

Prof. dr hab. inż. M. Łapkowski
Katedra Fizykochemii i Technologii
Polimerów
Wydział Chemiczny
Politechnika Śląska

Gliwice, 05.09.2017

Ocena rozprawy habilitacyjnej
” *Badania Spektroskopowe Membran Jonowymiennych Stosowanych w*
***Ogniwach Paliwowych*”**
oraz całokształtu dorobku naukowego
dr. Marka Danilczuka

Pan dr Marek Danilczuk ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Białymstoku w 1988 roku, gdzie obronił pracę magisterską pod tytułem „Synteza azotowych analogów α -tokoferolu” pod opieką prof. dr hab. Stanisława Witkowskiego. Po studiach został zatrudniony w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie gdzie wykonał pracę doktorską pod tytułem „Badania EPR paramagnetycznych produktów stabilizowanych w sitach molekularnych: małe rodniki i nanocząsteczki metaliczne”, którą obronił pod koniec 2004 roku. W 2005 roku otrzymał stanowisko adiunkta w macierzystym Instytucie. Według otrzymanej dokumentacji przebywa obecnie w USA gdzie pracuje w Bowling Green State University w stanie Ohio.

Na dorobek naukowy dr Marka Danilczuka składa się 46 publikacji w czasopiśmie znajdujących się w bazie Journal Citation Report (JCR), z których 12 stanowią podstawę rozprawy habilitacyjnej, oraz 1 praca w czasopiśmie niecytowanym. Wszystkie publikacje zostały ogłoszone w specjalistycznych czasopiśmie, a sumaryczny współczynnik wpływu wykazany przez Kandydata (Impact Factor) wynosi 122,42 czyli na jeden artykuł $IF = 2,66$. Jest to wynik dobry. Jeżeli przyjrzeć się natomiast artykułom, które Habilitant wybrał jako podstawa swojej rozprawy, to sumaryczny IF wynosi 49,286 (Habilitant podaje w dokumentacji wartość 61,337, która wynika z błędnego przyjęcia wartości IF czasopisma z ostatniego roku niezależnie od daty opublikowania), a na jeden artykuł przypada wartość $IF = 4,12$. Jest to wynik zdecydowanie lepszy, co świadczy, że dr Marek Danilczuk opublikował wybrane do habilitacji artykuły w czasopiśmie o wysokim rankingu. W 8 z nich figuruje jako

pierwszy autor niestety w żadnym nie jest autorem korespondencyjnym, którym we wszystkich publikacjach jest prof. S. Schlick. W załączonym przez prof. Schlicka oświadczeniu określa on wyraźnie swój udział procentowy i rolę jaką pełnił w prowadzeniu prac pozwalających zrealizować każdą z dwunastu publikacji, przy czym dodatkowo pokazuje, czym zajmował się Habilitant w realizacji prac doświadczalnych. Rolę tę określił jako: „significant contributions by applying electron spin resonance (ESR) and infrared spectroscopy (IR) methods for detection of the fragmentation and stabilization of fuel cell membranes”, natomiast swoją ograniczył do dyskusji wyników, zredagowania manuskryptu i odpowiedzi na recenzje. Pozostali współautorzy złożyli oświadczenia podając swój udział w realizacji każdej z prac oraz określili udziały procentowe. Żadne z tych oświadczeń nie wchodzi w kolizję z oświadczeniem dr. Marka Danilczuka, co pozwala stwierdzić, z pełnym przekonaniem, że udział we wszystkich pracach był zdecydowanie wiodący w tematyce rozprawy habilitacyjnej. Przekonanie to niestety wynika wyłącznie z oświadczeń współautorów, a byłoby znacznie lepiej gdyby mogło być poparte publikacjami monoautorskimi lub publikacjami, w których Habilitant byłby autorem korespondencyjnym.

Główną tematyką badawczą dr Marka Danilczuka jest analiza zachowania się jonowymiennych membran polimerowych w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych. Trzeba przyznać, że tematyka związana z technologią ogniw paliwowych, nisko- czy też wysokotemperaturowych jest obecnie bardzo aktualna. Ogniwa paliwowe niskotemperaturowe były nawet rozważane, jako alternatywne źródło energii w samochodach elektrycznych. Co prawda obecnie większe znaczenie przypisuje się nowoczesnym bateriom, ale ogniwa paliwowe mogą być cennym źródłem energii wykorzystującej wodór otrzymywany elektrochemicznie w okresie jej nadmiaru w sieci energetycznej. Jednym z ważnych problemów do rozwiązania, który ogranicza rozwój technologii ogniw niskotemperaturowych jest, obok trwałych, tanich i wydajnych katalizatorów, trwałość jonowymiennych membran polimerowych. Właśnie ten ostatni problem zainteresował dr. Marka Danilczuka, wobec czego postawił on sobie szereg zadań badawczych, które mogłyby wyjaśnić przyczyny degradacji membran. W pierwszej kolejności postanowił wykorzystać umiejętność pomiarów nietrwałych wolnych rodników metodą EPR, którą zdobył w trakcie realizacji pracy doktorskiej. W tym celu zbudował mikroogniwo paliwowe pracujące we wnętrzu spektrometru elektronowego rezonansu paramagnatycznego. Spektroelektrochemia EPR jest znana od

co najmniej sześćdziesięciu lat, jednak wykorzystywała naczynka elektrochemiczne, w których jedna z elektrod znajdowała się w wiązce promieniowania analizującego. Takie naczynko nie nadawało się do pomiarów *in situ* zjawisk zachodzących w ogniwie paliwowym, dlatego konstrukcja mikroogniwa jest znacznym osiągnięciem dr. Marka Danilczuka. Zastosowanie metody EPR do badania procesów degradacji polimerów jest jak najbardziej uzasadnione. W trakcie reakcji elektrodowych powstają wolne rodniki, które są bardzo reaktywne i mogą inicjować wiele procesów następczych, związków znajdujących się w pobliżu elektrody. W przypadku ogniw paliwowych najbardziej podatnym na atak wolnych rodników składnikiem jest polimerowa membrana jonowymienna. Wyjaśnienie mechanizmu ataku wolnych rodników na wrażliwe miejsca łańcucha polimerowego może pomóc w konstrukcji materiałów bardziej trwałych. Analiza prac dr. Marka Danilczuka pozwala stwierdzić, że jego naczynko, oraz metoda pułapkowania spinowego pozwalała wykryć wiele produktów degradacji, które wcześniej nie były brane pod uwagę. Z uwagi na skomplikowaną budowę polimerów, z których wykonuje się membrany ogniw paliwowych Kandydat wykonał najpierw pomiary przy użyciu związków małowcząsteczkowych, które mogłyby być produktami degradacji. Takie podejście jest rozsądne i okazało się efektywne. Przy użyciu kilku związków modelowych oraz różnych pułapek spinowych Dr Marek Danilczuk sprawdził możliwe miejsca ataku rodnika hydroksylowego, co ułatwiło analizę wyników podobnych pomiarów przeprowadzonych dla różnych membran polimerowych. Pomiary *in situ* przeprowadzone z użyciem membrany wykonanej z Nafionu wykazały, że w pierwszym etapie po stronie katody powstają rodniki hydroksylowe. W dalszej kolejności pokazują się rodniki wodorowe, co było stwierdzone po raz pierwszy w pracującym ogniwie paliwowym. W przypadku obecności pułapki spinowej po stronie anodowej w pierwszej kolejności powstają oczywiście rodniki wodorowe, które mogą powstawać w wyniku rozpadu wodoru jak i z rodników hydroksylowych. Rodniki hydroksylowe są bardzo reaktywne i mogą inicjować reakcje fragmentacji membrany polimerowej. Można ten proces dezaktywować lub zlikwidować poprzez użycie odpowiednich dodatków. Habilitant przeprowadził badania *in situ* wpływu kationów Ce^{3+} na procesy rodnikowe przebiegające w ogniwie paliwowym zawierającym membranę wykonaną z Nafionu wykazując, że po stronie katody powstaje rodnik $HOO\cdot$, który jest znacznie słabszym utleniaczem niż rodnik hydroksylowy. Skonstruowanie

mikroogniwa paliwowego oraz jego użycie do identyfikacji wolnych rodników uważam za najważniejsze osiągnięcie w dorobku Habilitanta.

Kolejnym zagadnieniem, którym zajął się dr Marek Danilczuk, było wyjaśnienie wpływu grubości membrany polimerowej na pracę ogniwa paliwowego. Zagadnienie to jest istotne w dwóch względów. Pierwszy związany jest z kosztem ogniwa, gdyż materiał, z którego są zbudowane membrany jest stosunkowo drogi, natomiast drugim aspektem jest dyfuzja gazów pomiędzy przestrzeniami przyelektrodowymi oraz jej degradacja. Dr Marek Danilczuk wykazał, że zwiększenie z 50 mm do 100 mm grubości membrany zmniejsza dyfuzję tlenu, jednak wodór nadal jest obecny w przestrzeni katodowej. Nie jest to wynik zaskakujący, gdyż wodór ma znacznie większy współczynnik dyfuzji od pozostałych gazów. Oprócz pomiarów membran wykonanych z Nafionu dr Marek Danilczuk zajmował się również sulfonowanym politereterketonem, dla którego też zidentyfikował tworzenie się produktów degradacji.

Inną ciekawą metodę, którą Habilitant zastosował do badania polimerów jonowymiennych była spektroskopia w podczerwieni, gdzie wykorzystując dostęp do spektrometru mikro-FTIR sporządził mapy spektralno-przestrzenne przekrojów membran degradowanych w ciągu 52 i 180 godzin. Udało mu się zarejestrować formowanie się pasma odpowiedzialnego za obecność platyny wewnątrz membrany już po 50 godzinach pracy ogniwa. Obecność platyny wewnątrz membrany może katalizować tworzenie się rodników, które mogą ją degradować nie tylko na powierzchni, ale także w głębiej przyspieszając cały proces. Potwierdza to formowanie się pasma przy 1740 cm^{-1} odpowiadającego za obecność grup karbonylowych. Na podstawie tych pomiarów dr Marek Danilczuk zaproponował mechanizm tego procesu. Opracowaną przez siebie metodykę pomiarową zastosował z powodzeniem dla innych polimerów stosowanych, jako membrany jonowymienne w ogniwach paliwowych.

Poza dorobkiem naukowym, przedstawionym jako dorobek habilitacyjny, Kandydat opublikował 35 artykułów, z których 34 znalazło się w czasopismach naukowych z Listy Filadelfijskiej. Ma również znaczący dorobek konferencyjny, gdyż wykazał ponad 60 komunikatów i referatów wygłoszonych na konferencjach krajowych i zagranicznych. Większość dorobku została opublikowana w czasopismach o niskim lub średnim współczynniku wpływu (IF), jednak można znaleźć kilka ogłoszonych w *Physical Chemistry Chemical Physics*, którego IF wynosi 4,449 oraz *Journal of Physical Chemistry B*, IF = 3,187, czy też *Journal of Physical Chemistry C*, IF = 4,509. Dr Marek

Danilczuk uzyskał 545 cytowań prac (bez autocytowań), których jest współautorem, co daje prawie 13 cytowań na jeden artykuł. Jest to wynik bardzo dobry, znacznie przekraczający średni dla kandydata do stopnia naukowego doktora habilitowanego. Jego indeks Hirsha też jest znaczący i wynosi aktualnie 14. Można jeszcze dodać, że w ciągu ostatnich 3 lat cytowania jego prac miały tendencję wzrostową i oscylowały wokół 80 cytowań/rok. Niestety nie znalazłem w otrzymanych materiałach informacji na temat działalności dydaktycznej, popularyzatorskiej, czy też organizacyjnej Kandydata. Muszę też zaznaczyć, że autoreferat nie był przygotowany zbyt dobrze i utrudniał ocenę Kandydata. Co prawda Dr Marek Danilczuk podał listę prac, w których zostały opublikowane fragmenty jego osiągnięcia zaznaczając je indeksem H1 – H12, jednak w tekście autoreferatu nie używał tej indeksacji. W związku z tym było praktycznie niemożliwe zorientowanie się, który fragment Jego osiągnięcia znajduje się w danej publikacji. Nie można też było stwierdzić czy lista jest pełna czy też niektóre prace znalazły się na tej liście niepotrzebnie. Właściwie najlepiej by było nie czytać autoreferatu tylko artykuły, w których znacznie lepiej były opisane istotne elementy dotyczące badań membran ogniów paliwowych.

Zgodnie z Ustawą o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki, która w Art. 16. P.1 jednoznacznie stwierdza, że Kandydat do stopnia naukowego dr. habilitowanego powinien posiadać „osiągnięcia naukowe lub artystyczne, uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiące znaczny wkład autora w rozwój określonej dyscypliny naukowej”, obowiązkiem recenzenta jest stwierdzenie czy ten fakt ma miejsce. Można to wykazać obserwując ilość cytowań prac, które są postawą rozprawy habilitacyjnej. Na tej podstawie można stwierdzić, że ten warunek stawiany przez Ustawodawcę jest jednoznacznie spełniony. Drugim kryterium, którym recenzent może się kierować jest ranga czasopism, w których zostało ogłoszone osiągnięcie Kandydata. W tym przypadku ten warunek moim zdaniem też jest spełniony, gdyż zdecydowana większość artykułów habilitacyjnych została umieszczona w czasopismach o wysokim rankingu i uznanych w branży, do której są adresowane badania dr. Marka Danilczuka. Jedyne wątpliwości jakie się pojawiają są związane z brakiem publikacji, w których Habilitant byłby autorem korespondencyjnym, co nie pozwala jednoznacznie stwierdzić, w jakim stopniu jest on badaczem samodzielnym zdolnym do podejmowania własnych badań.

Podsumowując całość przesłanego materiału uważam, że dr Marek Danilczuk jest zdolny do podejmowania poważnych naukowych, potrafi je realizować w większych zespołach. Rozprawa spełnia warunki stawiane w Ustawie o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych, w związku z tym wnoszę o dopuszczenie jej do dalszego procedowania.

M. Łapkowski

