., Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells, *Solid State Ionics*, **145** (2001) 47-51.
- [45] Xiao, L., Zhang, H., Scanlon, E., Ramanathan, L.S., Choe, E.W., Rogers, D., Apple, T., Benicewicz, B.C., High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes via a Sol-Gel Process, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 5328-5333.
- [46] Zhang, X., Hu, Z., Zhang, S., Chen, S., Chen, S., Liu, J., Wang, L., Preparation and properties of crosslinked multiblock sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for fuel cell applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121** (2011) 1707-1716.
- [47] Bae, B., Hoshi, T., Miyatake, K., Watanabe, M., Sulfonated Block Poly(arylene ether sulfone) Membranes for Fuel Cell Applications via Oligomeric Sulfonation, *Macromolecules*, 44 (2011) 3884-3892.
- [48] Gittleman,C.S., Coms,F.D., Lai,Y.H.: Chapter 2 Membrane Durability: Physical and Chemical Degradation. In: Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation. Veziroglu,M.M.M. (ed.),Academic Press, Boston 2012, pp. 15-88.
- [49] Brush, D., Danilczuk, M., Schlick, S., Phase Separation in Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) Ionomers by Spin Probe ESR: Effect of the Degree of Sulfonation and Water Content, *Macromolecules*, 48 (2015) 637-644.
- [50] Pinteala, M., Schlick, S., Direct ESR detection and spin trapping of radicals generated by reaction of oxygen radicals with sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes, *Polymer Degradation and Stability*, **94** (2009) 1779-1787.

- [51] Peron, J., Nedellec, Y., Jones, D.J., Roziere, J., The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion-«-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential, *Journal of Power Sources*, **185** (2008) 1209-1217.
- [52] Danilczuk, M., Lancucki, L., Schlick, S., Hamrock, S.J., Haugen, G.M., In-Depth Profiling of Degradation Processes in a Fuel Cell: 2D Spectral-Spatial FTIR Spectra of Nafion Membranes, ACS Macro Lett., 1 (2012) 280-285.
- [53] Danilczuk, M., Lin, L., Schlick, S., Hamrock, S.J., Schaberg, M.S., Understanding the fingerprint region in the infra-red spectra of perfluorinated ionomer membranes and corresponding model compounds: Experiments and theoretical calculations, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 8216-8224.
- [54] Danilczuk, M., Perkowski, A.J., Schlick, S., Ranking the Stability of Perfluorinated Membranes Used in Fuel Cells to Attack by Hydroxyl Radicals and the Effect of Ce(III): A Competitive Kinetics Approach Based on Spin Trapping ESR, *Macromolecules*, 43 (2010) 3352-3358.
- [55] Villamena, F.A., Locigno, E.J., Rockenbauer, A., Hadad, C.M., Zweier, J.L., Theoretical and Experimental Studies of the Spin Trapping of Inorganic Radicals by 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline N-Oxide (DMPO). 1. Carbon Dioxide Radical Anion, *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 13253-13258.
- [56] Finkelstein, E., Rosen, G.M., Rauckman, E.J., Spin trapping. Kinetics of the reaction of superoxide and hydroxyl radicals with nitrones, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 4994-4999.
- [57] Varcoe, J.R., Slade, R.C.T., Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel-Cells, *Fuel Cells*, **5** (2005) 187-200.
- [58] Hibbs, M.R., Hickner, M.A., Alam, T.M., McIntyre, S.K., Fujimoto, C.H., Cornelius, C.J., Transport Properties of Hydroxide and Proton Conducting Membranes, *Chem. Mater.*, **20** (2008) 2566-2573.
- [59] Jung, M.S., Arges, C.G., Ramani, V., A perfluorinated anion exchange membrane with a 1,4-dimethylpiperazinium cation, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 6158-6160.
- [60] Lu, S., Pan, J., Huang, A., Zhuang, L., Lu, J., Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105** (2008) 20611-20614.
- [61] Xu, S., Zhang, G., Zhang, Y., Zhao, C., Ma, W., Sun, H., Zhang, N., Zhang, L., Jiang, H., Na, H., Synthesis and properties of a novel side-chain-type hydroxide exchange membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs), *Journal of Power Sources*, 209 (2012) 228-235.

- [62] Varcoe, J.R., Slade, R.C.T., Lam H.Y.E., An alkaline polymer electrochemical interface: a breakthrough in application of alkaline anion-exchange membranes in fuel cells, *Chem. Commun.*, 2006) 1428-1429.
- [63] Luo, Y., Guo, J., Wang, C., Chu, D., An Acrylate-Polymer-Based Electrolyte Membrane for Alkaline Fuel Cell Applications, *ChemSusChem*, **4** (2011) 1557-1560.
- [64] Salerno, H.L.S., Beyer, F.L., Elabd, Y.A., Anion exchange membranes derived from nafion precursor for the alkaline fuel cell, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **50** (2012) 552-562.
- [65] Salerno, H.L.S., Elabd, Y.A., Anion exchange membranes derived from nafion precursor for the alkaline fuel cell: Effect of cation type on properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127** (2013) 298-307.
- [66] Arges, C.G., Ramani, V., Pintauro, P.N., Anion Exchange membrane Fuel Cells, *Electrochem. Soc. Interface*, **19** (2010) 31-35.
- [67] Chempath, S., Einsla, B.R., Pratt, L.R., Macomber, C.S., Boncella, J.M., Rau, J.A., Pivovar, B.S., Mechanism of Tetraalkylammonium Headgroup Degradation in Alkaline Fuel Cell Membranes, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 3179-3182.
- [68] Vandiver, M.A., Seifert, S., Liberatore, M.W., Herring, A.M., Synthesis and Characterization of Perfluoro Quaternary Ammonium Ion Exchange Membranes for Fuel Cell Applications, *ECS Transactions*, **50** (2013) 2119-2127.
- [69] Bosnjakovic, A., Danilczuk, M., Schlick, S., Xiong, P.N., Haugen, G.M., Hamrock, S.J., An attempt to generate anion exchange membranes by amination of the perfluorinated 3M precursor leads to the hydrolysis of the precursor, *Journal of Membrane Science*, 467 (2014) 136-141.
- [70] Hommeltoft, S.I., Ekelund, O., Process for the hydrolysis of fluorinated sulphonyl fluorides, **US 08/593,143** (1997)

16. Analiza Bibliograficzna

Web of Science, 11 Styczeń 2017

Web of Science ^{1M} InCites TM Journal Citation Reports [®] Essential Science Indicators SM EndNote TM					Sign In 🔻	Help	English 🔻
WEB OF SCIENCE [™]					тном	ISON R	EUTERS
Search Return to Search Results	P	Wy Tool:	s 🔻 S	earch Hi	istory	Marked	List 46
Citation Report: 46 (from Web of Science Core Collection) You searched for: From Marked List:More This report reflects citations to source items indexed within Web of Science Core Collection. Perform a Cited Reference Search to include citations to items not inde	exed within	1 Web of	Science (Core Coll	ection.		
Published Items in Each Year	o of Times Citing A	Sum Cited w rticles w Averag	n of the 1 ithout se Citi ithout se e Citatio	Results Fimes Cit elf-citatio ing Articl elf-citatio ns per Ito h-ind	found: ed [?] : ns [?] : les [?] : ns [?] : em [?] : lex [?] :	46 565 495 426 402 12.28 14	
Sort by: Times Cited highest to lowest 🗸					◀ Pag	e 1	of 5 🕨
	2013	2014	2015	2016	2017	Total	Average Citations per Year
Use the checkboxes to remove individual items from this Citation Report or restrict to items published between 1965 v and 2017 v Go	69	96	63	76	0	565	37.67
 Conduction electron spin resonance of small silver particles By: Danliczuk, M: Lund, A: Sadio, J: et al. SPECTROCHIMICA ACTA PART A-MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY Volume: 63 Issue: 1 Pages: 189-191 Published: JAN 2006 	9	17	13	17	0	79	6.58
Visualizing Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell Inserted in the ESR Resonator: Detection by Spin Trapping of Oxygen Radicals, Nafion-Derived Fragments, and Hydrogen and Deuterium Atoms By: Danilczuk, Marek; Coms, Frank D.; Schlick, Shulamith JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B Volume: 113 Issue: 23 Pages: 8031-8042 Published: JUN 11 2009	15	10	9	11	0	72	8.00
 Formates and dithionates: sensitive EPR-dosimeter materials for radiation therapy By: Lund, E: Gustafsson, H: Danilozuk, M: et al. Conference: 6th International Symposium on ESR Dosimetry and Applications Location: Campos do Jordao, BRAZIL Date: OCT 12-16, 2000. 	1	7	4	2	0	37	2.85

SCOPUS, 11 Styczeń 2017

Scopus Preview			Search Sources	Alerts Lists Help	🗸 Login 🗸
Author details					
			📕 Print 💌 E-mail		
Danilczuk, Marek		About Scopus Author Identifier Vie	w potential author matches	Follow this Author Receive emails when publishes new article	en this author les
University of Detroit Mercy, Department of Chemistry and Biochemistry, Detroit,		Other n	ame formats: Danilczuk, M.	Get citation alerts	
Author ID: 15759259400				Add to ORCID 2	
Deservation (2)				Request author detail corrections	
Documents: 43 Catations by 469 documents hindex: 14 Catations by 469 documents hindex: 14 Catations by 469 documents Documents Subject area: Chemistry, Materials Science View More				bounnents	Citations
43 Documents Cited by 469 documents 52 co-authors				0 2007 Vears	2017
43 documents View in search results format			Sort on: Date Cited by	Documents 🔶	Citations
Export all 🕂 Add all to list 🔖 Set document alert 🔝 Set document feed				Author History	
Conduction electron spin resonance of small silver particles	Danilczuk, M.,Lund, A.,Sadlo, J., Yamada, H.,Michalik, J.	2006 Spectrochimica Acta - Part A: Molec and Biomolecular Spectroscopy	cular 93	Publication range: 2001 - 2016 References: 1311	
Show abstract Related documents				Source history:	
Visualizing chemical reactions and crossover processes in a fuel cell inserted in the esr resonator: Detection by spin trapping of oxygen radicals, nafion-derived fragments, and hydrogen and deuterium atoms	Danilczuk, M.,Corns, F.D.,Schlick, S.	2009 Journal of Physical Chemistry B	74	European Journal of Pharmacology Solid State Phenomena View More	View documents View documents
Show abstract Related documents				Show Related Affiliations	
Formates and dithionates: Sensitive EPR-dosimeter materials for radiation therapy	Lund, E., Gustafsson, H., Danilczuk, M.	2005 Applied Radiation and Isotopes	43		

Chow shetrast I Datatad dasumant

M. Donie L

Marek Danilczuk