

Recenzja pracy doktorskiej Pani Ewy Brancewicz

Otrzymana przeze mnie do recenzji praca doktorska Pani Ewy Brancewicz jest zatytułowana "Badania poprównawcze właściwości elektrochemicznych polimerów fulerenów z kompleksami wybranych metali przejściowych tworzonych chemicznie i elektrochemicznie". Praca jest obszerna: zawiera 203 strony, 240 odnośników literaturowych, 129 rysunków i 14 tabel.

Pierwsza część rozprawy doktorskiej tradycyjnie poświęcona jest omówieniu literatury związanej z tematem rozprawy i złożona jest z sześciu rozdziałów. Cel pracy przedstawiony został przejrzysto i logicznie. Zespół naukowy w którym pracowała doktorantka ma już spore osiągnięcia w syntezie układów typu C₆₀-Me. Jednak do tej pory materiały te tworzone były metodą elektropolimeryzacji z wykorzystaniem elektrod i przepływu prądu. Elektropolimerzacja posiada ewidentne zalety, jednak w takich warunkach nie da się uzyskać odpowiednio dużej ilości materiału. Również koszty produkcji nie są zachęcające. Stąd próba poszukania syntetycznej metody chemicznej, a przy okazji próba poprawienia parametrów materiału i podniesienia jego konkurencyjności.

Rozdział drugi poświęcony jest właściwościom sześćdziesięcioatomowych cząsteczek fulerenu i właściwościom oraz możliwym typom polimerów fulerenowych. W kolejnym rozdziale opisane są trzy wybrane metody syntezy polimerów fulerenowych: metoda indukowania czynnikami fizycznymi, metoda chemiczna i elektropolimeryzacja. Już w tym momencie przyznać trzeba, że elektropolimeryzacja fulerenu, ze względu na słabą rozpuszczalność fulerenu, musi być wykonywana w mieszaninach acetonitryl-toluen i nie jest to eksperymentalnie łatwe.

Rozdział czwarty jest mocno związany z tematyką pracy doktorskiej i jest odpowiednio obszerny. Doktorantka opisuje szczegółowo problemy związane z polimerami fulerenów i kompleksów metali przejściowych. Główny nacisk w metalach położony jest na pallad i platynę, ale polimery z innymi metalami też są opisane. Wnikliwie przedstawione są

mechanizmy reakcji polimeryzacji i zanalizowane są otrzymane widma. Szczególnie krytycznie przedstawione są właściwości elektrochemiczne polimerów fuleren-metal. Moim zdaniem jest to bardzo udany rozdział w rozprawie doktorskiej. Z drobnych uwag odnośnie tego rozdziału wymieniłbym trzy:

- a) na stronie 20 znajduje się nieprawidłowe odniesienie do Rys. 20,
- (b) uważam, że odstępstwa od liniowości uzyskane metodą mikrowagi kwarcowej trzeba interpretować bardzo ostrożnie,
- c) nie jest jasne co kryje się za η^2 -elektronowym wiązaniem koordynacyjnym.

Piąty rozdział literaturowy poświęcony jest kompozytom z udziałem różnych form nanostrukturalnego węgla. Kompozyty polimerów fuleren-metal z innymi przewodzącymi materiałami zostały omówione, gdyż też znajdowały się w polu zainteresowania Pani Brancewicz. Chodziło przede wszystkim o potencjalne poprawienie właściwości pojemnościowej kompozytów, ale również poprawienie przewodnictwa, zakresu potencjałowego elektroaktywności i właściwości mechanicznych.

Krótką charakterystyką metod pomiarowych stosowanych w pracy znajduje się w rozdziale szóstym. Metody elektrochemiczne są ważne w doktoracie, więc może zostały tutaj zbyt pobieżnie opisane. Przykładowo, w voltamperometrii, przy wzorze (7) powinno się napisać, że jest on słuszny, gdy mamy do czynienia z monowarstwą adsorbentu, lub gdy warstwa z analitem na elektrodzie jest odpowiednio cienka i nie może powstać zbyt duży gradient stężenia wewnątrz warstwy. Jest to o tyle istotne, że warstwy na elektrodach otrzymane metodą odparowania kropli miały grubość do 50 μm .

Na ponad stu stronach doktorantka opisała otrzymane przez siebie wyniki. Opis ten podzielony jest na cztery rozdziały. Trzy rozdziały dotyczą układów fuleren – pallad a jeden układu fuleren – platyna. Jeden z rozdziałów poświęconych materiałom z palladem ukierunkowany jest na potencjalne praktyczne zastosowania.

Jeżeli chodzi o polimer z palladem, doktorantka szczególnie uważnie zbadała wpływ składu mieszaniny reakcyjnej na stechiometrię i morfologię otrzymanych materiałów. Oba czynniki miały wpływ na trwałość otrzymanego materiału, jego przewodnictwo i pojemność uzyskanych warstw. Wszystkie otrzymane chemicznie materiały były badane elektrochemicznie, a uzyskane charakterystyki porównywano z polimerami wytwarzanymi

przez elektrowydzielanie. Przewaga materiałów otrzymanych metodą chemiczną właściwie polegała tylko na większej, czasami o rząd wielkości, wydajności procesu polimeryzacji.

Duży postęp we właściwościach materiałów fuleren-pallad nastąpił po znacznym zmniejszeniu rozmiaru otrzymanych cząstek polimeru. Doktorantka stosowała tutaj albo dezintegrację otrzymanych mikrometrowych cząstek przy pomocy ultradźwięków albo zastosowanie przy syntezie chemicznej mieszaniny o różnej intensywności. Znaczący wpływ na końcowe rezultaty miała temperatura podczas syntezy i rodzaj rozpuszczalnika. Cząstki polimeru mogły przyjmować różne formy, różniły się trwałością, przewodnictwem, pojemnością i szerokością okna potencjałowego w którym mogły być stosowane. Dodatkową zmienną był rodzaj elektrolitu podstawowego w badaniach elektrochemicznych, a raczej rozmiar kationu tego elektrolitu. Zgadza się z doktorantką, że nanocząsteczkowy polimer fulerem-pallad można uznać za konkurencyjny w stosunku do elektroosadzonych powłok i że w tej ocenie za decydujący czynnik można przyjąć ilość wytwarzanego polimeru.

W nieco mniejszym zakresie w porównaniu do polimerów z palladem Pani Brancewicz przebadła syntezę polimerów fuleren-pallad, chociaż takie parametry jak stosunek molowy fulerenu do użytych kompleksów platyny, długość czasu reakcji syntezy i działanie ultradźwięków/mieszanie były zmieniane w szerokim zakresie. Otrzymano cząstki o różnych kształtach i bardzo różnych rozmiarach. Najmniejsze otrzymane sfery miały średnicę 180 nm. Nie ulegało najmniejszej wątpliwości, że w zakresie elektrochemicznych właściwości, a szczególnie w zakresie pojemności, polimer z platyną prezentował się mniej korzystnie w porównaniu do polimeru z palladem. Z drugiej strony, raczej nieoczekiwanie, polimeryzacja chemiczna polimeru fuleren-Pt dawała lepsze rezultaty w zakresie elektrochemicznych właściwości w porównaniu do syntezy prądowej.

Bez wątpienia najobszerniejszy i o praktycznym znaczeniu jest w dysertacji rozdział 10. Doktorantka skoncentrowała się tutaj tylko na najbardziej obiecujących materiałach z palladem. Właściwości użytkowe polimeru fuleren-pallad postanowiła wzmocnić dodając do syntezowanego chemicznie polimeru inne komponenty. Celem było podniesienie i przewodnictwa i pojemności, ale również zwiększenie stabilności mechanicznej i elektrochemicznej. Jako drugie komponenty w kompozytach wybrane zostały jednościenne nanorurki węglowe i przewodzący w odmiennym zakresie potencjałowym polipirol. Wielościenne nanorurki węglowe też były użyte, ale wypadły w porównaniu do jednościennych znacznie gorzej w

aspekcie pojemności właściwej. Tu moim zdaniem przydałby się jakiś komentarz doktorantki.

Rzeczywiście, dodanie nanorurek do mieszaniny reakcyjnej w procesie syntezy kompozytu, nawet w dużej ilości, spowodowało poprawę szeregu parametrów nowego kompozytu. Przede wszystkim poprawiło równomierność rozkładu komponentów, obniżyło znacznie cenę produkcji finalnego produktu, ale również wzmocniło materiał mechanicznie, zapewniło 100% wydajność redukcji polimeru i zagwarantowało trwałą i wysoką jego pojemność właściwą. Ciekawe, że maksimum pojemności właściwej kompozytu wypadło w zakresie 70 – 80% węglowych nanorurek.

Dodatek polipirolu miał inne zadania. Doktorantka przebadła nowatorski układ typu rdzeń-otoczka, gdzie polimer fuleren-pallad i polipirol mogą być zamiennie rdzeniem i warstwą zewnętrzną i właściwie tworzyły sferyczne nanocząstki. Podzielim wnioski doktorantki oparte o przeprowadzone badania, że takie układy mogą okazać się przydatne w ogniwach słonecznych i w dwuelektrodowych, symetrycznych chemicznie elektrochemicznych kondensatorach.

Praca napisana jest bardzo klarownie. Rysunki są dobrze zaprojektowane i skonstruowane. Pracę czyta się bez wysiłku. Jeżeli mi czegoś zabrakło w pracy to próby zaakcentowania, które wyniki z licznej zresztą grupy doktorantka uważa za najbardziej udane.

W części eksperymentalnej pracy znalazłem kilka raczej drobnych uchybień i nieścisłości:

- a) Na Rys.62 brak jest krzywych dla polimeru otrzymanego metodą P4.
- b) Na stronie 99 oczekiwałbym od doktorantki wyjaśnienia, dlaczego zmiana składu i natury osadzonego na elektrodzie polimeru C₆₀-Pd powoduje tak duże zmiany w elektrycznym układzie zastępczym.
- c) Wzrastające rozsuniecie pików anodowych i katodowych na woltamperogramach ze wzrostem ilości polimeru na powierzchni elektrody często interpretowane jest przez doktorantkę jako spadek odwracalności procesu elektrodowego, jednak mam wrażenie, że główną przyczyną tutaj jest omowy spadek potencjału (iR).
- d) Na stronie 125 doktorantka niefortunnie pisze, że polimeryzacja chemiczna materiału fuleren-paladyna wymaga przygotowania kompleksu palladu na zerowym stopniu utlenienia.

Formalny dorobek naukowy doktorantki trzeba uznać za znaczny. Wyniki umieszczone w pracy doktorskiej zostały opublikowane w 4 pracach w dobrych i bardzo dobrych międzynarodowych czasopismach naukowych. Pojawiły się również trzy dalsze publikacje naukowe nie związane z doktoratem. Dodatkowo, wyniki prac badawczych przedstawione zostały na sześciu konferencjach naukowych.

Moim zdaniem praca przedłożona przez Panią Ewę Brancewicz spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim i stawiam wniosek o dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Heger' or similar, written in a cursive style.