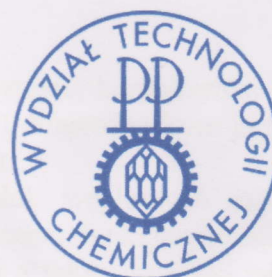




Politechnika Poznańska
Wydział Technologii
Chemicznej



dr hab. inż. Grzegorz Milczarek, prof. nadzw. PP

Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej

Politechnika Poznańska

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

Poznań 31.07.2014 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Joanny Breczko
pt. „Otrzymywanie i badanie właściwości materiałów zawierających „małe”
nanocebulki węglowe”**

Tematyka przedłożonej do oceny rozprawa wpisuje się w aktualne nurty badań szeroko rozumianej chemii, elektrochemii i inżynierii nanomateriałów na bazie węgla. Dotyczy wykorzystania stosunkowo słabo poznanej grupy nanostruktur węgla t.j. nanocebulek węglowych w preparatyce hybrydowych i kompozytowych materiałów elektrodowych dla potrzeb wytwarzania sensorów elektrochemicznych oraz ich aplikacji w odwracalnym magazynowaniu energii elektrycznej.

Praca przedstawiona jest na 155 stronach manuskryptu. Zawiera 73 rysunki, 23 schematy i 11 tabel. Układ pracy odpowiada klasycznej koncepcji prac doktorskich t.j. składa się z dwóch głównych części – przeglądu literaturowego i części doświadczalnej. Całość poprzedzona jest wstępem (1 str.) a zakończona podsumowaniem (3 str.). Dodatkowo zamieszczono spisy rysunków, schematów i tabel a także zestawienie dorobku naukowego Doktorantki. Przegląd literaturowy i dyskusje wyników oparto na 670 pozycjach literaturowych, głównie obcojęzycznych, opublikowanych w uznanych periodykach z dziedziny chemii, elektrochemii, fizykochemii oraz dziedzin pokrewnych.

Rozprawa prezentuje wyniki badań Doktorantki nad wykorzystaniem jednego z typów nanocebulek węglowych, z powodu rozmiaru określanego mianem „małych” jako głównego składnika warstw transdukcyjnych sensorów elektrochemicznych do oznaczania biologicznie istotnych związków takich jak awidyna, dopamina, kwas askorbinowy i kwas moczowy. Równoległy nurt badań podjętych przez Doktorantkę dotyczył określenia zdolności preparowanych materiałów do gromadzenia energii elektrycznej w sposób odwracalny. Wykorzystane w pracy nanocebulki węglowe otrzymane zostały w dwu ośrodkach amerykańskich, z którymi współpracuje promotor rozprawy.

Sposób podejścia do tematu, opisany warsztat pracy Doktorantki, prezentacja i analiza wyników generalnie nie budzą moich zastrzeżeń.

Do szczególnych osiągnięć pracy zaliczam:

- Bardzo staranny i kompleksowy przegląd literatury dotyczącej kompozytów z udziałem nanostruktur węglowych (rozdział 2 rozprawy). Sugerowałbym jego publikację najlepiej po przetłumaczeniu na język angielski.
- Wykazanie dość uniwersalnego charakteru nanocebulek węglowych jako materiału elektrodowego. Pokazanie możliwości chemicznej funkcjonalizacji tych struktur, ich łączenia z materiałami polimerowymi a także aplikacji tak otrzymywanych materiałów w preparatyce sensorów elektrochemicznych istotnych biologicznie cząsteczek.

Biorąc powyższe pod uwagę całość pracy oceniam wysoko, co nie zmienia faktu, że jako recenzent pracy mam do niej kilka uwag natury merytorycznej, które wymieniam poniżej.

- Przede wszystkim, chciałbym uzyskać odpowiedź na pytanie, jaki był udział pracy Doktorantki w materiale będącym podstawą rozdziału 5 pracy. Jako odnośnik literaturowy prezentowanych badań podana jest pozycja [530], w której wśród autorów brak jest nazwiska Doktorantki. Ta sama publikacja wymieniona jest na początku pracy jako jedna z tych, której podstawą są badania zaprezentowane w rozprawie.
- Mam pewne wątpliwości, co do analizy i sposobu modelowania widm impedancyjnych kompozytów CNOs/Chit i CNOs/PDDA omówionych w podrozdziałach 6.1.3.4 i 6.1.3.5. Autorka twierdzi, że widma zarejestrowane dla tych kompozytów wykazują „niewielki półokrąg” w zakresie dużych częstotliwości, podczas gdy na wykresach zamieszczonych na Rys. 46 półokręgów tych nie widać. Może konieczne byłoby powiększenie istotnych fragmentów tych widm. Pozwoliłoby to także na pokazanie zbieżności bądź rozbieżności danych eksperymentalnych i wyników modelowania w zakresie tych częstotliwości. Jedynie na wykresie wstawionym w Rys. 46 b, faktycznie widoczny jest półokrąg, jednak o znacznym stopniu spłaszczenia, co sugeruje znaczne odstępstwo właściwości elementu stałofazowego od idealnego kondensatora. Powinno to skutkować wartością parametru „n” znacznie mniejszą od jedności, podczas gdy wielkości modelowane zestawione w Tab. 5 w każdym z analizowanych przypadków wskazują na „n” bliskie 1. Wizualnie przedstawione widma przypominają te zaprezentowane później dla kompozytów CNOs/PANI (Rys. 72), do modelowania których wybrano inny obwód zastępczy (Schem. 23). W tym przypadku, modelowanie wykazało znacznie niższą wartość parametrów „n” elementów stałofazowych (Tab. 11). Liczę, że w czasie obrony ocenianej pracy uzyskam komentarz Doktorantki odnośnie tego wątku badań.
- W podrozdziale 6.1.4.4. Autorka opisuje sposób oznaczenia metyldopy polegający na odniesieniu rejestrowanego sygnału anodowego utleniania tego analitu do krzywej kalibracyjnej uzyskanej dla dopaminy. Zakłada, zatem dokładnie taką samą czułość wykorzystanego czujnika w stosunku do obydwu analitów. Jest to założenie nie poparte porównaniem krzywych woltamperometrycznych lub krzywych kalibracyjnych rejestrowanych dla obydwu analitów.

Z obowiązku recenzenta wymienię także kilka miejsc w pracy, w których Doktorantka nieprecyzyjnie definiuje pewne pojęcia, niedokładnie opisuje sposób swojego postępowania bądź wyboru warunków eksperymentu. Dla przykładu:

str. 80 – Autorka podaje objętość i stężenie dodawanego roztworu natomiast nie podaje do jakiej objętości elektrolitu następowały te dodatki, przez co nie wiadomo jakie było stężenie końcowe awidyny.

str. 85 i 85 – Autorka analizuje grubości filmów kompozytów CNOs/PDDA i CNOs/Chit nanosząc w jednym przypadku 20 μl a w drugim 10 μl . W punkcie tym brak jest wyjaśnienia, czym Doktorantka kierowała się wybierając takie objętości wyjściowych roztworów. Ponadto Autorka pisze o nanoszeniu tych roztworów na powierzchnie folii złotej „znanych wymiarach” lecz ich nie podaje.

Str. 111 – Autorka pisze o kondycjonowaniu elektrody przez „przykładanie potencjału od 0 do 1000 mV”. Z tego stwierdzenia nie wynika czy chodzi o jedną wartość potencjału z tego zakresu, serie potencjałów czy (jak podejrzewam) woltamperometrię cykliczną w tym zakresie.

W pracy występuje niewielka ilość błędów natury pojęciowej, stylistycznej i edytorskiej np.:

str. 26 – Autorka mówi o „procesach faradajowskich w warunkach elektrochemicznych” a czy mogą zachodzić procesy faradajowskie w warunkach innych?

str. 37 – Autorka wspomina o wysokiej porowatości i powierzchni właściwej nanorurek węglowych, podczas gdy powierzchnia ta najczęściej nieznacznie przekracza 1000 m^2/g dla jednościennych nanorurek węglowych a dla wielościennych nanorurek węglowych waha się w zakresie od kilkudziesięciu do kilkuset m^2/g . Są to wartości niskie w porównaniu z innymi materiałami węglowymi gdzie powierzchnie właściwe mogą dochodzić do kilku tysięcy m^2/g .

str 48 – termin „różniczkowa woltamperometria pulsowa” jest niewłaściwy i powinien być zastąpiony terminem „różnicowa woltamperometria pulsowa” lub „woltamperometria pulsowa różnicowa”.

str 53 – Autorka twierdzi, że elektrodą odniesienia pełnił „druć srebrny zanurzony w roztworze 0.1 M AgCl” podczas, gdy w rzeczywistości elektrodę chlorosrebrną stanowi drut srebrny pokryty AgCl (który jest solą trudno rozpuszczalną) w roztworze NaCl lub KCl (tylko ta sól może mieć stężenia 0.1 M).

str. 71 – jest „cząstkach cysteaminy”, powinno być „cząsteczkach cysteaminy”.

str. 95, 97 i 100 – Autorka analizując widma impedancyjne używa terminów „część opornikowa”, „opornikowy charakter”. Skłaniałbym się raczej to terminu „oporowy” bądź „rezystywny” zamiast „opornikowy”. W tym samym paragrafie mówi też o „stałym elemencie fazowym” zamiast o „elemencie stałofazowym”.

str. 108 – Autorka sugeruje „protonowanie grup aminowych łańcucha PDDA”. Pomijając niewłaściwą terminologię gdyż w łańcuchu tym nie występują grupy „aminowe” lecz czwartorzędowe grupy amoniowe, takie proponowanie nie jest możliwe.

str. 111 – jest „współczynnikiem determinacji”, powinno być „współczynnikiem korelacji”.

str. 115 – jest „kation rodnikowy” zamiast „kationorodnik”.

str 120 – Autorka pisze o utlenianiu CNOs „za pomocą kwasu 4-ABAc lub kwasu azotowego”. O ile utlenianie kwasem azotowym wydaje się dość oczywiste o tyle utlenianie pierwszym z wymienionych kwasów jest raczej mało prawdopodobne.

Powyższe zastrzeżenia nie mają wpływu na merytoryczną wartość pracy, a utylitarny charakter przeprowadzonych badań może przełożyć się na ich wykorzystanie w projektowaniu sensorów elektrochemicznych oraz elektrochemicznych źródeł energii. O wartości badań może świadczyć również fakt, że zostały one opublikowane we wiodących czasopismach publikujących literaturę przedmiotu.

Reasumując stwierdzam, że praca Pani mgr Joanny Breczko, spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu w Białymstoku o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. inż. Grzegorz Milczarek

