

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pani mgr Izabeli Zabłockiej
pt. „Kompozyty mezoporowatej krzemionki i polimerów przewodzących”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Materiałów Instytutu Chemii Uniwersytetu w Białymstoku. Promotorem tej pracy jest pan prof. dr hab. Krzysztof Winkler a promotorem pomocniczym pani dr Monika Wysocka-Żołąpa. Tematyka badawcza pracy dotyczy syntezy chemicznej i charakterystyki hybrydowych materiałów na bazie polimerów przewodzących i krzemionki.

Praca doktorska mgr Izabeli Zabłockiej liczy łącznie 190 strony tekstu, 108 rysunków, 11 tabeli oraz 260 odnośników literaturowych. Układ pracy jest typowy dla prac eksperymentalnych w naukach ścisłych. Jest ona podzielona na dziesięć rozdziałów, obejmujących zasadniczo dwie główne części: o charakterze literaturowym i



doświadczalnym. Praca doktorska obejmuje 5 głównych części: Wstęp, Cel pracy, Część literaturowa, Część doświadczalna, Podsumowanie.

Rozwój hybrydowych materiałów organiczno-nieorganiczny jest kluczowy dla rozwoju materiałów do zastosowania w wielu dziedzinach, od materiałów półprzewodnikowych w elektronice, sensorów, do „zwykłych” materiałów budowlanych czy medycznych. Materiały organiczne i nieorganiczne mają wiele przemysłowych zastosowań, niestety każdy z nich ma tyle samo wad co zalet. W związku z czym, kluczowe jest łączenie tych materiałów w celu otrzymania materiału o określonych właściwościach do konkretnego zastosowania (tailoring). Aby stworzyć materiał hybrydowy o kontrolowanych właściwościach, trzeba najpierw poznać wpływ metod/technik wytwarzania na poszczególne parametry pracy. W tym zakresie praca Doktorantki ma kluczowe znaczenie dla rozwoju materiałów hybrydowych jako materiałów sensorowych. W swojej pracy, Doktorantka, nie tyle stara się wytworzyć hybrydy polimerów przewodzących i mezoporowatej krzemionki co sprawdzić ich zastosowanie jako detektory dopaminy.

Na początku pracy, Doktorantka zaznajomiła czytelnika ze strukturami porowatymi, definicjami, podziałem na grupy ze względu na materiał budulcowy czy rozmiar porów. Następnie większość części swojego opisu literaturowego poświęca mezoporowatej krzemionce oraz jej kompozytami z polimerami, co jest zrozumiałe ze względu na tematykę pracy. O ile uważam, że część opisującą syntezę różnego rodzaju krzemionek i jej kompozytów jest dobrze napisana i kluczowa dla pracy o tyle, po zapoznaniu się z całą pracą uważam, że Doktorantka powinna się także skupić w swoim opisie na polimerach przewodzących. Po pierwsze, brakuje opisu i rozróżnienia polimerów przewodzących i



skoniugowanych. Polipirol jest polimerem skoniugowanym (przewodzącym), gdzie $C_{60}Pd$ jest polimerem przewodzącym (ale nie skoniugowanym). Oba polimery mają inną budowę i inny charakter przewodnictwa i inne nośniki ładunku biorą udział w procesie elektrochemicznym. Co więcej, brakuje mi głębszego uzasadnienia wyboru tych polimerów, nawet wybór $C_{60}Pd$ ze względu na to, że jest n -domieszkowany nie jest wystarczający. Na chwilę obecną jest już setka różnych polimerów skoniugowanych o charakterze n -domieszkowania. Z tego względu uważam, że w części literaturowej powinien być szerszy opis materiałów co pozwoliło by na lepsze uzasadnienie dalszego wyboru.

W dalszym opisie literaturowym, Doktorantka opisuje metody badawcze wykorzystane w pracy co w większości zgadza się z informacjami zawartymi w pracy i opis uważam za rzetelnie przygotowany natomiast zabrakło mi informacji o badaniach teoretycznych wykazanych w pracy. W późniejszym rozdziale, Doktorantka przedstawia metodę ale brakuje mi określenia dlaczego te parametry zostały wybrane. Szerszy opis w części literaturowej na pewno by pomógł w tym zakresie. Mam także uwagę odnośnie określenia odwracalności procesu elektrodowego (strona 56). Autorka przedstawiła równanie (2) i stwierdziła, że to równanie określa odwracalność procesu. Nie mogę się do końca zgodzić z Doktorantką, sprawa jest bardziej skomplikowana. Równanie określa jaka powinna być różnica potencjałów procesu anodowego i katodowego (przy założeniu procesu odwracalnego), w zależności od ilości elektronów biorących udział w reakcji. Natomiast nie można tego używać w drugą stronę, ponieważ jest wiele czynników, które mają wpływ na przesunięcie się potencjałów. Często można spotkać w literaturze to równanie jako wyznaczenie ilości elektronów biorących udział w procesie przy założeniu procesu



odwracalnego. Aby mówić o odwracalności procesu musimy mówić o kinetyce i stałej szybkości reakcji. Co więcej, w przypadku takich materiałów, o których mowa w pracy Doktorantki, mamy duży wpływ dyfuzji co powinno być także wzięte pod uwagę w części literaturowej.

Część eksperymentalna pracy została napisana w sposób zrozumiały, opis wykorzystanych materiałów, urządzeń, syntezy polimeru oraz proces jego wprowadzania do mezoporowatej krzemionki jest napisany bardzo dobrze ale z pewnymi uwagami. W części „4.1.1. Odczynniki” w wielu przypadkach można zauważyć nazwy firm „Aldrich Chemical Company Co.”, „Sigma Chemical Co.”, „Sigma-Aldrich Co.”. O ile z samą firmą „Sigma-Aldrich Co.” nie mam aż tak dużego problemu, ponieważ firma została w 2014 roku przejęta przez Merck KGaA, o tyle „Aldrich Chemical Company Co.”, „Sigma Chemical Co.” to są firmy, które przestały istnieć w 1975 roku. Z tego powodu, wydaje mi się, że Doktorantka przez pomyłkę podała błędne nazwy producentów.

W najważniejszej części, gdzie Doktorantka skupia się na syntezie kompozytów oraz ich charakterystyce chemicznej, mikroskopowej i elektrochemicznej, można zauważyć ogrom pracy wykonanej. Uważam, że Doktorantka wykonała pracę i opis należycie i nie mam żadnych uwag do otrzymanych wniosków. Uważam natomiast, że praca jest zbyt „idealnie” napisana i można było dodać wiele informacji, które Doktorantka na pewno posiada, natomiast ich brak w pracy nasuwa wiele pytań. Rozdział „Kompozyt polipirol@MCM-41”, Doktorantka określa stężenie pirolu 0,1 lub 0,2 mol/dm³, dlaczego akurat takie stężenia zostały użyte? Po za tym, pirol jest ciekły, dlaczego nie użyć czystego pirolu? Dlaczego akurat takie warunki procesu zostały użyte? Dlaczego użyto do

polimeryzacji FeCl_3 ? Są inne związki, które można by wykorzystać do utlenienia pirolu, co więcej, często jest problem z usunięciem FeCl_3 po reakcji z polimeru. Strona 93, rysunek 54, po pierwsze, skrót względem to „wzgl.” a nie „wz.” (błąd na wszystkich rysunkach elektrochemicznych), po drugie, braku tła dla krzywej cyklowoltamperometrycznej powoduje brak odniesienia. Sygnał jest dosyć słaby na rysunki i bez odniesienia, ciężko stwierdzić jaka jest prawdziwa odpowiedź elektrochemiczna. W większości badań elektrochemicznych, Doktorantka używa szybkość polaryzacji (prędkość skanowania) na poziomie 100 mV/s, natomiast w badaniach zależności prądu pikowego utlenienia od szybkości polaryzacji wykorzystuje zakres od 10 do 100 mV/s. Graniczne wartości są zawsze obarczone większym błędem, w przypadku tego typu badań, zakres powinien być o wiele wyższy od wartości użytej w badaniach tj. 100 mV/s. W przypadku badania elektrochemicznego polipirol@MCM-41 (Rys. 54), Doktorantka przedstawiła jeden cykl, gdzie w przypadku polipirol@MCM-48 dwa (Rys. 73), z czym związana jest ta różnica? Na stronie 126, Doktorantka porównuje CV polipirolu, polipirol@MCM-41 i polipirol@MCM-48, znowu bez tła, ciężko jest się odnieść do faktycznej odpowiedzi materiałów, natomiast uważam, że krzywa dla polipirolu jest bardzo słaba. Uważam, że sygnał dla polipirolu zsyntezowanego i naniesionego na elektrodę złotą powinien być bardziej widoczny, z czym jest związana taka słaba odpowiedź elektrochemiczna?

Na samym końcu badań nad polipirol@MCM-41 i polipirol@MCM-48, Doktorantka przedstawiła, badania dla polipirol@MCM-48 do oznaczania dopaminy. Z jednej strony, Autorka wyjaśniła dlaczego wybrała akurat ten kompozyt, z drugiej strony ciekawe by było zobaczyć jednak porównanie dla obu układów. Pomiar oraz wyniki czułości dla

sensora bazującego na polipirol@MCM-48 uważam za bardzo ciekawe i badanie zostało rzetelnie wykonane a uzyskane wyniki potwierdzają wnioski. Na samym końcu tych badań, Doktorantka przedstawia wpływ interferentów na detekcje dopaminy, czy doktorantka wyznaczyła limity detekcji dopaminy w zależności od interferenta?

W ostatnim podrozdziale badawczym, Doktorantka przedstawia syntezę o badanie kompozytu mezoporowatej krzemionki i polimeru $C_{60}Pd$. W tym przypadku syntezę przeprowadzono w benzenie co jest zrozumiałe ze względu na rozpuszczalność fulerenu. Natomiast zastanawiający jest faktyczny wpływ rozpuszczalnika na penetrację porów, dichlorometan użyty w poprzedniej syntezie i benzen mają zupełnie różne właściwości. Czy zostały przeprowadzone badania wpływu rozpuszczalnika na penetrację porów w mezoporowatej krzemionce?

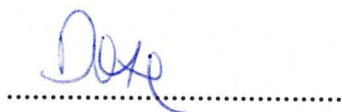
Czytając pracę pani mgr Izabeli Zabłockiej można znaleźć pewne niedociągnięcia językowe i błędy w formatowaniu, które nie są błędami merytorycznymi i nie wpływają na uzyskane wyniki oraz ich analizę. Doktorantka w wielu miejscach używa sformułowań nie do końca poprawnych ale nie wpływających na zrozumienie tekstu. Powoduje to, że o ile tekst czasami trudniej się czyta, natomiast można być pewnym, że praca została w całości napisana przez Doktorantkę i wnioski są jej własnym opisem bazujących na obserwowanych wynikach eksperymentalnych.

W podsumowaniu przedstawionej recenzji stwierdzam, że dysertacja stanowi bardzo istotny wkład w badania nad wytwarzaniem hybrydowych materiałów bazujących na materiałach mezoporowatych. Uzyskane wyniki stanowią poszerzenie wiedzy na temat optymalizacji wytwarzania materiałów hybrydowych organiczno-nieorganicznych, które

później można wykorzystać w układach sensorowych. W trakcie realizacji zaplanowanych badań Doktorantka osiągnęła stawiane sobie cele. Zakres prac opisanych w dysertacji doktorskiej jest odpowiedni i obejmuje przygotowanie materiałów, określenie parametrów syntezy oraz charakterystykę wytworzonych przez Doktorantkę materiałów. Świadczy to ilości pracy włożonej w realizację założonego celu. Pani mgr Izabela Zabłocka wykazała się umiejętnością prowadzenia pracy eksperymentalnej, doboru odpowiednich technik badawczych, umiejętnością przedyskutowania otrzymanych wyników na tle literatury przedmiotu i wyciągania wniosków na podstawie otrzymanych wyników.

Reasumując, stwierdzam, że praca doktorska pt. „Kompozyty mezoporowatej krzemionki i polimerów przewodzących” spełnia ustawowe wymagania określone w art.13 ust. 1 Ustawy z dn. 14 marca z 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65, poz.595, z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu w Białymstoku o dopuszczenie Pani mgr Izabeli Zabłockiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami szacunku,



Prof. dr hab. inż. Przemysław Data

