

Prof. Zbigniew Stojek
Wydział Chemii UW
ul. Pasteura 1
Tel.: 602-289-705
E-mail: stojek@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 4.11.2013 r.

Opinia o dorobku akademickim **dr. Michała Grdenia** w związku z rozpoczęciem procedury o nadanie mu stopnia naukowego doktora habilitowanego

Pan Michał Grdeń uzyskał stopień doktora nauk chemicznych w 2001 r. na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Jego rozprawa doktorska była zatytułowana „Elektrosorpcja wodoru w stopach palladu z niklem i platyną” a promotorem był prof. dr hab. Andrzej Czerwiński. Po uzyskaniu stopnia doktora Pan Grdeń został zatrudniony na Wydziale Chemii UW i pracuje tam do dzisiaj. W międzyczasie wyjeżdżał kilkakrotnie na staże naukowe. Za granicą spędził w sumie około dwa i pół roku, głównie w laboratorium Prof. G. Jerkiewicza, Department of Chemistry, Queen's University, Canada.

Myślę, że prace wykonane przez dr. Grdenia w ramach doktoratu uzmysłowiły mu jak ważną sprawą w zastosowaniach elektrod metalicznych jest stan chemiczny powierzchni tych elektrod. To zaintrygowało i zmobilizowało Habilitanta. W konsekwencji złożona przez dr. Grdenia habilitacja ukierunkowana jest na powstawanie i właściwości cienkich warstw tlenkowych na powierzchni elektrod stałych w elektrolitach wodnych. Habilitant wybrał cykl dziewięciu prac (w tym jedna uzupełniona jest erratą) dla zilustrowania swoich osiągnięć w tej tematyce. Sześć prac zostało opublikowanych w dobrych międzynarodowych czasopismach a trzy prace w bardzo dobrych czasopismach (*ACS Applied Materials and Interfaces*, *Electrochemistry Communications* i *Electrochimica Acta*). Udział własny Habilitanta w tych publikacjach jest znaczny i wynosi od 50 do 100 procent. Potwierdzają to oświadczenia współautorów. Dodatkowo w sześciu pracach dr Grdeń jest pierwszym autorem, a w jednej z nich jest jedynym autorem. W czterech pracach jest również autorem korespondentem. Był już kierownikiem projektu badawczego MNiSW N204 125037. To świadczy o dojrzałości naukowej Kandydata i możliwości prowadzenia przez niego samodzielnych badań naukowych.

Cykl prac przedłożonych do przewodu habilitacyjnego jest mocno osadzony w elektrochemii. Do badań zastosowane zostały takie elektrochemiczne techniki jak woltamperometria, chronoamperometria, impedancja elektrochemiczna i elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa. Pomiar elektrochemiczne musiały być wsparte takimi zaawansowanymi

spektroskopiami jak EDX i XPS i mikroskopią SEM. Jako obiekty badawcze Habilitant wybrał cztery metale. Anodowe zachowania tych metali różnią się w istotny sposób i nie można powiedzieć, aby poszczególne prace realizowane były według jednego wzorca.

Określenie stanu utlenienia powierzchni metali nabiera wagi w przypadku znanych technologicznych procesów elektrowydzielania tlenu, syntezy poprzez utlenianie lub redukcję prostych związków organicznych i reakcji z udziałem tlenków węgla. Tworzone na powierzchni warstwa tlenkowa może inhibitować te reakcje, n.p. z powodu nabycia niemetalicznych właściwości, lub je katalizować. Habilitant słusznie eksponuje fakt, że właściwości elektrochemiczne takich utlenionych powierzchniowo elektrod w roztworach wodnych w obszarze potencjałów pomiędzy wydzielaniem tlenu i wodoru mogą być w dużej mierze determinowane przez właściwości powstałej warstwy utlenionej. Dodatkowo warstwa tlenkowa w pewnych sytuacjach oceniana jest albo jako produkt niepożądany – mówi się o korozji materiału – bądź jako pozytywne zjawisko gwarantujące pasywację materiału.

Kandydat skoncentrował się na początkowych etapach elektrochemicznego utleniania powierzchni metali, gdyż to zostało niewystarczająco dogłębnie opisane w literaturze. Starał się również wyraźnie przedstawić różnice między cienkimi i grubymi warstwami. Wybór obiektów – metali – nie był przypadkowy. Są to platyna, pallad, nikiel i kobalt. Dwa z nich są szlachetne. Metale różnią się znacznie właściwościami chemicznymi i elektrochemicznymi i wszystkie są szeroko stosowane w przemyśle i laboratoriach.

Habilitant rozpoczął badania od metali szlachetnych. Literatura na temat platyny jest już znaczna, ale istnieje w niej szereg sprzeczności. Dr Grdeń starał się te niezgodności ostatecznie rozstrzygnąć. W pracy [H1] wykazał, że w roztworze kwaśnym kinetyka i mechanizm utleniania elektrody Pt skorelowane są z aktualną grubością warstwy utlenionej. Dla warstw cieńszych od jednej monowarstwy utlenianie podlegało prawu logarytmicznemu i ilość warstwy utlenionej zależała liniowo od logarytmu czasu utleniania. Dla warstw grubszych od jednej monowarstwy liniową zależność uzyskano pomiędzy odwrotnością ilości wytworzonej warstwy utlenionej i logarytmem czasu utleniania. Za bardzo ambitne uważam oszacowanie wartości pola elektrycznego wewnątrz warstwy utlenionej Pt; zrobiono to w funkcji przyłożonego potencjału i temperatury.

Przy badaniu palladu Habilitant skoncentrował się na roztworach alkalicznych, w których utlenianie tego metalu do tej pory nie było dogłębnie badane. W pracy [H2] pokazał zależność pomiędzy grubością warstwy utlenionej (ta zależy również od potencjału), składem warstwy utlenionej w roztworze zasadowym i odwracalnością procesu utleniania. Habilitant ustalił, że warstwy zbudowane z $\text{Pd}(\text{OH})_2$ lub $\text{PdO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ulegają redukcji łatwiej, niż PdO . Pokazał również, że proces redukcji cienkiej warstwy utlenionej o grubości poniżej dwóch monowarstw

przechodzi przez identyczne etapy jak w trakcie jej formowania; kierunek i kolejność procesów były oczywiście odwrotne.

Badania nad elektrodą niklową właściwie zdominowały cykl prac wybranych do habilitacji. Wynika to z faktu, że Ni posiada znacznie zróżnicowane trzy obszary potencjałowe: aktywny, pasywny i transpasywny. Można było się spodziewać, że obszary te różnią się składem, strukturą i właściwościami fizycznymi powstałej w nich warstwy utlenionej. Dodatkowo, mechanizmy tworzenia warstw anodowych w wymienionych zakresach potencjałów powinny się różnić. Wytworzonym warstwom anodowym na niklu poświęcone są prace H4-H8. Moim zdaniem najcenniejszą pracą w tej grupie jest publikacja dotycząca pianki niklowej. Użycie różnych technik, a zwłaszcza bardzo dogłębne analizy danych z wagi kwarcowej, pozwoliły na wyznaczenie szeregu parametrów charakteryzujących niklowe substraty. Identyfikowano produkt utleniania niklu wraz z określeniem odpowiedniego mechanizmu elektROUTLENIANIA, monitorowano procesy wbudowania i uwalniania jonów (do i z warstwy), postulowano, że $\alpha\text{Ni(OH)}_2$ może, w zależności od sytuacji, ulegać bądź nie przemianie fazowej, określano ilość zaabsorbowanego wodoru i towarzyszącą temu zmianę naprężeń w materiale elektrody i mierzono bardzo wnikliwie rzeczywistą powierzchnię elektrod niklowych i pojemność warstwy podwójnej. W tym zakresie korelacja danych impedancyjnych, odczytów mikrowagi kwarcowej, zdjęć SEM i widm XPS stanowiła poważne wyzwanie dla habilitanta, z którego zresztą pozytywnie wybrnął. W podsumowaniu Habilitant pisze, z czym się w pełni zgadzam, że możliwe jest współistnienie na powierzchni elektrody obszarów związanych z konkretną strukturą i lokalnym rozwinięciem powierzchni, które uległy nieodwracalnemu utlenieniu oraz obszarów całkowicie metalicznych, w pełni zredukowanych. Wartościowe moim zdaniem jest również porównie właściwości litego niklu metalicznego i pianki niklowej.

Ostatnim przebadanym metalem w grupie prac habilitacyjnych jest kobalt. Poświęcono mu prace H3 i H9. Habilitant uzasadnia wybór tego metalu do badań faktem, że pojawiło się naprawdę niewiele publikacji poświęconych badaniom mechanizmu wczesnego utleniania metalicznego kobaltu w roztworach zasadowych. Badanie utleniania powierzchni kobaltu było bardziej złożone w porównaniu do niklu. Po pierwsze wolniejsze są procesy utleniania, a po drugie brak było wiarygodnej metody wyznaczania rzeczywistej powierzchni tego metalu, a bez znajomości tej powierzchni oznaczenie grubości tworzonej warstwy tlenkowej jest dyskusyjne. Habilitant przeprowadził analizę kilkunastu problemów związanych z utlenianiem powierzchni metalu. Główne zagadnienia były podobne do tych postawionych dla niklu. Może najpoważniejszym wkładem Habilitanta tutaj było zaproponowanie i dogłębne przedyskutowanie metody wyznaczania powierzchni rzeczywistej elektrody kobaltowej opartej na pomiarze prądów

anodowych dla wczesnych etapów utleniania w środowiskach zasadowych. Nie potwierdzono zachodzenia absorpcji wodoru w kobalcie w istotnych statystycznie ilościach.

Na całkowity dorobek naukowy dr. Grdenia składa się 9 prac opublikowanych przed doktoratem i 24 prace opublikowane po doktoracie. Do tego dochodzą dwa polskie patenty. Główna tematyka w pracach po doktoracie to elektrolityczne wprowadzanie wodoru do różnych materiałów metalicznych i późniejsze odzyskiwanie wodoru z tych materiałów. Wkład dr. Grdenia do opublikowanych prac nie wchodzących do habilitacji waha się na poziomie kilkunastu procent a jego udział dotyczył przede wszystkim analizy danych, dyskusji wyników i przygotowania manuskryptu. Pojawiła się również jedna praca przeglądowa, w której dr Grdeń jest pierwszym autorem.

Scientograficznie Kandydat wygląda dobrze. Liczba cytowań jego prac na dzień złożenia habilitacji wynosiła odpowiednio 737 i 354 (bez autocytowań). Współczynnik Hirsha wynosił 17 (10), a średni IF na jedną publikację około 2. Osobiście wygłosił 4 komunikaty ustne na międzynarodowych konferencjach i był współautorem 43 innych wystąpień.

W pracy dydaktycznej Kandydat koncentrował się głównie na chemii fizycznej i jądrowej. Prowadził ćwiczenia na pracowniach z chemii fizycznej I i II oraz chemii jądrowej. Przygotował wykład dla studentów na makrokierunku Energetyka i Chemia Jądrowa. Kierował lub był opiekunem siedmiu prac magisterskich.

W podsumowaniu chciałbym stwierdzić, że dorobek naukowy i dydaktyczny dr. Michała Grdenia spełnia wymagania stawiane przez aktualną ustawę o stopniach naukowych i tytule i wnoszę o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

