

Dr hab. Grażyna Przybytniak, prof. nadzw.  
Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej  
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa  
Tel. 22 507 10 94  
g.przybytniak@ichtj.waw.pl

Warszawa, 21 sierpnia 2017 r.

Ocena osiągnięcia naukowego dr. Marka Danilczuka zgłoszonego w postępowaniu habilitacyjnym pt. „Badania spektroskopowe membran jonowymiennych stosowanych w ogniwach paliwowych” oraz całokształtu dorobku naukowego

*Opinia sporządzona na wniosek Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów, na podstawie art. 18 a ust. 5 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311), która w dniu 8 czerwca 2017 r. powołała komisję habilitacyjną z moim udziałem w charakterze recenzenta.*

#### **Ogólne uwagi dotyczące kariery naukowej dr. Marka Danilczuka**

Dr M. Danilczuk jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu w Białymstoku. Po uzyskaniu tytułu magistra został zatrudniony w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej, gdzie wykonał pracę doktorską pt. „Badania EPR paramagnetycznych produktów stabilizowanych w sitach molekularnych: małe rodniki i nanocząsteczki metaliczne” pod opieką naukową prof. dr hab. Jacka Michalika. Następnie w roku 2005 rozpoczął staż podoktorski w University of Detroit Mercy, który trwał do ubiegłego roku.

Osiągnięcie naukowe zgłoszone w postępowaniu habilitacyjnym przez dr. M. Danilczuka ma formę monotematycznego cyklu 12 publikacji naukowych, które ukazały się po uzyskaniu stopnia doktora. Tematyka tych prac wydanych w latach 2007-2015 dotyczy badań spektroskopowych membran jonowymiennych stosowanych w wodorowych ogniwach paliwowych. W tym okresie Habilitant będąc formalnie pracownikiem IChTJ przebywał na urlopie bezpłatnym odbywając staż naukowy w University of Detroit Mercy, Detroit, USA, w laboratorium prof. Shulamith Schlick. Należy zaznaczyć, że tematyka badawcza dotycząca ogniw paliwowych została podjęta przez Habilitanta dopiero na Uniwersytecie w Detroit, natomiast znajomość metody EPR, umiejętność interpretacji widm EPR i szczegółowej ich analizy dr M. Danilczuk nabył w IChTJ, w trakcie wykonywania pracy doktorskiej.

Habilitant przebywając na stażu w University of Detroit Mercy oraz od roku 2016 w Bowling Green State University uczestniczył w charakterze wykonawcy w 5 projektach badawczych: General Motors Fuel Cell Activities Program (2005-2010); Polymers Program of the National Science Foundation (2005-2016); Membranes and MEA's for Dry, Hot Operating Conditions U.S. Department of Energy (2007-2011); University Research Program of Ford Motor Company (2015-2016) oraz Polysaccharides Hydrogels, Bowling Green State University (2016). Nie kierował natomiast żadnym grantem, co mogło wiązać się z ograniczonymi możliwościami pozyskiwania finansowania przez obcokrajowców w realiach amerykańskiej uczelni.

Dr M. Danilczuk przed 10-letnim stażem podoktorskim w University of Detroit Mercy, odbył 5 innych staży naukowych i szkoleń zagranicznych. Wyrazem uznania dla wiedzy Habilitanta było powierzanie mu recenzowania manuskryptów w czasopismach anglojęzycznych o dużym współczynniku oddziaływania. Jest członkiem American Chemical Society, Polymer Division of the American Chemical Society oraz International Zeolite Association.

Na działalność dydaktyczną dr. M. Danilczuka składa się prowadzenie zajęć w University of Detroit Mercy dla magistrantów (zastosowanie metod spektroskopowych w badaniach właściwości polimerów), prowadzenie zajęć laboratoryjnych ze spektroskopii EPR i FTIR dla magistrantów, opieka nad magistrantami w laboratorium EPR, zajęcia ze spektroskopii dla przyszłych studentów w University of Detroit Mercy oraz prowadzenie zajęć laboratoryjnych ze spektroskopii EPR i chemii organicznej dla doktorantów w Bowling Green State University. Moim zdaniem doświadczenie dydaktyczne Habilitanta jest znaczące i zostało pozytywnie oceniane przez oba uniwersytety, czego dowodem było powierzanie mu kolejnych obowiązków związanych z kształceniem młodzieży.

### **Ocena dorobku publikacyjnego dr. M. Danilczuka**

Ocena znaczenia wszystkich publikacji dr. M. Danilczuka charakteryzująca jego całkowity dorobek za pomocą indeksu Hirsha jest wysoka i wynosi 14. Sumaryczna liczba publikacji wg Web of Science wynosi 46, z czego 38 prac o całkowitej wartości czynnika wpływu  $IF = 122,42$  znajduje się w bazie Journal Citation Reports (JCR). W latach największej aktywności Habilitant publikował pięć, sześć a nawet siedem artykułów rocznie, odpowiednio w roku 2013, 2009 i 2007. Na dorobek naukowy Habilitanta składają się również 62 wystąpienia ustne bądź plakatywne na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Sumaryczna cytowalność wszystkich publikacji bez autocytowań wynosiła 495. Wśród artykułów wskazanych jako osiągnięcie naukowe w postępowaniu habilitacyjnym największe zainteresowanie do 2017r wzbudziły publikacje H4 - 74 cytowania, H5 i H6 – po 38 cytowań, H3 - 35 cytowań. Należy przypuszczać, że wraz z upływem czasu cytowalność publikacji będzie wzrastać, jednak już obecnie przytoczone dane świadczą o znaczącym rezonansie tych prac w środowisku naukowym.

Przed uzyskaniem stopnia doktora kandydat opublikował 6 artykułów, z których 5 poświęconych było powstawaniu nanocząstek srebra w sitach molekularnych, zaś główną stosowaną metodą badawczą była spektroskopia EPR.

Po uzyskaniu stopnia doktora do chwili złożenia wniosku o wszczęcie procedury habilitacyjnej ukazało się 40 publikacji, których współautorem był dr M. Danilczuk, w tym 7 prac jako Abstract of Papers of the American Chemical Society, które nie są ujęte w bazie JCR, a zatem nie są oceniane współczynnikiem oddziaływania IF. Dr M. Danilczuk kontynuował zainteresowania badawcze dotyczące sit molekularnych i ich oddziaływań z małymi cząstkami bądź klastrami, czego dowodem jest 8 publikacji, które ukazały się na ten temat po 2005 r. Inny kierunek prac nie związany tematycznie z osiągnięciem habilitacyjnym koncentrował się na poszukiwaniu dozymetrów opartych na pomiarach metodą spektroskopii EPR. W latach 2004-2008 dr M. Danilczuk był współautorem 6 artykułów poświęconych tym zagadnieniom.

Jednak najważniejsze i najbardziej owocne okazały się badania dotyczące ogniw paliwowych, w tym degradacji różnego typu membran polimerowych i małowcząsteczkowych substancji modelujących podatne na fragmentację jonomery. Przedstawione do oceny osiągnięcie

naukowe było przedmiotem 12 publikacji, których całkowity IF wynosi 60,681, zaś sumaryczna cytowalność na podstawie Web of Science – 268. Zatem średnia wartość IF na jedną publikację jest wysoka i przekracza 5. Należy podkreślić bardzo wysoką rangę periodyków, w których opublikowane były artykuły, szczególnie że pomimo powszechnego zainteresowania ogniwami paliwowymi prowadzone badania dotyczyły zagadnień znanych wąskiej grupie specjalistów. Zatem prace znalazły uznanie w wysoko notowanych czasopismach nie tylko z uwagi na atrakcyjność tematyki, lecz przede wszystkim ze względu na wysoki poziom badań i niekonwencjonalne podejście do układów eksperymentalnych, czego dowodem jest 9 publikacji w czasopismach, których IF wynosi powyżej 5, takich jak: J. Power Sources IF = 6.217 (3 artykuły); Macromolecules IF=5.80 (4 artykuły); ACS Macro Lett. IF=5.764 (1 artykuł); J. Membr. Sci. IF=5.056 (1 artykuł).

Nawet biorąc pod uwagę fakt, że podane przez Habilitanta wartości IF czasopism dotyczyły roku 2014, nie zaś roku wydania numeru czasopisma w którym ukazywały się artykuły, ich poziom naukowy zarówno w przeszłości, jak i obecnie, niezaprzeczalnie należy uznać za bardzo wysoki.

### **Udział Habilitanta w osiągnięciu naukowym**

Problematykę związaną z degradacją membran w ogniwach paliwowych podjęto w laboratorium prof. Shulamith Schlick przed rozpoczęciem stażu podoktorskiego dr. M. Danilczuka, gdyż kolejno w latach 2004, 2005 i 2006 ukazały się trzy artykuły podejmujące tę tematykę, w których Habilitant nie figuruje jako współautor. Jednak pomimo że nie uczestniczył on w pierwszym etapie prac, moim zadaniem przyczynił się w znaczącym stopniu do pogłębienia i rozwinięcia badań, co w efekcie zaowocowało istotnym postępem w zrozumieniu procesów inicjujących przedwczesne zużywanie się membran.

Jego udział w publikacjach obejmował zwykle wspólne określenie celu badawczego, przegląd literaturowy, przygotowanie próbek, pomiary, symulację widm EPR, opracowanie wyników, pracę nad manuskryptem i komentarzami recenzentów. Procentowo ujęty wkład w powstanie poszczególnych publikacji wynosił 25% - H2 i H11, 30% - H1, 35% - H3, H4, H5, H8 i H9, 40% - H7 i H10, 45% - H11 oraz 50% - H6. We wszystkich artykułach zgłoszonych jako osiągnięcie naukowe prof. S. Schlick jest autorem korespondencyjnym, co świadczy o jej kierowniczej, lecz niekoniecznie wiodącej, roli w prowadzonych badaniach. Jej udział polegał na dyskusji wyników, przygotowaniu manuskryptów i odpowiedzi dla recenzentów. W tym kontekście ważny jest wkład Habilitanta w wyznaczanie celów prac, w ich wykonanie, interpretację uzyskanych wyników i współuczestniczenie w pisaniu publikacji. Należy podkreślić, że tylko w jednym artykule (H2) wkład prof. S. Schlick przekraczał udział dr. M. Danilczuka. O kluczowej roli Habilitanta w powstaniu zdecydowanej większości artykułów świadczy fakt, że w 8 z nich jest on pierwszym autorem, chociaż nazwiska współautorów nie pojawiają się w kolejności alfabetycznej.

Udział pozostałych 14 współautorów w cyklu publikacji jest mniejszy, lecz w niektórych przypadkach korzystny dla osiągnięcia postawionych celów. Dotyczy to przede wszystkim przedstawiciela koncernu General Motors (dr F.J. Coms), który miał udział w konstrukcji mikroogniwa umożliwiającego badania in situ we wnęce rezonansowej EPR oraz współpracowników z 3M Company (S.J. Hamrock, G.M. Haugen, M.S. Schaberg) dzięki którym rozszerzono badania materiałowe o nowe związki.

Reasumując, stwierdzam, że w ciągu 10-letniego stażu naukowego dr M. Danilczuk przyczynił się do ukierunkowania i pogłębienia prac nad ogniwami paliwowymi prowadzonymi w

University of Detroit Mercy. Jego udział, jak potwierdza w swoim oświadczeniu prof. S. Shlick, był szczególnie znaczący w zastosowaniu metod spektroskopii EPR i IR do detekcji procesów fragmentacji i stabilizacji membran ogniów paliwowych. Wkład Habilitanta w żadnej z 12 publikacji nie przekraczał 50%, a w niektórych był znacząco mniejszy, co mogłoby wskazywać, że jego rola w pracach nie była dominująca. Na korzyść dr. M. Danilczuka przemawia jednak interdyscyplinarność jego badań, co zwykle wymaga współpracy specjalistów z różnych dziedzin i wiąże się z dodatkowym udziałem w publikacjach większej liczby osób. Dla jego kariery zawodowej staż podoktorski w znanym i cenionym laboratorium w USA ma znaczenie kluczowe. Taki właśnie tryb rozwoju pracowników naukowych jest w kraju powszechnie rekomendowany. Należy jednak zauważyć, że wiąże się to często z ograniczeniami w wyborze tematyki badań i koniecznością realizacji programów badawczych jednostki, w której odbywa się staż. Dlatego uważam, że dr M. Danilczuk w pełni wykorzystał swoją szansę rozwoju naukowego, jak również w istotny sposób przyczynił się do poszerzenia wiedzy w uprawianej przez siebie dziedzinie. Na szczególne podkreślenie zasługuje spójna tematyka jego prac oraz wprowadzanie ciągu logicznie uzasadnionych modyfikacji układu badawczego, umożliwiających zrozumienie udziału poszczególnych grup funkcyjnych we fragmentacji membran wykonanych z jonomerów oraz udowodnienie odmiennych mechanizmów procesów degradacji przy przejściu z warunków laboratoryjnych do badań z zastosowaniem mikroogniwa.

#### **Charakterystyka i ocena osiągnięcia naukowego**

Przedstawiony do oceny cykl publikacji to monotematyczny cykl artykułów głównie dotyczący degradacji obecnie stosowanych bądź dopiero opracowywanych polimerowych membran protonowymiennych pracujących w wodorowych ogniach paliwowych. Prace uzupełniały badania modelowych związków o małej masie cząsteczkowej reprezentujących te fragmenty jonomerów, które wykazują największą podatność na procesy rodnikowe. Do śledzenia reakcji rodnikowych zastosowano metodę spektroskopii EPR oraz spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Pułapki spinowe pozwoliły na monitorowanie i identyfikację krótkożyjących produktów przejściowych, w tym czynników utleniających i redukujących oraz produktów fragmentacji matrycy. Ciekawym rozwiązaniem okazało się zastosowanie mikroogniwa paliwowego pracującego we wnętrzu spektrometru EPR, które pozwalało na analizę procesów rodnikowych dla każdej z elektrod oddzielnie. Badania wykonywano we współpracy z partnerami z przemysłu: General Motors Corporation, Fuel Cell Research Labs; 3M Fuel Cell Components Group oraz Giner Electrochemical Systems, LLC.

Głównym problemem związanym z pracą ogniów paliwowych jest nietrwałość membran jonowymiennych, w tym najczęściej stosowanego Nafionu, który zużywa się przedwcześnie z uwagi na silnie utleniające środowisko po stronie katody i silnie redukujące środowisko po stronie anody. Producenci zainteresowani opracowaniem nowej generacji ogniów chętnie wchodzi w kooperację z ośrodkami naukowymi w celu rozwiązania tego palącego problemu. Zatem prace dr. M. Danilczuka wychodzą naprzeciw oczekiwaniom firm dążących do przezwyciężenia awaryjności membran, jak również obniżenia ich ceny.

Wbrew wcześniej obowiązującym paradygmatom głoszącym, że rodniki tworzą się na końcu łańcucha głównego jonomeru membrany, na podstawie zarówno eksperymentalnych widm EPR i ich symulacji, jak i teoretycznych obliczeń stałych rozszczepienia nadsubtelnego dr M. Danilczuk udowodnił powstawanie rodników w łańcuchu bocznym Nafionu (H1, H2).

Niskocząsteczkowe związki odpowiadające różnym fragmentom matrycy polimerowej dr M. Danilczuk badał z użyciem różnych pułapek spinowych (H3). Dzięki takiemu podejściu możliwa była identyfikacja poszczególnych rodników generowanych w reakcjach z udziałem rodnika hydroksylogowego. Wykryto obecność zlokalizowanych na atomie węgla centrów rodnikowych, których źródłem może być zarówno abstrakcja wodoru, jak i utlenianie końcowych grup kwasowych. Wnioski z badań były pomocne w zrozumieniu mechanizmów procesów rodnikowych w membranach ogniwo paliwowych.

Najbardziej spektakularnym osiągnięciem dr. M. Danilczuka było zaprojektowanie i wykonanie wspólnie z partnerem przemysłowym mikroogniwa, które umieszczone we wnęce pozwalała na obserwację in situ reakcji rodnikowych z użyciem pułapek spinowych (H4). Dodatkową korzyścią płynącą z takiego rozwiązania była możliwość śledzenia osobno procesów po obu stronach membrany, w zależności od obecności pułapki spinowej. W pracującym mikroogniwie wykryto rodniki hydroksylogowe, wodoronadtlenkowe i węglowe oraz zaproponowano mechanizmy ich powstawania. Habilitant jako pierwszy zaproponował częściową neutralizację grup kwasowych jonami ceru, dzięki czemu eliminowano z układu reaktywne rodniki hydroksylogowe (H5). Takie rozwiązanie może stanowić cenną przesłankę przy projektowaniu ogniwo paliwowych. Zatem dr M. Danilczuk wykazał doświadczalnie, że stabilność membrany w dużym stopniu zależy od obecności przeciwjonów częściowo neutralizujących kwasowe grupy sulfonowe.

Grubość membrany jonowymiennej wpływa na wydajność ogniwa oraz na jej trwałość. Choć wydajność ogniwa rośnie wraz ze zmniejszaniem grubości membrany, to jej stabilność zdecydowanie maleje, zatem jest to niewątpliwie czynnik determinujący efektywność pracy ogniwa. Badania wykonane przez dr M. Danilczuka wykazały, że wraz ze wzrostem grubości membrany znacznie zmniejsza się dyfuzja tlenu, zaś dyfuzja wodoru ulega niewielkiemu spowolnieniu (H9). Na podstawie porównania dwuwymiarowych zależności spektralnych widm FTIR w przekrojach poprzecznych niedegradowanej i zdegradowanej membrany zidentyfikowano dwa dodatkowe pasma przypisane drganiom grup karbonylowych i wiązań węgiel-wodór, zaproponowano mechanizm ich powstawania oraz wyznaczono rozkład przestrzenny produktów.

Poszukiwanie nowych materiałów na membrany ogniwo paliwowych było kolejnym wyzwaniem stojącym przed Habilitantem. Prowadził on badania jednego z najbardziej obiecujących jonomerów aromatycznych – sulfonowanego polieteroeteroketonu (H10, H12). Pomimo niewielkiej stabilności materiału w testach laboratoryjnych prowadzonych z udziałem rodnika hydroksylogowego, okazało się że wykazuje on znacznie większą trwałość w warunkach pracy mikroogniwa, co potwierdziło konieczność prowadzenia badań w urządzeniach jak najlepiej odtwarzających rzeczywiste środowisko, w którym odbywa się eksploatacja membrany.

Badania porównawcze dyspersji wodnych kilku najbardziej obiecujących jonomerów były poprzedzone wyznaczeniem względnych stałych szybkości ich reakcji z rodnikiem hydroksylogowym. Wykazano większą stabilność chemiczną jonomerów nie posiadających w łańcuch bocznym wiązań eterowych ani trzeciorzędowego atomu węgla (3M i Aquivion), w porównaniu z Nafionem, w którego strukturze takie grupy występują.

Dr M. Danilczuk podjął również próbę otrzymania membran anionowymiennych z fluorowanego prekursora 3M poprzez zmodyfikowanie aminami czwartorzędowymi wprowadzonych wcześniej grup fluorków sulfonylu (H11). Jednak z uwagi na hydrolizę prekursora proces zakończył się niepowodzeniem. W opinii Habilitanta wyniki tych badań mają istotne znacze-

nie dla projektowania nowych membran anionowymiennych, a zaproponowany mechanizm hydrolizy fluorków sulfonylu w obecności amin czwartorzędowych może prowadzić do opracowania alternatywnych metod aminowania łańcucha bocznego.

Na podstawie powyższej analizy cyklu 12 publikacji za najważniejsze osiągnięcia naukowe dr. M. Danilczuka uznaję następujące dokonania:

- Habilitant prowadził badania: związków modelowych, membran protonowymiennych używanych obecnie w wodorowych ogniwach paliwowych oraz najbardziej obiecujących polimerów fluorowęglowych oraz modyfikowanych aromatycznych polimerów węglowodorowych. Systematyczne badanie wielu układów pozwoliło na określenie wpływu struktury łańcuchów głównych i bocznych na mechanizmy procesów utlenienia i redukcji oraz na stabilność badanych związków.
- Poprzez zastosowanie w badaniach EPR mikroogniwa własnego pomysłu dr M. Danilczuk przybliżył warunki przebiegu procesów rodnikowych do sytuacji jaka ma miejsce w ogniwach paliwowych. Dzięki temu uzyskane wyniki są znacznie bardziej reprezentatywne w porównaniu do rezultatów badań laboratoryjnych znanych z wcześniejszych publikacji.
- Użycie metody FTIR do dwuwymiarowego obrazowania widm produktów degradacji membran pozwoliło na wyznaczenie ich rozkładu głębinowego. Dzięki takiemu podejściu można było ocenić udział katalizatora platynowego na przebieg procesów rodnikowych.
- Stwierdzenie, że jony ceru użyte do częściowej neutralizacji grup kwasowych membrany protonowymiennej zwiększają jej trwałość, może stanowić ważną przesłankę do syntezy nowej generacji materiałów o lepszych parametrach.

W świetle powyższych faktów uważam przedstawione osiągnięcie naukowe za wartościowy wkład w wyjaśnienie procesów rodnikowych zachodzących w wodorowym ogniwie paliwowym, w zrozumienie mechanizmów chemicznej degradacji membran oraz w ocenę wpływu różnych czynników na jej trwałość. Wymienione dokonania mogą przyczynić się do przezwyciężenia ograniczeń w stosowaniu ogniw paliwowych na szeroką skalę.

Reasumując stwierdzam, że dr Marek Danilczuk legitymuje się poważnym dorobkiem, który został doceniony przez środowisko naukowe. Jest również dobrze przygotowany do współpracy z przemysłem oraz do prowadzenia działalności dydaktycznej. Uważam zatem, że dr M. Danilczuk spełnia wymogi Ustawy, a jego osiągnięcia naukowe uzasadniają nadanie mu stopnia doktora habilitowanego.

G. Przybytniak