



Poznań, 16-01-2023

Prof. UAM dr hab. Teresa Łuczak
Wydział Chemii UAM
Zakład Fizykochemii Środowiska
e-mail: telucz@amu.edu.pl

Recenzja
rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Patrycji Płócienniczak
z tytułowanej „Elektroaktywne materiały przewodzące na bazie nanocząstek metali
szlachetnych stabilizowanych lignosulfonianami”

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Patrycji Płócienniczak jest pismo Pani Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, Prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek z dnia 22 listopada 2022 roku.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Patrycji Płócienniczak, stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne, została przygotowana pod kierunkiem naukowym promotora, dr. hab. inż. Grzegorza Milczarka, prof. PP oraz promotora pomocniczego dr. inż. Tomasza Rębisia. Problematyka badań podjętych przez Doktorantkę dotyczy syntezy i właściwości nowych trójfunkcyjnych materiałów hybrydowych złożonych z wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), lignosulfonianu (LS) i nanocząstek metali szlachetnych (MNP) w kontekście ich późniejszego wykorzystania do modyfikacji powierzchni elektrod przeznaczonych do ilościowego oznaczania związków biologicznie czynnych lub związków oddziałujących niekorzystnie na środowisko. Tematyka ta jest bardzo aktualna i doskonale wpisuje się we współczesne, światowe trendy intensywnie rozwijających się dziedzin nauki - chemii materiałowej i elektrochemii.

Oceniana rozprawa doktorska licząca 224 strony napisana jest w układzie klasycznym. Rozpoczynają ją *Podziękowania*, dalej następują *Spis treści*, *Wstęp*, *Część literaturowa*, *Cel pracy*, *Część doświadczalna*, *Literatura*, zredagowane w języku polskim *Streszczenie*, *Spis*

oznaczeń, *Spis rysunków*, a kończy *Dorobek naukowy* Doktorantki. W pracy zachowano właściwe proporcje części opisującej badania własne w stosunku do części literaturowej.

W krótkim *Wstępie* Pani mgr inż. Patrycja Płócienniczak nakreśliła w sposób zwięzły obszar tematyczny będący podstawą ocenianej rozprawy. Zwróciła uwagę na potencjał aplikacyjny i ekonomiczny lignin w procesie otrzymywania nowatorskich nanomateriałów hybrydowych. W pierwszym rozdziale *Części literaturowej* Autorka zapoznała czytelnika z definicją lignin i ich strukturą, opisała metody izolacji lignin z włókien drzewnych i przedstawiła ich właściwości. W tej części pracy Doktorantka zwróciła uwagę na liczne zastosowania lignin, w tym w zaawansowanych materiałach sensorowych. W kolejnym rozdziale poświęconym materiałom węglowym Autorka skupiła się na ich klasyfikacji, właściwościach i zastosowaniach, kładąc nacisk na te w układach elektrochemicznych. Z kolei trzeci rozdział to kompendium wiedzy na temat nanocząstek wybranych metali szlachetnych. Doktorantka przedstawiła metody ich otrzymywania, właściwości oraz liczne zastosowania podkreślając, podobnie jak w przypadku lignin i materiałów węglowych te, które wykorzystuje się w układach elektrochemicznych. Podsumowując stwierdzam, że część literaturowa pracy została dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób, który wprowadza czytelnika w tematykę badań podjętych w rozprawie. Przedstawione opracowanie świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu teoretycznym Doktorantki. Autorka omówiła stan wiedzy w obszarach istotnych w kontekście realizowanego planu badań. O znajomości literatury przedmiotu świadczy imponująca liczba pozycji literaturowych cytowanych w tej części pracy, która wynosi aż 407 !!!!

W rozdziale *Cel pracy* Pani mgr inż. Patrycja Płócienniczak w logicznej kolejności przedstawiła szczegółowe cele swojej dysertacji. Przeprowadzenie syntezy trójfunkcyjnych materiałów hybrydowych typu wielościenna nanorurka węglowa (MWCNT) / lignosulfonian (LS) / nanocząstka metaliczna (MNP, gdzie M: Ag, Pt, Pd lub Rh) dla wytworzenia elektroaktywnych materiałów przewodzących o właściwościach typowych dla stosowanego metalu szlachetnego to pierwszy cel, który postawiła sobie Doktorantka do realizacji. Kolejnym zadaniem było dokonanie fizykochemicznej i elektrochemicznej charakterystyki wytworzonych materiałów hybrydowych, a następnie wykorzystanie ich jako katalizatory i/lub sensory w wybranych układach elektrochemicznych.

Część doświadczalną pracy Doktorantka podzieliła na 4 rozdziały. Kolejno są to: *Metodyka pracy*, *Uzyskane wyniki*, *Dyskusja wyników* i *Wnioski*. W rozdziale obejmującym opis metodyki Autorka przedstawiła wykaz aparatury, sprzętu i odczynników, z których korzystała podczas eksperymentów. Zamieściła w nim także zwięzły opis syntezy materiału hybrydowego typu MWCNT/LS oraz procedurę nanoszenia nanocząstek metali szlachetnych na materiał MWCNT/LS. W tej części pracy znalazł się też opis modyfikacji elektrody GC spreparowanymi, nowymi trójfunkcyjnymi materiałami typu MWCNT/LS/MNP. Przyznam, że w tej części pracy brakuje mi pewnych informacji, choćby opisu wszystkich metod, którymi Autorka posługiwała się w toku realizacji poszczególnych zadań.

Szczegółowe omówienie przeprowadzonych badań znajduje się w kolejnych rozdziałach, które Pani mgr inż. Patrycja Płócienniczak zatytułowała kolejno jako *Uzyskane wyniki*, *Dyskusja wyników* i *Wnioski*. Prezentację wyników Doktorantka rozpoczyna od układu MWCNT/LS, w którym wykazała, na podstawie analizy cyklicznych woltamperogramów, że badany materiał naniesiony na elektrodę GC zachowuje się w sposób analogiczny do obserwowanego wcześniej w literaturze, typowego dla elektrod modyfikowanych lignosulfonianem. Autorka w sposób doświadczalny zoptymalizowała ilości LS koniecznego do utworzenia na powierzchni MWCNT monowarstwy adsorbentu. Ponadto, przy wykorzystaniu technik FTIR i AFM potwierdziła obecność grup sulfonowych w strukturze adsorbentu oraz jego dość równomierne rozłożenie na całej długości nanorurki węglowej. Wyniki analizy termogravimetrycznej (TGA) pozwoliły Doktorantce na określenie procentowego (2%) udziału LS w materiale MWCNT/LS.

Następne cztery podrozdziały zajmuje obszerny, dogłębnie zanalizowany materiał doświadczalny z udziałem materiału MWCNT/LS, który Doktorantka wzbogaciła nanocząstkami wybranego metalu szlachetnych: Pt (r.5.2), Ag(r.5.3), Pd(r.5.4) i Rh(r.5.5). Autorka zaproponowała oryginalną metodę otrzymywania wymienionych materiałów i zoptymalizowała warunki ich syntezy. Obecność metalicznych nanostruktur w materiałach hybrydowych potwierdziła technikami AFM, XRD, XPS i EDS. Następnie Doktorantka określiła aktywność elektrokatalityczną opracowanych materiałów wobec nadtlenu wodoru (materiały MWCNT/LS/Pt, MWCNT/LS/Ag i MWCNT/LS/Rh) i hydrazyny (materiał MWCNT/LS/Pd), aby w ostatnim etapie badań odpowiedzieć na pytanie, czy materiały te mogą być wykorzystane jako elementy przewodzące w sensorach elektrochemicznych przeznaczonych do detekcji i ilościowego oznaczania określonych analitów. Przedstawione

wyniki i ich dyskusja jednoznacznie wskazują na duży potencjał aplikacyjny każdego nowego, trójfunkcyjnego materiału hybrydowego. I tak, w przypadku materiału hybrydowego zawierającego nanocząstki Pt wykazanie, że materiał MWCNT/LS/Pt jest doskonałym podłożem do immobilizacji enzymu (oksydazy glukozy) skutkowało opracowaniem sensora do enzymatycznego oznaczania glukozy. Materiały z udziałem nanocząstek Ag i Rh Autorka wykorzystwała jako elementy przewodzące w sensorach do oznaczania nadtlenu wodoru, a w przypadku materiału dekorowanego nanocząstkami Pd był to elektrosensor do analizy hydrazyny. Ponadto dla materiałów hybrydowych zawierających w swoim składzie odpowiednio Pt i Rh Doktorantka wykazała elektroaktywność względem reakcji adsorpcji/desorpcji wodoru. Część doświadczalną rozprawy kończy rozdział *Wnioski* (r. 7), w którym Autorka w sposób dość esencjonalny wyszczególniła osiągnięcia swojej pracy. Pomimo lakonicznej formy wnioski zostały sformułowane poprawnie. Spodziewam się, że podczas publicznej obrony dysertacji Doktorantka rozszerzy podsumowanie. W rozdziale *Literatura* Autorka zestawiała cytowane pozycje literaturowe. Ich całkowita liczba jest imponująca, 518!!!. Dobrane źródła literaturowe są merytorycznie trafne i w większości poprawnie cytowane. Należy przy tym podkreślić, że przytaczana literatura pochodzi głównie z okresu 2010-2022. Pracę kończą rozdziały: *Streszczenie*, w którym Autorka zamieściła bardzo krótkie streszczenie pracy w języku polskim, *Spis oznaczeń*, *Spis rysunków* i *Dorobek naukowy*. Podsumowując uważam, że Doktorantka zaprezentowała uzyskane wyniki bardzo starannie uzupełniając je dyskusją w odniesieniu do aktualnych doniesień literaturowych.

Z formalnego obowiązku chcę podkreślić, że większość wyników badań prezentowanych przez mgr inż. Patrycję Płócienniczak została już opublikowana w 3 publikacjach (1 w recenzji) o międzynarodowej cyrkulacji i dość wysokim współczynniku wpływu (Colloids Surfaces B - IF 5.999, Journal of Electroanalytical Chemistry - IF 4.598 i Microchimica Acta – IF 6.408) oraz w 1 rozdziale monografii. Oznacza to, że podczas procesu edycyjnego zostały już zweryfikowane, bowiem poddawane były co najmniej 2 recenzjom. W związku z powyższym ograniczę się do wyszczególnienia najważniejszych osiągnięć Doktorantki. Niewątpliwie należy do nich:

- Opracowanie oryginalnej procedury syntezy i wytworzenie dobrze scharakteryzowanych nowatorskich trójskładnikowych materiałów hybrydowych opartych na nanorurkach węglowych stabilizowanych lignosulfonianem

i zawierających w swoim składzie nanocząstki wybranego metalu szlachetnego i ich następcze wykorzystanie do modyfikacji elektrod GC.

- Wykonanie charakterystyk elektrokatalitycznej aktywności nowych materiałów hybrydowych użytych jako czynniki modyfikujące powierzchnie elektrod GC w reakcjach utleniania i/lub redukcji nadtlenu wodoru i hydrazyny.
- Udokumentowanie, że platforma MWCNT/LS/PtNP jest dobrym podłożem do immobilizacji enzymu – oksydazy glukozowej (GO_x), co skutkowało opracowaniem czułego sensora do enzymatycznego wykrywania i oznaczania glukozy.
- Opracowanie czułych i selektywnych elektrosensorów nadtlenu wodoru i hydrazyny z wykorzystaniem nowych, opracowanych materiałów hybrydowych jako elementów przewodzących.

Od strony edytorskiej praca Pani mgr inż. Pauliny Płócienniczak napisana jest poprawnie a szata graficzna wykonana jest starannie. Jeżeli chodzi o poprawność redakcyjną rozprawy, to jestem przekonana, że Doktorantka dołożyła wszelkich starań, aby praca była zredagowana jak najlepiej. Jednak nie ustrzegła się drobnych błędów, które nie wpływają na moją pozytywną ocenę przedstawionej pracy. Nie zamierzam wymieniać szczegółowo wszystkich usterek, wspomnę jedynie o braku odniesienia w tekście do rysunków: 1, 2, 4-7, 9, 11-13, 15-18, 20; 86 i 87; do schematów 1-3; Tabeli 5 oraz do pozycji literaturowych: 53, 157 i 173. W niektórych podpisach pod rysunkami są braki lub niefortunne sformułowania jak np. Rys. 28 D-panel wewnętrzny; Rys. 39 A - brak parametrów DPV czy Rys. 65 - brak jednostek stężenia.

Z obowiązku recenzenta poniżej przedstawiam kilka pytań, które nie wpływają na moją pozytywną ocenę przedstawionej do recenzji pracy.

- Optymalizację warunków syntezy materiałów hybrydowych ustalano na podstawie badań, w których zmieniano stężenie lignosulfonianu przy zachowaniu stałego stężenia prekursora nanocząstek - 0.01 M. Czy prowadzono badania dla innych stężeń prekursorów?
- Czy prowadzono systematyczne badania stabilności i trwałości otrzymanego materiału MWCNT/LS w czasie np. dnia, tygodnia czy miesiąca? Czy obserwowano efekt zatruwania powierzchni?

- Jeżeli chodzi o stabilność modyfikowanych elektrod, to w rozprawie Doktorantka przedstawiła wyniki dla elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP, czy podobne badania były wykonywane dla pozostałych elektrod? W jaki sposób przechowywano elektrody między pomiarami?
- Czy w przypadku sensora do enzymatycznego oznaczania glukozy analizowano wpływ substancji współistniejących na odpowiedź prądową? Czy próbowano oznaczyć poziom glukozy we krwi?
- Z czego, zdaniem Autorki, wynika najwyższa czułość sensora H₂O₂ opartego na materiale hybrydowym zawierającym nanocząstki Ag w porównaniu do tych opracowanych na bazie materiałów zawierających w składzie Pt lub Rh?
- Nie ulega najmniejszym wątpliwościom, że tematyka rozprawy jest interesująca z naukowego punktu widzenia, niemniej wobec lakonicznego przedstawienia wniosków, proszę Doktorantkę, aby podczas publicznej obrony pracy wskazała najważniejsze, według Niej, osiągnięcia naukowe. Który etap prac był kluczowy i dlaczego?

Podsumowując stwierdzam jednoznacznie, że rozprawa Pani mgr inż. Patrycji Płócienniczak zawiera bogaty i wartościowy materiał doświadczalny będący bez wątpienia nowością naukową, która stanowi istotny wkład w rozwój dyscypliny - nauki chemiczne. Podjęcie tematu badawczego uważam za celowe i w pełni uzasadnione. Zaplanowane cele i zadania zostały w pełni wykonane. Realizacja badań wymagała od Doktorantki dużej wiedzy teoretycznej oraz umiejętności eksperymentatorskich. Doktorantka posiada odpowiednie przygotowanie do rozwiązywania postawionych problemów, co znalazło odzwierciedlenie w umiejętnym i dogłębnym zinterpretowaniu wyników na tle literatury przedmiotu. Uzyskane wyniki mają nie tylko duże znaczenie naukowe, ale jednocześnie są cennym materiałem o znaczeniu aplikacyjnym. Należy również podkreślić, że Pani mgr inż. Patrycja Płócienniczak jest współautorką 4 publikacji z listy JCR i jednego rozdziału w monografii. Doktorantka jest też współautorką 19 komunikatów prezentowanych na konferencjach.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Patrycji Płócienniczak zatytułowana *Elektroaktywne materiały przewodzące na bazie nanocząstek metali szlachetnych stabilizowanych lignosulfonianami* spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim zgodnie

z artykułem 18 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym. Wniosuję, zatem do Rady Dyscypliny Nauki chemiczne Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Patrycji Płócienniczak do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

