

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
KATEDRA CHEMII ANALITYCZEJ I BIOCHEMII
Prof. dr hab. Jan Migdalski

Kraków dn. 29. 01. 2023

Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Patrycji Weroniki Płócienniczak pt.
***„Elektroaktywne materiały przewodzące na bazie nanocząsteczek metali szlachetnych
stabilizowanych lignosulfonianami”***

Przez długi czas ligniny były traktowane jako produkt uboczny przemysłu celulozowo-papierniczego i wykorzystywane były najczęściej jako materiał opałowy. W chwili obecnej sytuacja ulega istotnej zmianie. W kontekście biogospodarki o obiegu zamkniętym, opierającej się na czerpaniu z zasobów odnawialnych, wytwarzane w ogromnych ilościach ligniny są coraz częściej postrzegane jako cenny surowiec, a zakres ich praktycznych zastosowań szybko się powiększa. Przykładowo, były już stosowane do produkcji wybranych związków aromatycznych czy też zaawansowanych materiałów polimerowych. Były też wykorzystywane w systemach magazynowania energii.

Makrocząsteczki lignosulfonianów, ze względu na aromatyczno-alifatyczny charakter wykazują szereg ciekawych właściwości chemicznych i elektrochemicznych. Przykładowo, ze względu na obecność wielu grup aromatycznych wykazują cechy adsorbentu. Łatwo adsorbują się na wielu materiałach, np. węglowych, zapewniając przy tym ich dobrą dyspersję w wybranych rozpuszczalnikach, co wielokrotnie zostało potwierdzone eksperymentalnie. Ponadto, obecne w strukturze modyfikowane grupy fenolowe są odpowiedzialne za ich właściwości elektrochemiczne, czyniąc też lignosulfoniany materiałami zdolnym do przenoszenia elektronów.

Lignosulfoniany są zdolne do wytworzenia trwałych wiązań koordynacyjnych z kationami metali. Wykazują przy tym istotne właściwości redukujące, co sprawia, że niektóre ze związanych w ten sposób kationów metali mogą być za ich pomocą zredukowane nawet do formy metalicznej, tworząc zespoły metalicznych nanocząstek rozproszonych na powierzchni lignosulfonianu. Taki sposób „dekorowania” powierzchni lignosulfonianów nanocząstkami metali nie wymaga stosowania jakichkolwiek dodatkowych reduktorów chemicznych.

Stosowanie reduktorów chemicznych nie jest również wymagane w sytuacji, gdy same

lignosulfoniany nie są zdolne do bezpośredniej redukcji związanych z nimi kationów. Ich właściwości elektrochemiczne (zdolność przenoszenia elektronów) sprawiają bowiem, że proces redukcji kationów i formowanie się rozproszonych struktur nano-metalicznych na powierzchni lignosulfonianów może być zrealizowany metodami elektrochemicznymi. Co istotne, otrzymywane w ten sposób nanocząstki metali nie ulegają agregacji i są trwale rozproszone na powierzchni LS.

Moim zdaniem podjęta przez Autorkę tematyka badań nad opracowaniem i optymalizacją sposobów wytwarzania nowoczesnych, kompozytowych materiałów przewodzących na bazie nanorurek węglowych (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCN) pokrytych zaadsorbowaną warstwą lignosulfonianów (LS) i „udekorowanych” nanocząsteczkami wybranych metali szlachetnych (Noble Metal Nano Particie, NMNP), jak również jej dalsze badania nad ich praktycznym wykorzystaniem w konstrukcjach sensorów elektrochemicznych są przysłowiowym „strzałem w dziesiątkę”. Co istotne, zastosowana przez doktorantkę procedura wytwarzania kompozytów MWCN/LS/NMNP bardzo dobrze wpisuje się w zasady „zielonej chemii”.

Recenzowana praca zawarta jest na 224 stronach maszynopisu i zorganizowana jest w sposób tradycyjny. Kolejno zamieszczone rozdziały to zwięzły wstęp z zasygnalizowanym celem pracy, obszerna część literaturowa (opracowana w oparciu o ponad 400 pozycji literaturowych, w większości najnowszych) oraz część doświadczalna poprzedzona zwięzłym opisem celu pracy. Ostatnie rozdziały to syntetyczna dyskusja uzyskanych wyników i jasno przedstawione wnioski końcowe, wykaz cytowanej literatury (518 pozycji!), wykaz stosowanych skrótów, wykaz zamieszczonych w pracy rysunków oraz wykaz dorobku naukowego doktorantki.

Na wstępie części literaturowej Autorka scharakteryzowała właściwości obszernej grupy związków znanych pod nazwą lignin, opisała różnorodne metody ich izolacji z włókien drzewnych i innych materiałów roślinnych, jak również opisała ich przykładowe zastosowania, między innymi w charakterze zaawansowanych materiałów sensorowych.

W kolejnym rozdziale części literaturowej opisała i porównała właściwości wybranych materiałów węglowych, między innymi diamentu, grafitu, fullerenów, nanorurek węglowych i grafemu, oraz podała przykłady ich praktycznych zastosowań.

Kolejny rozdział poświęciła na omówienie wybranych metod syntezy nanocząstek metali szlachetnych. Szczegółowo omówiła właściwości i przykładowe zastosowania nanocząstek złota, srebra, platyny, palladu, rutenu, irydu i osmu.

Moim zdaniem starannie opracowana, obszerna część literaturowa stanowi bardzo dobre wprowadzenie do badań opisanych w części doświadczalnej.

Na wstępie części doświadczalnej Autorka zamieściła opis wykorzystywanej aparatury badawczej, wykaz stosowanych odczynników chemicznych, oraz opisała sposób preparatyki kompozytów MWCNT/LS. Zaprezentowane wyniki badań elektrochemicznych, FT-IR, AFM oraz TGA udowodniły, że LS skutecznie wkomponowują się w strukturę MWCNT i stanowią ok. 2% wagowych masy otrzymanego kompozytu.

Zgodnie z opisem zamieszczonym na stronie 97 kompozyty MWCNT/LS otrzymane przy różnych stężeniach LS były wykorzystywane do syntezy i optymalizacji właściwości elektrochemicznych kompozytów MWCNT/LS/NMNP.

Jest tu pewna niezgodność z zamieszczonym na stronie 103 sposobem przygotowania kompozytu MWCNT/LS/PtNP cytuję „...przeprowadzono szereg syntez materiałów hybrydowych typu MWCNT/LS/PtNP o różnej zawartości LS na powierzchni MWCNT. W tym celu wykorzystano zawiesiny LS w wodzie o stężeniach od 0.2 do 20 mg mL, natomiast stężenie wodnego roztworu H_2PtCl_6 utrzymywano na stałym poziomie”. Pytanie – czy syntezę prowadzono z wykorzystaniem zawiesin LS czy MWCNT/LS?

Badania właściwości elektrochemicznych serii otrzymanych w ten sposób kompozytów stanowiły podstawę do wyboru kompozytu o optymalnym składzie. Kolejny krok do wybór optymalnej grubości warstwy kompozytu, zapewniającej optymalne warunki elektrodowego procesu elektrokatalitycznego, tutaj utleniania nadtlenu wodoru

Kompozyt MWCNT/LS/PtNP otrzymany w zoptymalizowanych warunkach (jak również inne syntezowane w trakcie pracy kompozyty) Autorka poddawała różnorodnym badaniom fizykochemicznym w celu potwierdzenia ich składu i struktury. Stosując techniki AFM, XPS i EDS wyznaczyła morfologię kompozytów, MWCNT/LS/PtNP, MWCNT/LS/Ag, MWCNT/LS/PdNP oraz MWCNT/LS/RhNP, ich skład, oraz potwierdziła obecność i oszacowała procentową zawartość metali szlachetnych. Dodatkowo, stosując technikę XRD potwierdziła metaliczny charakter nanocząstek platyny i srebra w kompozytach MWCNT/LS/PtNP, MWCNT/LS/Ag. Wyniki przeprowadzonych pomiarów wykazały jednoznacznie, że syntezы materiałów kompozytowych o założonym składzie zakończyły się pełnym powodzeniem.

Szkoda, że pomiarów XRD Autorka nie wykonała dla kompozytów MWCNT/LS/PdNP oraz MWCNT/LS/RhNP po ich uprzedniej elektrochemicznej redukcji.

Kolejne etapy szeroko zakrojonych badań obejmowały wyznaczenie charakterystyki

elektrochemicznej wytworzonych kompozytów, zbadanie ich aktywności katalitycznej w stosunku do wybranych analitów, jak również próby wykorzystania ich w konstrukcjach sensorów elektrochemicznych. Badania te prowadzono nanosząc suspensje kompozytów na podłożowe elektrody GC. W celach porównawczych podobne pomiary wykonywano również na czystych elektrodach podłożowych GC, jak również na elektrodach GC pokrytych suspensjami MWCNT/LS lub MWCNT/MeNP.

Dla elektrody pokrytej kompozytem MWCNT/LS/PtNP Autorka zaobserwowała znaczny wzrost aktywności elektrokatalitycznej, zarówno w stosunku do procesów utleniania jak i redukcji H_2O_2 , przyspieszenie procesu redukcji tlenu, jak również istotne przesunięcie potencjału wydzielania wodoru. Jak pokazała, elektroda GC pokryta tym kompozytem mogła być wykorzystana do bezpośredniego oznaczania zawartości H_2O_2 . Znacznie większe możliwości aplikacyjne uzyskała po dodatkowej modyfikacji powierzchni kompozytu oksydazą glukozową. Tak zmodyfikowane kompozyty wykorzystano do oznaczania zawartości glukozy, a podstawę oznaczenia mógł tutaj stanowić zarówno proces utleniania H_2O_2 będącego produktem reakcji enzymatycznej, jak również proces redukcji tlenu zużywanego w toku regeneracji oksydazy glukozowej. Pomiary mogły być wykonywane w reżimie pomiaru woltamperometrycznego lub chronoamperometrycznego i pozwalały na oznaczenie zawartości glukozy w szerokim zakresie stężeń od μM do kilkunastu mM. Co istotne, czujnik taki został wykorzystany praktycznie do oznaczenia zawartości glukozy w preparatach farmaceutycznych.

Powodzeniem zakończyły się również próby syntezy kompozytu MWCNT/LS/AgNP, a obecność i elektrochemiczną aktywność zarówno lignosulfonianu jak i srebra w tym kompozycie Autorka potwierdziła licznymi badaniami. Jak wykazała, obecność srebra znacznie przyspieszała proces redukcji H_2O_2 , a rejestrowane prądy redukcji są wielokrotnie większe w porównaniu z tymi rejestrowanymi w identycznych warunkach na elektrodach GC/MWCNT/LS czy też GC/MWCNT. Czujnik GC/MWCNT/LS/AgNP wykazywał przy tym niezłą długookresową stabilność odpowiedzi, a rejestrowane w pomiarach chronoamperometrycznych prądy redukcji H_2O_2 stosunkowo wolno malały w trakcie jego kilkutygodniowego użytkowania. Wykazała również, że na wielkość sygnału redukcji H_2O_2 nie miała istotnego wpływu obecność typowych interferentów, takich jak glukoza, kwas moczowy czy też kwas askorbinowy. Pozwoliło to na praktyczną aplikację czujnika do oznaczenia zawartości H_2O_2 w próbkach rzeczywistych, tutaj w próbkach miodu.

Kolejny kompozyt MWCNT/LS/PdNP syntezowano podobnie jak wcześniej opisane,

obserwując wpływ zmiennego stężenia LS na wielkość prądów związanych z elektro-redukcją tlenu oraz na procesy sorpcji wodoru. Obecność palladu w kompozycie potwierdzono badaniami XPS, a jego zawartość oszacowano na ok. 4% wagowych masy kompozytu. Na obecność Pd^{2+} w wytworzonym kompozycie i jego redukcję do postaci metalicznej wskazywały też zmiany przebiegu rejestrowanych kolejno woltamperogramów CV. Ponownie potwierdzono pozytywny wpływ wrastającego stężenia LS na wydajność procesu akumulacji palladu. Jak pokazano, proces utleniania metanolu na elektrodach GC/MWCN/LS/PdNP przebiegał bardzo efektywnie, co pozwoliło na wykorzystanie ich jako sensorów do oznaczania tego związku. Co ciekawe (rys.55C i 67) dla wyższych stężeń metanolu widoczna była na powrotnym przebiegu katodowym (w wąskim zakresie potencjałów) chwilowa zmiana charakteru rejestrowanego prądu z katodowego na anodowy. Może ona być spowodowana odtworzeniem właściwości katalitycznych metalicznego palladu, powstającego w wyniku redukcji jego tlenków.

Jak pokazano, elektrody GC/MWCN/LS/PdNP można było też z powodzeniem zastosować do oznaczenia hydrazyny zarówno w pomiarach woltamperometrycznych, jak i chronoamperometrycznych. Co istotne, sygnał prądowy takich czujników nie ulegał zauważalnym zmianom nawet w obecności 10-cio krotnego nadmiaru typowych substancji interferujących. Pokazano, że czujniki takie można wykorzystać do oznaczenia zawartości hydrazyny w rzeczywistych próbkach, np. wody wodociągowej.

Podobną procedurę syntezy i optymalizacji parametrów zastosowano także w trakcie syntezy kompozytów MWCNT/LS/RhNP, obserwując wpływ zmiennego stężenia LS na wielkość prądów związanych z elektro-redukcją nadtlenu wodoru oraz na efektywność procesów sorpcji wodoru. Pomiary XPS i EDS wykazały, że kompozyt syntezowany w optymalnych warunkach zawierał znaczne ilości Rh^{3+} . Na obecność Rh^{3+} w wytworzonym kompozycie i na jego redukcję do postaci metalicznej wskazywały też zmiany przebiegu rejestrowanych kolejno woltamperogramów CV. Kompozyt ten okazał się być bardzo dobrym i trwałym materiałem elektrodowym dla badania procesów adsorpcji/desorpcji wodoru. Wprowadzenie rodu do kompozytu MWCNT/LS istotnie zwiększało też szybkość procesu elektro-redukcji nadtlenu wodoru, co pozwoliło zastosować elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP w charakterze sensorów H_2O_2 , zarówno w wariantcie pomiaru woltamperometrycznego jak i chronoamperometrycznego. Co istotne, pomiary chronoamperometryczne umożliwiały wykonanie oznaczeń nadtlenu wodoru w szerokim zakresie stężeń od 1 μM do 6.5 mM. Rejestrowane w tych warunkach sygnały prądowe nie ulegały istotnym zmianom gdy do

roztworu zawierającego 100 μM H_2O_2 wprowadzono w 5-cio krotnych nadmiarach typowe interferenty. Sensor taki został wykorzystany do oznaczania zawartości H_2O_2 w próbkach wody wodociągowej.

Uzyskane przez doktorantkę wyniki badań uważam za bardzo istotne, nowatorskie, dobrze wpisujące się w zasady „zielonej chemii” i warte kontynuowania. Uzyskane dotychczas wyniki stanowiły materiał 4 publikacji, które ukazały się w czasopiśmie o wysokich wartościach IF (IF 4,6-6,4). Co istotne, w 3 z nich doktoranta była pierwszym autorem. Uzyskane wyniki stanowiły ponadto materiał jednego z rozdziałów monografii, były też 19 razy prezentowane na konferencjach naukowych.

Czytając pracę zauważyłem też kilka niedociągnięć i drobnych błędów. I tak:

- W opisie prezentowanych voltamperogramów pożądanym byłoby podanie pełniejszego zestawu parametrów pomiarowych, co najmniej wskazanie potencjału początkowego i kierunku jego zmiany, co ułatwiłoby czytelnikowi analizę prezentowanych wyników.

Natomiast podanie pełnego zestawu parametrów pomiarowych staje się niezbędne, gdy prezentowany jest tylko fragment zarejestrowanego przebiegu (jak w przypadku pokazanych na rysunku 39A przebiegów DPV obrazujących zmiany sygnału prądowego związanego z procesem redukcji tlenu – istotne jest w jakim zakresie potencjałów rejestrowane były kolejne przebiegi i czy w trakcie ich rejestracji uaktywniany był proces utleniania H_2O_2 uwalnianego w wyniku reakcji enzymatycznej). Podobne uwagi odnoszą się także do rysunków 45A i 50.

- Podając przebiegi krzywych kalibracyjnych kreślonych na podstawie przebiegów voltamperometrycznych wskazane byłoby każdorazowe podanie wartości potencjału przy jakim odczytywane były wartości prądu, jak również podanie informacji czy była wykonywana procedura korekta tła.

- W przypadku krzywych kalibracyjnych wyznaczanych na podstawie pomiarów chronoamperometrycznych pożądanym byłoby natomiast podanie informacji o sposobie pomiaru prądów – po jakim czasie od momentu podania próbki były one mierzone, czy były uśredniane.. Jest to istotne, bowiem czasowe fluktuacje natężenia prądów pokazanych na rysunkach 45C i 59 są znaczne

- Na rysunku 38A jest niezgodność opisu osi prądowych rysunku głównego i wstawki

- Niewłaściwy jest opis osi potencjałów na rysunku 45A i na wstawce w rysunku 59

- Niewłaściwy jest opis rysunku 47, przedstawia on dyfraktogram rentgenowski kompozytu MWCNT/LS/Agap, a nie jego widmo FT-IR

Przedstawione powyżej uwagi nie umniejszają mojej bardzo dobrej opinii o recenzowanej rozprawie. Uważam że Autorka wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, bardzo dobrym opanowaniem warsztatu pomiarowego jak również zrealizowała z naddatkiem wszystkie założone cele pracy. Mogę z całym przekonaniem stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr inż. Patrycji Weroniki Płocienniczak zatytułowana. **„Elektroaktywne materiały przewodzące na bazie nanocząsteczek metali szlachetnych stabilizowanych lignosulfonianami”** spełnia wszystkie wymagania odpowiednich przepisów prawnych jak i zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim. W związku z tym wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie pani mgr inż. Patrycji Weroniki Płocienniczak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.