

Prof.dr hab. Ryszard Krzyminiewski  
Zakład Fizyki Medycznej, Wydział Fizyki  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

**Recenzja wniosku dr Marka Danilczuka  
o nadanie stopnia doktora habilitowanego**

**1. Ocena osiągnięcia naukowego.**

Rozprawa habilitacyjna dr Marka Danilczuka została przedstawiona jako osiągnięcie naukowe zatytułowane: ”Badania spektroskopowe membran jonowymiennych stosowanych w ogniwach paliwowych”, stanowiące zbiór 12 prac naukowych. Prace te opublikowane zostały w 12 czasopismach o zasięgu międzynarodowym:

1. 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.
2. 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<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>• in Nafion Perfluorinated Ionomers. *Journal of Physical Chemistry B* 2007, 111, 9484-9491.
3. 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.
4. 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.

5. 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.
6. Danilczuk, M., Perkowski, A.J., Schlick, S., Ranking the Stability of Perfluorinated Membranes to Attack by Hydroxyl Radicals. *Macromolecules* 2010, 43, 3352-3358.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

Wymienione wyżej prace stanowią w miarę jednorodny tematycznie zbiór dotyczący wyników badań metodą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR procesów rodnikowych zachodzących w pracujących wodorowych ogniach paliwowych z membraną protonowymienną. Prace te zostały opublikowane po doktoracie i są wieloautorские a Habilitant załącza oświadczenia o swoim i współautorów udziale w tych pracach.

Badania prowadzone przez Autora w tematyce związanej z poszukiwaniem i rozwojem nowych, oszczędnych i trwałych źródeł energii elektrycznej a szczególnie tzw. ogni

paliwowych są bardzo aktualne i wpisują się w intensywne badania w tym zakresie prowadzone w wielu zagranicznych ośrodkach naukowych oraz laboratoriach przemysłowych.

Przedmiotem badań w w/w pracach były wolne rodniki generowane w wodorowych ogniwach paliwowych powodujące degenerację membrany polimerowej i starzenie się ogniwa. W ramach prowadzonych badań Autor korzystał głównie z techniki pułapek spinowych, które służyły jako środek do pułapkowania tworzących się krótko żyjących rodników oraz metody elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR w celu detekcji tworzących się rodników. Metoda EPR służyła nie tylko do oceny ilości/ koncentracji powstających wolnych rodników w ogniwie ale także do oznaczenia ich typów, szybkości reakcji i modelowania procesów destrukcji polimeru tworzącego membranę. Autor wykorzystywał w tym celu spektrometr elektronowego rezonansu paramagnetycznego firmy Bruker pracujący w paśmie mikrofalowym X.

W poszczególnych pracach przedłożonych do rozprawy habilitacyjnej Autor koncentruje się głównie na identyfikacji rodzaju rodników generowanych w komercyjnie dostępnej membranie Nafionie oraz w związkach o mniejszej masie cząsteczkowej odpowiadających różnym fragmentom membrany. Autor wykorzystując pułapkę spinową, głównie DMPO (5,5-dimethylpyrroline-N-oxide), zidentyfikował tworzące się w wyniku oddziaływania rodników tlenowych i hydroksyloowych ze strukturą membrany rodniki z niesparowanym elektronem zlokalizowanym głównie na atomach fluoru w łańcuchu bocznym Nafionu. Ciekawym wynikiem tych prac jest stwierdzenie, że nawet niewielka domieszka kationów metali przejściowych w membranie ma istotny wpływ na trwałość łańcucha bocznego polimeru tworzącego membranę oraz jego odporność na atak wolnych rodników w pracującym ogniwie. Na podkreślenie zasługują także prace związane z symulacjami modelowych rodników, które pozwoliły potwierdzić prawdziwość interpretacji wyników doświadczalnych oraz ocenić wpływ środowiska na nawet niewielkie zmiany parametrów spektroskopowych EPR. W kolejnej pracy Autor przedstawia własne opracowanie mikroogniwa membranowego pozwalające obserwować procesy wolnorodnikowe zachodzące *in situ* we wnęce mikrofalowej spektrometru EPR. Możliwe było wykrywanie rodników tworzących się po stronie zarówno anody jak i katody w warunkach ogniwa otwartego jak i z zamkniętym obwodem napięciowym, a także zaobserwowanie zmian struktury i typów rodników w pracującym ogniwie wywołanych procesami jego starzenia i degradacji.

Ciekawe wyniki Autor uzyskał wykonując badania mikro-FTIR przekrojów poprzecznych membran opartych na Nafionie poddanych degradacji przez 52 i 180 godzin.

Badania te w powiązaniu z badaniami *in situ* pozwalają lepiej zrozumieć mechanizmy rodnikowego starzenia się membran ogniw paliwowych. W ramach cyklu prac zaliczonych do osiągnięć naukowych Habilitant przedstawia także wyniki syntezy i badań membran anionowymiennych przeprowadzonych w grupie badawczej 3M. W tym celu wykorzystał techniki FTIR i NMR oraz obliczenia symulacyjne tworzących się rodników i mechanizmów degradacji takich membran.

Do najważniejszych osiągnięć Autora zaliczam wykazanie, że spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego połączona z wykorzystaniem pułapek spinowych jest bardzo przydatną metodą w badaniach procesów rodnikowych zachodzących w ogniwach paliwowych i procesów starzenia membran stosowanych w tych ogniwach. Opracowanie mikroogniwa paliwowego z membraną protonowymienną przeznaczonego do badań *in situ* we wnęce rezonansowej spektrometru EPR jest jednym z unikalnych osiągnięć własnych Habilitanta. Także adaptacja techniki mikro FTIR do oceny lokalizacji w membranie obszarów podlegających degradacji w trakcie pracy ogniwa oraz zbadanie roli atomu wodoru w ogniwie paliwowym również zasługuje na duże uznanie.

Prace o numerach 1-12 przedstawione jako rozprawa habilitacyjna są pracami zbiorowymi i dlatego ważne jest dokładne określenie udziału Habilitanta w realizacji tych prac. Jak wynika z oświadczeń współautorów oraz oświadczeń własnych Autora jego rola sprowadzała się na ogół do realizacji pomiarów rezonansowych, analizy wyników, symulacji i kierowania niektórymi pracami. Na podstawie załączonych oświadczeń udział Autora w większości prac mieścił się w granicach 20%-50 %.

## **2. Ocena istotnej aktywności naukowej: dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego.**

Dr Marek Danilczuk uzyskał stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w roku 2004. Przedłożona rozprawa habilitacyjna jest w dużym stopniu kontynuacją jego wcześniejszych badań związanych z wolnymi rodnikami i techniką EPR. Od daty uzyskania stopnia doktora do chwili obecnej zatrudniony jest jako adiunkt w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej..

Biorąc pod uwagę całość dorobku naukowego tzn. 46 artykułów naukowych w tym 40 opublikowanych po doktoracie (38 z tzw. Listy Filadelfijskiej), 62 komunikaty konferencyjne, impakt faktor 122.42, liczbę cytowani bez autocytowań 495 i indeks Hirscha 14, mogę stwierdzić, że dorobek naukowy dr Marka Danilczuka spełnia w nadmiarze

wymagania stawiane w postępowaniu habilitacyjnym i wskazuje na ugruntowaną pozycję naukową Habilitanta w zakresie chemii.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że dr Marek Danilczuk odbył 7 staży zagranicznych, współpracuje z kilkoma ośrodkami zagranicznymi, uczestniczył w pięciu projektach badawczych oraz jest recenzentem prac naukowych dla 13 czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Jest także członkiem trzech towarzystw naukowych.

Do największych mankamentów wniosku Kandydata zaliczyłbym brak działalności dydaktycznej i popularyzatorskiej. Takiej informacji w dostarczonych mi materiałach nie znalazłem. Zgodnie z wytycznymi Centralnej Komisji działalność dydaktyczna, organizacyjna oraz popularyzatorska także podlegają ocenie. Brak tej działalności jest poniekąd zrozumiałą z racji miejsca zatrudnienia kandydata oraz przebywania od 2005 roku za granicą. Z jednej strony tak długi pobyt za granicą sprzyja znacznemu zwiększeniu dorobku naukowego ale z drugiej powoduje, że Kandydat posiada małe doświadczenie związane z działalnością dydaktyczną, popularyzatorską i organizacyjną. Uwzględniając informację o nagrodach uzyskanych przez dr Marka Danilczuka np. 2014-Annual University of Detroit Mercy Faculty and Student Research Symposium Award, można przypuszczać, że Habilitant angażował się w trakcie swoich staży zagranicznych w działalność popularyzatorską i dydaktyczną.

Moim zdaniem, biorąc pod uwagę całokształt działalności dr Marka Danilczuka zarówno w dziedzinie czysto naukowej jak i aplikacyjnej, jego duża wydajność publikacyjna oraz zaangażowanie we współpracę naukową z ośrodkami zagranicznymi rekompensuje fakt stosunkowo słabej aktywności w zakresie działalności dydaktycznej i popularyzatorskiej.

### **3. Konkluzja**

Biorąc powyższe pod uwagę mogę stwierdzić, że zarówno osiągnięcia naukowe przedłożone w postaci zbioru 12 prac wraz autoreferatem oraz istotna aktywność naukowa Habilitanta spełniają w stopniu wystarczającym kryteria ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003r., rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011r. oraz 26 września 2016r. i dlatego stawiam wniosek o nadanie dr Markowi Danilczukowi stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia.



Ryszard Krzyminiewski