



Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii
Wydział Chemii
UNIwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel.: (+) 48-22-822-02 11, int. 305, fax: (+) 48-22-822-59 96
e-mail: aczerw@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 20.05.2016

**Ocena rozprawy habilitacyjnej, dorobku naukowego, osiągnięć
dydaktycznych i działalności organizacyjnej
dra Rafała Jurczakowskiego**

Dr Rafał Jurczakowski w roku 1998 ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego uzyskując tytuł magistra. Stopień naukowy doktora nauk chemicznych uzyskał na tej samej uczelni w roku 2005 na podstawie rozprawy pt. **„Eksperymentalne i teoretyczne badania oscylacji i multistabilności w elektroredukcji wybranych kompleksów niklu(II) na elektrodach rtęciowych”**. Praca ta była wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Marka Orlika i została wyróżniona przez Radę Wydziału UW.

Cała zawodowa działalność dr Rafała Jurczakowskiego jest do tej pory związana z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Po uzyskaniu stopnia doktora od 2005 roku Rafał Jurczakowski został zatrudniony na Wydziale Chemii UW na stanowisku adiunkta. Od samego początku pracy dr Rafał Jurczakowski aktywnie uczestniczy w pracach naukowych oraz w procesie dydaktycznym Uniwersytetu Warszawskiego.

Po uzyskaniu doktoratu dr Jurczakowski zmienił w stosunku do tematyki swojej pracy doktorskiej dotychczasowy obszar zainteresowań, który obecnie dotyczy układów i procesów zachodzących w metalach i ich stopach podczas absorpcji i desorpcji wodoru oraz stosowania w tych badaniach elektrochemicznej impedancyjnej spektroskopii wraz z udoskonalaniem tej metody.

Tym zagadnieniom została poświęcona rozprawa habilitacyjna doktora Jurczakowskiego. Jest to ważna problematyka, która oprócz walorów badań podstawowych dotyczących nowych układów katalitycznych jest ściśle związana z magazynowaniem energii poprzez absorpcję wodoru i zastosowaniem otrzymanych nowych materiałów elektrodowych w ogniach paliwowych jako katalizatorów do utleniania „paliwa”. Obok podstawowych technik elektrochemicznych oraz fizykochemicznych metod badania ciała stałego Dr Jurczakowski zastosował spektroskopię impedancyjną jako podstawowe narzędzie badawcze. Metoda ta prawidłowo zastosowana przy jednocześnie pełnym zrozumieniu procesów zachodzących na/w badanym materiale może doprowadzić do uzyskania rezultatów pozwalających na pełną interpretację zjawisk zachodzących podczas reakcji elektrodowych. W tym celu koniecznym jest zaproponowanie modelu niezbędnego do analizy widm impedancyjnych. Ma to kluczowe znaczenie przy opracowywaniu pełnej charakterystyki badanych układów i dogłębnego zrozumienia zachodzących w nich zjawisk.

Problematyka ta jest podstawą przedstawionej do recenzji rozprawy habilitacyjnej składającej się z cyklu prac. Jest to jedno-tematyczny cykl publikacji zatytułowany **„Spektroskopia impedancyjna w badaniach procesów elektrokatalitycznych, kinetycznych i elektrosorpcji wodoru”**. Na cykl ten składa się z 10 publikacji zamieszczonych w prestiżowych elektrochemicznych i fizykochemicznych czasopismach o międzynarodowym obiegu i wysokim IF (średnio ok. 4,5/artykuł).

Pomimo, że prace te są wieloautorskie z oświadczeń współautorów i Autora rozprawy jednoznacznie wynika, że Dr Rafał Jurczakowski jest głównym autorem tych artykułów jako

osoba inicjująca tematykę i następnie badania oraz odpowiedzialna za powstawanie tych artykułów. Z załączonych oświadczeń wynika, że jego udział w publikacjach wynosi ponad 60%. Dr Rafał Jurczakowski w czterech pracach jest pierwszym autorem, a w siedmiu autorem korespondującym. Pięć artykułów dr Rafał Jurczakowski opublikował z „młodszym naukowo” od siebie autorem Piotrem Połczyńskim (były magistrant, a później doktorant Habilitanta – promotor pomocniczy), co pozwala je traktować jako prace całkowicie samodzielne. Współczynnik oddziaływania IF tych prac wynosi ok. 45 i uzyskały one 110 cytowań (bez autocytowań). Wszystkie te parametry świadczą o aktualności i wadze naukowej uzyskanych rezultatów, jak i również o tym, że problematyka ta jest w głównym nurcie zainteresowań badaczy z tej dziedziny.

Przedstawiony jako rozprawa habilitacyjna cykl prac [H1-H10] jest związany z badaniami kinetyki i termodynamiki procesów elektrokatalitycznych m.in. sorpcji/desorpcji wodoru na platynie oraz na/w palladzie i jego stopach. W większości tych prac Dr Rafał Jurczakowski w sposób nowatorski wykorzystał spektroskopię impedancyjną. Cykl publikacji otwierają trzy prace, które powstały podczas stażu naukowego Habilitanta na University of Sherbrooke w pracowni prof. Andrzeja Lasi, światowego autorytetu w dziedzinie spektroskopii impedancyjnej, współautora tych artykułów. Na podstawie oświadczeń udział Dra Jurczakowskiego w tych pierwszych pracach jest znaczny i wynosi pomiędzy 50-70%. Artykuł [H1] został poświęcony podstawom pomiaru impedancji, natomiast dwie następne prace [H2, H3] na przykładzie elektrody złotej o rozwiniętej powierzchni **określają wpływ geometrii elektrod na charakterystykę impedancyjną układów elektrochemicznych**. Na podstawie danych przedstawionych w [H1] można stwierdzić, że spektroskopia impedancyjna jest czułą metodą wymagającą ostrożności już na etapie pozyskiwania danych eksperymentalnych. Dlatego analiza otrzymanych widm impedancyjnych powinna być poprzedzona etapem weryfikacji ich wiarygodności lub/i modyfikacji układu eksperymentalnego, w którym były wyznaczone. Wykorzystując metodę EIS wyznaczono współczynnik szorstkości elektrody wraz z rzeczywistą powierzchnią porów [H2]. Po raz pierwszy wykazano, że powierzchnia znajdująca się na zewnątrz porów ma jednak duży wpływ na impedancję elektrody. Ponadto wykazano, że przy zastosowaniu odpowiedniego modelu można wyznaczyć stosunek powierzchni elektrody znajdującej się wewnątrz i na zewnątrz porów. W pracy [H3] przedstawiono porównanie i analizę wyników uzyskanych metodą spektroskopii impedancyjnej zbadanych procesów elektrodowych dwóch układów redoks o różnych szybkościach zachodzących na porowatej i polikrystalicznej elektrodzie złotej. Uzyskane rezultaty porównano z modelem teoretycznym wyprowadzonym wcześniej przez prof. Andrzeja Lasię. Model ten opisuje proste procesy elektrodowe zachodzące na elektrodach porowatych. Uzyskane wyniki wskazują, że geometria granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu może być głównym czynnikiem limitującym aktywność katalityczną elektrod porowatych. Jednocześnie zaproponowano teoretyczny model impedancyjny reakcji elektrokatalitycznych z udziałem mediatorów redoks, gdzie wszystkie parametry zostały zdefiniowane za pomocą odpowiednich stałych fizykochemicznych [H4]. Prace [H4] i [H5] dotyczą **wpływu mechanizmu reakcji elektrodowej na impedancję procesów elektrodowych ze szczególnym uwzględnieniem impedancji reakcji elektrokatalitycznych z udziałem mediatorów redoks**. W pracy [H5] zaproponowano teoretyczny model impedancyjny reakcji elektrokatalitycznych z udziałem mediatorów redoks, gdzie wszystkie parametry zostały zdefiniowane za pomocą odpowiednich stałych fizykochemicznych. Następnie model ten został z sukcesem zweryfikowany eksperymentalnie. W pracy tej opisano szczegółowy sposób wyznaczenia wszystkich parametrów termodynamicznych i kinetycznych opisujących procesy typu EC'. Wyznaczono z dużą dokładnością stałą szybkości reakcji homo- i heterogenicznej, katodowy i anodowy

współczynnik przejścia, współczynniki dyfuzji oraz potencjał formalny układu Fe(III)/Fe(II). W pracy [H5] omawiana jest reakcja Fentona, jednak należy podkreślić, że przedstawiona tam analiza ma zastosowanie dużo bardziej ogólne i może być użyta do badań dowolnych reakcji, w których mediator redoks jest nośnikiem elektronów pomiędzy elektrodą i cząsteczką docelową (bezpośrednio nieaktywną elektrodowo). Należy dodać, że Habilitant do swojego modelu wprowadził nowy element impedancyjny Z^{PJ} , który został nazwany od nazwisk autorów (Połczynskiego-Jurczakowskiego) i został dodany do komercyjnego programu ZView®, opracowanego przez firmę *Scribner Associates Inc.*. Kolejna część cyklu [H6- H10] została poświęcona procesom sorpcji wodoru w ciele stałym. Problematyka ta jest bardzo istotna we współczesnej nauce ze względu na poszukiwania nowych źródeł energii i sposobów jej magazynowania. Praca [H6] dotyczy **adsorpcji wodoru na elektrodzie platynowej**, w której opisano kinetykę procesu podpotencjałowej adsorpcji wodoru z roztworów kwasowych. Wyznaczono eksperymentalnie termodynamiczne parametry granicy faz oraz procesu przeniesienia ładunku. Zaproponowany układ eksperymentalny może być zastosowany do badania bardzo szybkich procesów elektrodowych. Pomiary impedancyjne prowadzone w układach klasycznych wykazały jak zmienia się szybkość procesów UPD wodoru na metalach z grupy platynowców. W pracy [H7] wykorzystując **układ modelowy PdH** zbadano i przedyskutowano problemy związane z **absorpcją wodoru w metalach**. Określono wpływ pierwiastka niemetalicznego fosforu i jego zawartości w stopie na zachowanie się układu Pd-H wraz z jego właściwościami sorpcyjnymi wodoru oraz termodynamiczne i kinetyczne parametry zachodzących procesów. Pomimo, że w pracach [H7] i [H8] nie została wykorzystana metoda spektroskopii impedancyjnej spełniają one jednak ważną rolę do nadania spójności cyklowi przedstawionych prac poprzez wprowadzenie do problematyki cienkowarstwowych elektrod stałych. Prace [H8] i [H9] przedstawiają rezultaty badań **nanostukturalnych układów metalicznych zawierających pallad**. Materiały te wykazują znacznie zwiększone zdolności sorpcyjne wodoru w stosunku do danych literaturowych dotyczących litych stopów. Badania były przeprowadzone m.in. za pomocą spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) i dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Wyniki wskazują, że przyczyną zwiększenia absorpcji jest znaczna segregacja nanocząstek stopów Pd-Pt i chemiczne samouporządkowywanie się stopu, w wyniku czego platyna preferencyjnie gromadzi się na powierzchni nanocząstek. Autorzy uważają, że zjawisko to implikuje dwie bardzo ważne cechy takiego układu, którymi są „... możliwość permeacji wodoru przez *quasi* - dwu wymiarowe warstwy Pt oraz potencjalną stabilność bardzo cienkich warstw metalicznych w układach wodorochłonnych...”.

Uważam, że badania nad tym układem powinny być kontynuowane. Tym bardziej, że zjawisko gromadzenia się samej platyny ma powierzchni palladu jest termodynamicznie trudne do wytłumaczenia. W ostatnich latach ukazały się prace [Electrochimica Acta, 49, 3161–3167, 2004], w których wykazano, że podczas procesu absorpcji w stopie Pd-Rh-Pd wódór zdaje się nie oddziaływać z atomami Pt i Rh, przy czym jednocześnie szybkość elektrootleniania wodoru ze stopu Pd-Pt jest znacznie większa niż w przypadku czystego palladu lub stopu Pd-Rh [J. Solid State Electrochem. 16, 2533–2539, 2012]. Zaobserwowany efekt samoorganizacji atomów platyny i palladu w stopie Pt-Pd jak również katalityczny wpływ warstwy platyny na absorpcje wodoru w palladzie jest bardzo interesujący i jego wytłumaczenie byłoby cennym wkładem w wiadomości o palladzie i platynie oraz ich stopach.

W pracy [H9] zostały przedstawione wyniki dotyczące wpływu monoatomowej warstwy platyny na kinetykę absorpcji wodoru. Autor uważa, że przyspieszenie procesów absorpcji wodoru nie jest związane tylko z przyspieszeniem adsorpcji wodoru. Uzyskane wyniki wskazują na stabilność monowarstw platyny na palladzie w czasie cykli elektrosorpcja-utlenianie wodoru. Dzięki metodzie EIS wykazano, że czynnikiem limitującym szybkość

absorpcji wodoru jest ograniczone przewodnictwo roztworu. Zostało to udowodnione zmieniając stężenie elektrolitu. Przy zastosowaniu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej została zbadana kinetyka procesów elektrosorpcji wodoru w czystym i pokrytym platyną palladzie. Okazało się, że opór przeniesienia ładunku procesu absorpcji wodoru w palladzie pokrytym monowarstwą platyny jest tak niski, że wyznaczenie go za pomocą klasycznych pomiarów impedancyjnych jest niemożliwe. Udało się jednak w układzie takim wyznaczyć współczynnik dyfuzji wodoru ($1,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), którego wartość była zbliżona dla litego palladu. Badania impedancyjne wykazały znaczne przyspieszenie szybkości procesów absorpcji wodoru na układach Pd-Pt w stosunku do czystych metali, co według Autora może wynikać z efektów elektronowych związanych z niewielką kontrakcją stałej sieciowej monowarstwy Pt. Efekt ten do tej pory nie został opisany w literaturze prawdopodobnie ze względu na stosowane przez innych zbyt grubych warstw platyny uniemożliwiających permeację wodoru. Wg Autora że do tej pory dla tak cienkich warstw Pd (50 nm) nie były otrzymywane wiarygodne wartości współczynnika dyfuzji.

W tym miejscu uważam, że Autor powinien jednak odnieść się do wyników uzyskanych na Wydziale Chemii UW przez grupę badawczą recenzenta. Wyznaczono współczynnik dyfuzji wodoru, dla nieco grubszych, ale także bardzo cienkich warstw palladu (200 – 1000 nm), który miał także zbliżoną wartość do znalezionej w litym palladzie.

W pracy [H10] po raz pierwszy za pomocą spektroskopii impedancyjnej zbadano właściwości elektryczne niemetalicznych magazynów wodoru - amidoboranów oraz trzech pochodnych tych związków z metalami alkalicznymi. Pomiar impedancyjne zostały przeprowadzone w nowym układzie pomiarowym zaprojektowanym do pomiaru reaktywnych próbek proszkowych. Dzięki zastosowaniu metody spektroskopii impedancyjnej po raz pierwszy zaobserwowano przewodnictwo jonowe amidoboranów metali alkalicznych. Badano również te materiały *in situ* podczas procesu desorpcji wodoru. Wykazano, że podczas termicznego rozkładu połączonego z desorpcją wodoru przewodnictwo jak i właściwości dielektryczne amidoboranów ulegają istotnym zmianom. Pomiar impedancji były równolegle sprzężone z analizą termogravimetryczną, kalorymetrią skaningową oraz spektrometrią mas. Pozwoliło to na zaproponowanie - uściślenie mechanizmu termicznego rozkładu w połączeniu z desorpcją wodoru.

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna dr Rafała Jurczakowskiego zawiera istotne elementy nowości naukowej w tematyce spektroskopii impedancyjnej oraz jej zastosowania do badań procesów sorpcji i reakcji elektrodowych na/w elektrodach stałych. Jest pracą wartościową i ma duże znaczenie przyszłościowe. Na tego typu badania jest duże zapotrzebowanie ze względu na dynamiczny rozwój metod magazynowania wodoru oraz zbliżającą się konieczność wprowadzenia na szeroka skalę energetyki wodorowej do gospodarki światowej.

Załączony do publikacji komentarz stanowi pozytywny sprawdzian dojrzałości naukowej i samodzielności autora, który wykazał się dobrą znajomością aktualnego stanu wiedzy z zakresu uprawianej dyscypliny. Sama rozprawa jak i pozostałe prace nie wchodzące bezpośrednio w jej skład, świadczą o umiejętności doktora Rafała Jurczakowskiego w formułowaniu i rozwiązywaniu problemów naukowych o charakterze ogólnym czyli bardziej szerokim spojrzeniu na badane problemy.

Nie mam zastrzeżeń merytorycznych do rozprawy i zasadniczo zgadzam się z wnioskami i interpretacją wyników dokonanych przez Habilitanta. Oczywiście można dyskutować nad niektórymi przedstawionymi przez Autora wnioskami, ale na tym właśnie polega praca badawcza i dyskusja naukowa. Uwagi nie mają wpływu na moją bardzo dobrą ocenę przedstawionych mi do recenzji materiałów.

Chciałbym zwrócić uwagę na „szeroki wachlarz” metod badawczych i nowoczesnych technik fizykochemicznych stosowanych przez dr Rafała Jurczakowskiego w czasie realizacji

rozprawy. Omawiana w rozprawie metoda spektroskopii impedancyjnej jest „wsparta” wynikami otrzymanymi za pomocą innych nowoczesnych fizykochemicznych technik i metod.

Z przedstawionych materiałów nie wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej wynika, że doktor Rafał Jurczakowski jest współautorem 29 prac opublikowanych po doktoracie nie wliczając w to 10 artykułów stanowiących podstawę habilitacji. Przed doktoratem opublikował 5 prac. Po doktoracie dr Rafał Jurczakowski zajmował się głównie badaniem właściwości materiałów elektrodowych. W tym aspekcie zajmował się zastosowaniem ich analityce oraz w magazynowaniu energii w postaci zabsorbowanego wodoru lub do konstrukcji m.in. ogniw paliwowych. Wiele prac zostało poświęconych elektrochemicznemu badaniu palladu i jego stopów wraz z absorpcją w nich wodoru. Wszystkie artykuły zostały zamieszczone w bardzo dobrych czasopismach o międzynarodowym obiegu takich jak np. Journal of Electroanalytical Chemistry, Journal of Power Sources, Electrochimica Acta czy Journal of Physical Chemistry itp..

Dr Rafał Jurczakowski w dotychczasowym dorobku naukowym posiada 44 publikacje naukowe i wszystkie te prace zostały umieszczone w bardzo dobrych czasopismach znajdujących się na liście Journal Citation Reports. Są to prace wieloautorskie. Sumaryczny IF prac opublikowanych po doktoracie wynosi ok. 160. Prace te pomimo, że większość z nich została opublikowana nie więcej niż 10 lat temu, mają już ok. ponad 320 cytowań (bez autocytowań). Świadczy to o bardzo dobrym poziomie publikacji i ich dużym zainteresowaniem przez inne ośrodki prowadzące podobne badania. Indeks Hirsha wynosi 10. Dr Rafał Jurczakowski ma także jeden udzielony patent krajowy i trzy zagraniczne. Ponadto jest współautorem 8 zgłoszeń patentowych krajowych i 7 zagranicznych. Jest imponująca liczba, a należy zaznaczyć, że wynalazki te zostały dokonane na Uniwersytecie Warszawskim, uczelni na której tradycyjnie realizowane SA głównie badania podstawowe. Wygłosił 14 referatów na konferencjach, tym 10 na międzynarodowych. Jest także autorem lub współautorem 10 komunikatów przedstawionych na konferencjach i sympozjach naukowych.

Dr Rafał Jurczakowski uczestniczył w realizacji ośmiu projektów badawczych, głównie POiG i MNiSW z czego w czterech był kierownikiem. Ponadto był kierownikiem międzynarodowego projektu wspólnego z firmą ONET Nuclear Decommissioning dotyczącego utylizacji skażeń promieniotwórczych cezem związanych z awarią reaktora jądrowego w Fukushima.

Dr Jurczakowski jest członkiem czterech krajowych i międzynarodowych stowarzyszeń naukowych (Polskie Towarzystwo Chemiczne, American Chemical Society, Electrochemical Society, International Society of Electrochemistry).

Z dostarczonych materiałów wynika, że dr Rafał Jurczakowski jest doświadczonym nauczycielem akademickim. W ramach działalności dydaktycznej Habilitant prowadził zajęcia ze studentami Wydziału Chemii, makrokierunków Inżynierii Nanostruktur oraz Energetyki i Chemii Jądrowej z takich przedmiotów jak analiza instrumentalna, chemia nieorganiczna, ćwiczenia rachunkowe. W czasie pobytu na stypendium naukowym w Uniwersytecie Sherbrooke w Kanadzie często w zastępstwie prof. Andrzeja Lasi prowadził dla studentów chemii wykłady z analizy instrumentalnej.

Dr Rafał Jurczakowski pełni obowiązki promotora pomocniczego (Piotr Połczyński) prowadził 9 prac magisterskich i licencjackich.

Dr Rafał Jurczakowski jest także bardzo dobrym organizatorem i jego działalność dużo wniosła do rozwoju oraz powstawania nowych pracowni i stanowisk wykorzystywanych przez studentów i doktorantów Wydziału. Od wielu lat Habilitant jest bardzo aktywny w działalności popularyzatorskiej poprzez prowadzenie zajęć z uzdolnioną młodzieżą w ramach Krajowego Funduszu na Rzecz Dzieci, zajęć laboratoryjnych dla uczestników

Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej oraz pokazów doświadczeń chemicznych dla uczniów. Współpracował z Polskim Radiem (m.in. Lato z Radiem). Zorganizował nawet w Filharmonii Narodowej specjalny koncert dla studentów Wydziału Chemii UW (ok. 200 osób).

Pięciokrotnie przebywał na stażu naukowym w University of Sherbrooke u prof. Andrzeja Lasi. Sumarycznie spędził tam 30 miesięcy, w tym raz przebywał tam przez 1 rok.

Po zapoznaniu z materiałami związanymi z przewodem habilitacyjnym doktora Rafała Jurczakowskiego uważam, że rozprawa stanowi ważny wkład w chemie fizyczną i spełnia wymagania stawiane rozprawom habilitacyjnym w myśl ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych. Rozprawa ta oraz pozostały dorobek naukowy kandydata uzasadniają nadanie mu stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych. Wobec tego pozwalam sobie przedłożyć Komisji oraz Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego wniosek o dopuszczenie dr Rafała Jurczakowskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

