

Gdańsk, 14 października 2013 roku

Prof. dr hab. inż. Kazimierz Darowicki

Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej

Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej

**Opinia przygotowana w procesie habilitacyjnym
dr Michała GRDENIA, asystenta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego**

Pan Michał Gredeń uzyskał stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii na podstawie przedłożonej pracy zatytułowanej „Elektrosprpcja wodoru w stopach palladu z niklem i platyną” w dniu 7 listopada 2001 roku. Promotorem pracy doktorskiej był profesor Andrzej Czerwiński, natomiast recenzentami byli profesor Edward Dutkiewicz i profesor Zbigniew Stojek. Po zatrudnieniu na stanowisku asystenta Habilitant uczestniczył w realizacji programu dydaktycznego obejmującego następujące zajęcia:

Chemia Fizyczna – laboratorium, (poziomy podstawowy Chemia Fizyczna I) oraz (zaawansowany Chemia Fizyczna II)

Chemia Jądrowa - laboratorium

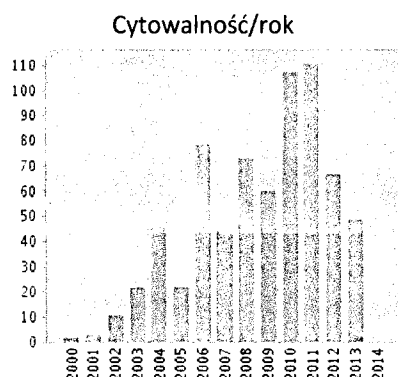
Udział w przygotowaniu zajęć (propozycje wykładów, sylabusy) dla makrokierunku

Energetyka i Chemia Jądrowa prowadzonego przez Wydziały Chemii i Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

Jednocześnie w latach 1998-2011 Habilitant sprawował opiekę naukową nad siedmioma zakończonymi pracami magisterskimi.

Będąc pracownikiem Wydziału Chemii Pan doktor Michał Grdeń odbył szereg staży naukowych. Łącznie Habilitant przebywał na stażach 2,5 roku. Najdłuższy i najważniejszy z tych staży to pobyt u profesora Jerkiewicza w Queen's University.

Dorobek naukowy doktora Michała Grdenia obejmuje 29 publikacji zamieszczonych w czasopismach naukowych skatalogowanych przez Instytut Informacji Naukowej (ISI Web of Science). Prace te były cytowane 698 razy (606 bez autocytowań). Współczynnik Hirscha prac habilitanta jest równy $h=17$. Czasopisma naukowe, w których zamieszczone zostały prace Habilitanta to uznane o wysokiej pozycji periodyki naukowe. Dość nadmienić, że sumaryczny współczynnik oddziaływań czasopism w których Habilitant opublikował swoje prace jest rzędu ~ 90 . Zatem średni współczynnik IF pojedynczego czasopisma jest na poziomie 3. Dodatkowo, wato zauważyć, że cytowalność prac habilitanta wykazuje trend wzrastający,



a najczęściej cytowane prace doktora Michała Grdenia to:

1. M. Grden, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption, *ELECTROCHIMICA ACTA*, 53(2008) 7583-7598, 95 cytowań.
2. M. Grden, A. Piasek, Z. Koczorowski, Hydrogen electrosorption in Pd-Pt alloys *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY*, 532(2002) 35-42, 62 cytowania
3. A. Czerwinski, I. Kiersztyn, M. Grden, The study of hydrogen sorption in palladium limited volume electrodes (Pd-LVE) I. Acidic solutions *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY*, 471(1999) 190-199, 54 cytowania
4. A. Czerwinski, I. Kiersztyn, M. Grden, The study of hydrogen sorption in palladium limited volume electrodes (Pd-LVE) - Part II. Basic solutions *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY*, 492 (2000)128-136, 46 cytowań
5. Grden, M; Paruszewska, A; Czerwinski, A Electrosorption of carbon dioxide on Pd-Pt alloys *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY*, 502(2001)91-99, 39 cytowań

Syntetycznie zestawiony i scharakteryzowany dorobek potwierdza aspiracje Pana doktora Michała Grdenia. W mojej ocenie jego wystąpienie do Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułu z wnioskiem o wszczęcie procedur habilitacyjnych jest w pełni uzasadnione. Tym bardziej, że Habilitant wyniki swoich prac prezentował na szeregu konferencji zagranicznych. Posiada także w swoim dorobku szereg innych publikacji w czasopismach recenzowanych z poza listy Instytutu Informacji Naukowej.

Praca habilitacyjna

Pracę habilitacyjną doktora Michała Grdenia stanowi cykl związanych ze sobą tematycznie dziewięciu publikacji:

1. M. Grdeń, K. Klimek, A. Czerwiński, A quartz crystal microbalance study on a metallic nickel electrode, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8 (2004) 390-397.
2. M. Grdeń, K. Klimek, EQCM studies on oxidation of metallic nickel electrode in basic solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581 (2005) 122-131.
3. M. Alsabet, M. Grdeń, G. Jerkiewicz, Comprehensive Study of the Growth of Ultra-Thin Oxide Layers on Pt Electrodes under Well-Defined Temperature, Potential, and Time Conditions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589 (2006) 120-127, wraz z erratą: G. Jerkiewicz, M. Alsabet, M. Grdeń, H. Varela, G. Tremiliosi-Filho, Erratum to: Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on Pt electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589 (2006) 120-127, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 625 (2009) 172-174.

4. M. Grdeń, A. Czerwiński, EQCM studies on Pd-Ni alloy oxidation in basic solution, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12 (2008) 375-385.
5. M. Grdeń, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies of a Palladium Electrode Oxidation in a Basic Electrolyte Solution, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 909-920
6. M. Grdeń, K. Klimek, Z. Rogulski, A quartz crystal microbalance study on oxidation of a cobalt electrode in an alkaline solution, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 499-503.
7. M. Alsabet, M. Grdeń, G. Jerkiewicz, Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 1: Formation of α -Ni(OH) in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature, *Electrocatalysis*, 2 (2011) 317-330.
8. M. Grdeń, M. Alsabet, G. Jerkiewicz, Surface science and electrochemical analysis of nickel foams, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4 (2012) 3012-3021.
9. M. Grdeń, J. Jagiełło, Oxidation of electrodeposited cobalt electrodes in an alkaline electrolyte, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 (2013) 145-156.

łącznikiem wszystkich publikacji habilitacyjnych jest problematyka elektrochemicznego tworzenia cienkich warstw tlenkowo/wodorotlenkowych na elektrodach metalicznych. Tematyka, ta jest całkowicie odmienna od tej realizowanej przed i zaraz po obronie pracy doktorskiej związanej z sorpcją wodoru, głównie na stopach palladu.

Warstwy rzędu kilku warstw atomowych obecne na elektrodach z metali szlachetnych jak i nieszlachetnych wpływają w sposób istotny na przebieg wielu procesów elektrochemicznych. Niestety nasza wiedza dotycząca mechanizmu i kinetyki tworzenia tych warstw jest niepełna. W szczególności nie wiele wiemy o wczesnych etapach tworzenia, wtedy gdy powierzchnia metalu nie jest jeszcze pokryta ciągłą warstwą. Skład, właściwości fizyczne, struktura krystalograficzna monowarstw są trudne w badaniach, zważywszy że niepełne monowarstwy są tworami nietrwałymi. Sama definicja monowarstwy nie zawsze jest jednoznaczna. Habilitant traktuje monowarstwę jako twór powstały w wyniku utlenienia jednej warstwy atomów metalu. Zgadzam się z Habilitantem, że jest to definicja najbardziej jednoznaczna i łatwa w interpretacji. Kwestia ta ma niebagatelne znaczenie ze względu na fakt, że główną osią niniejszej pracy jest kinetyka i mechanizm tworzenia pierwszej monowarstwy. Doktor Michał Grdeń skupia się na badaniach przeprowadzonych dla czterech metali: dwóch szlachetnych – platyny i palladu, i dwóch nieszlachetnych – niklu i kobaltu.

W mojej ocenie najważniejszym osiągnięciem Habilitanta jest dokładne zbadanie mechanizmu wczesnych etapów utleniania, prowadzących do wytworzenia pierwszej monowarstwy tlenku/wodorotlenku na elektrodzie niklowej w 0.5M KOH na elektrodzie kobaltowej w 0.1M KOH oraz elektrodzie platynowej w 0.5 M H₂SO₄.

Kinetyka i mechanizm utleniania elektrody Pt dla grubości do ok. 1 monowarstwy przebiega zgodnie z prawem logarytmicznym, udokumentowanym liniową zależnością pomiędzy ilością warstwy utlenionej i logarytmem czasu utleniania.

Przyrost warstwy utlenionej na elektrodzie niklowej, wyznaczony z ładunku redukcji związków Ni(II) rejestrowany w pomiarach chronowoltamperometrycznych zmienia się liniowo wraz z logarytmem z czasu. Szczegółowa dyskusja mechanizmów przyrostu warstw, w tym mechanizmu „zmiany miejsc” dowodzi dobrej znajomości fizykochemii tworzenia warstw tlenkowo/wodorotlenkowych na metalach.

Wyjaśnienie kinetyki i mechanizmu tworzenia monowarstwy tlenków/wodorotlenków metali jest niewątpliwie oryginalnym pomysłem badawczym. Cykl publikacji habilitacyjnych w dużym stopniu wypełnia tę lukę i wyjaśnia szereg kwestii. W szczególności zależności zmian masy od logarytmu z czasu. Z przedstawionych prac habilitacyjnych a także z analizy innych prac wynika, że Habilitant specjalizuje się w badaniach metodą elektrochemicznej wagi kwarcowej EQCM. Niewątpliwie jest to użyteczne narzędzie pomiarowe w badaniach inicjacji i rozrostu warstw na metalach. Tym niemniej wykorzystanie skaningowej mikroskopii tunelowej w wersji elektrochemicznej w szerszym zakresie byłoby celowe. Oszacowanie powierzchni elektrody kobaltowej metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej EIS nie jest oryginalnym

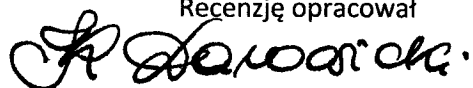
rozwiązaniem Habilitanta. Pragnę zwrócić uwagę, że takie podejście budzi wątpliwości. Samo wykorzystanie elementu stało-fazowego nie jest jednoznacznie słuszne. Tym niemniej wysoko oceniam wartość naukową przedłożonych publikacji, poprawność wnioskowania i projektowania eksperymentu. Habilitant jest dojrzałym pracownikiem naukowym. Posiada także doświadczenie dydaktyczne.

Rekomendacja

Przedstawiony cykl publikacji spełnia wymagania habilitacyjne. Prace są oryginalne i związane jedną osią tematyczną. Z dołączonych oświadczeń wynika, że Habilitant pełnił kluczową rolę w projektowaniu i realizacji tych badań. Cały dorobek naukowy Habilitanta jest znaczący, 29 publikacji, ponad 600 cytowań i współczynnik Hirsha równy 17.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że doświadczenia naukowe i dydaktyczne oraz uzyskany dorobek naukowy uprawniały dr Michała Grdenia do podjęcia starań o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego. Stwierdzam także jednoznacznie, że wymagania określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zmianami w Dz. U. z 2005, nr 164, poz. 1365) doktor Michał Grdeń spełnia w całej rozciągłości.

Recenzję opracował



Prof. K. Darowicki