

**Prof. Krzysztof Winkler**  
**Wydział Chemii**  
**Uniwersytet w Białymstoku**

Białystok, 2 lutego 2023 r.

**Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Patrycji Weroniki Płócienniczak**  
**„Elektroaktywne materiały przewodzące na bazie nanocząstek metali szlachetnych**  
**stabilizowanych lignosulfonianianami”**

Kilka lat temu miałem przyjemność recenzować rozprawę doktorską Pana dr inż. Tomasza Rębisia dotyczącą właściwości elektroaktywnych materiałów tworzonych na bazie ligniny. Promotorem tej pracy był Pan dr hab. Grzegorz Milczarek, prof. PP. Oceniana obecnie praca Pani mgr inż. Patrycji Weroniki Płócienniczak powstała pod opieką wspomnianych powyżej pracowników Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Pan prof. Milczarek jest jej promotorem, a Pan dr Rębis promotorem pomocniczym. Pamiętając wysoki poziom poprzednio ocenianej rozprawy oraz prestiż naukowy promotora miałem przekonanie, że praca Pani Płócienniczak również mnie nie zawiedzie. Nie myliłem się w swoich przewidywaniach. Poza tym byłem autentycznie zainteresowany kierunkiem w jakim zmierzają badania prowadzone przez Pana dr Rębisia, a jego rola w opiece nad tą pracą doktorską jest niewątpliwie znacząca. Z ogromnym zainteresowaniem zatem przystąpiłem do oceny rozprawy Pani Płócienniczak.

Praca dotyczy tworzenia oraz analitycznego wykorzystania trójskładnikowych kompozytów zawierających wielościennie nanorurki węglowe, lignosulfoniany oraz nanocząstki wybranych metali (Pt, Pd, Ag i Rh). Każdy ze składników materiału hybrydowego spełniał określone funkcje. Nanorurki węglowe zapewniały przewodzący charakter kompozytu oraz jego nanostrukturalną budowę, grupy funkcyjne lignosulfonianów spełniały rolę reduktora jonów metali oraz zapewniały podłoże do osadzania metalicznych nanocząstek, nanocząstki metaliczne spełniały natomiast funkcję elektrokatalizatora procesów chemicznych z udziałem badanych analitów. Jest to bardzo rozsądny i logiczny wybór komponentów kompozytu

zapewniający jego określoną morfologię i właściwości elektrochemiczne. Podjętą tematykę rozprawy doktorskiej uważam za bardzo interesującą i trafną, szczególnie w kontekście aplikacyjności podjętych badań, jak też pokazania możliwości wykorzystania materiałów ligninowych w elektrochemii i chemii materiałów.

W bardzo obszernej i szczegółowej części literaturowej Autorka scharakteryzowała szczegółowo trzy składniki kompozytów. Na początku pracy, Doktorantka zapoznała czytelnika z materiałami ligninowymi. Opisała metody izolacji ligniny z włókien drzewnych, ich strukturę, właściwości i zastosowanie. Szczególnie dużo uwagi, ze względu na tematykę rozprawy doktorskiej, poświęciła zagadnieniom zastosowania materiałów ligninowych w sensorach chemicznych i biochemicznych. Drugi rozdział części literaturowej poświęcony jest nanomateriałom węglowym. Autorka charakteryzuje podstawowe formy alotropowe węgla: diament, grafit, fulereny, nanorurki węglowe i grafen. Próba opisu całej rodziny materiałów węglowych skutkuje niestety trochę skrótowym potraktowaniem każdej z opisywanych odmian alotropowych. Osobiście, skupiłbym się na szczegółowym opisie nanorurek węglowych, rozszerzając jeszcze bardziej charakterystykę ich właściwości przewodzących i elektrochemicznych oraz dokładniej opisał modyfikację ich powierzchni, szczególnie funkcjonalizację niekowalencyjną, w kontekście wyników badań prezentowanych w rozprawie. W tym rozdziale brakuje mi też opisu metod osadzania nanorurek węglowych na różnych podłożach, szczególnie przewodzących, oraz charakterystyki morfologicznej takich warstw. W dalszej części Doktorantka zapoznaje czytelnika z metodami tworzenia i wybranymi właściwościami nanocząstek metalicznych. W tej części pracy skupia się Ona przede wszystkim na charakterystyce nanocząstek metali badanych w ocenianej pracy. Jest to moim zdaniem bardzo solidnie napisany rozdział.

Mimo mojej obiektywnej uwagi dotyczącej opisu materiałów węglowych bardzo dobrze oceniam część literaturową rozprawy. Jest ona napisana ciekawie, zagadnienia w niej opisane mają odniesienia do wyników badań eksperymentalnych i w dużym stopniu są pomocne przy ocenie części eksperymentalnej.

Właściwa część pracy dotyczy tworzenia i analitycznego zastosowania trójskładnikowych kompozytów z udziałem wielościennych nanorurek węglowych, lignosulfonianu oraz nanocząstek metalicznych. Ta część rozprawy składa się z czterech głównych rozdziałów i zakończona jest krótką dyskusją. Każdy z rozdziałów dotyczy kompozytu zawierającego nanocząstki innego metalu. Mają one podobny układ. W pierwszej części opisana jest optymalizacja procesu syntezy kompozytu prowadzącego do tworzenia

układu o maksymalnej gęstości centrów metalicznych na powierzchni ligniny. Następnie Autorka przedstawia charakterystykę strukturalną tworzonych układów oraz opisuje wyniki badań ich właściwości elektrochemicznych. Każdy z rozdziałów kończy opis eksperymentów pokazujących możliwości zastosowania tworzonych kompozytów do ilościowej detekcji wybranych analitów. Należy podkreślić bardzo trafny dobór oznaczanych reagentów uwzględniający charakter elektrokatalityczny metalu wbudowanego w strukturę kompozytu. Układ zawierający nanocząstki platyny stosowany był do oznaczania glukozy. Zarówno sensor jak i procedura oznaczania zostały bardzo wnikliwie scharakteryzowane i w kontekście oceny części doktoratu dotyczącego zagadnień analitycznych, tą część uważam za najbardziej wartościową. Kompozyty z udziałem nanocząstek srebra wykorzystano do oznaczania nadtlenu wodoru. Struktury z udziałem palladu wykazują natomiast właściwości elektrokatalityczne w stosunku do procesów utleniania metanolu oraz hydrazyny. Autorka zaproponowała rzetelną procedurę oznaczania tego drugiego reagenta. Kompozyty z udziałem nanocząstek rodu zostały natomiast wykorzystane do ilościowej detekcji nadtlenu wodoru. W moim odczuciu wyniki badań dotyczące analitycznych aspektów wykorzystania tworzonych układów wnoszą znaczący wkład w prace nad elektroanalitycznymi zastosowaniami materiałów ligninowych. Zaproponowane procedury oznaczeń są rzetelnie i wnikliwie opisane. Uzyskane wyniki porównano z rezultatami prac publikowanych do tej pory w literaturze dla badanych analitów, przy zastosowaniu czujników zbudowanych z innych układów nanostrukturalnych. Procedury opracowane przez Doktorantkę niejednokrotnie dają lepsze parametry oznaczeń. Należy też podkreślić, że prace analityczne były poprzedzone dogłębną charakterystyką otrzymanych kompozytów za pomocą wielu komplementarnych technik.

Obowiązkiem każdego recenzenta w przewodzie doktorskim jest rzetelna i wnikliwa ocena pracy, dostrzeżenie zarówno jej pozytywnych aspektów jak i problemów wymagających wyjaśnienia czy dodatkowej dyskusji. Dokonując merytorycznej oceny pracy Pani Patrycji Weroniki Płócienniczak nie miałem żadnych kłopotów w dostrzeżeniu i podkreśleniu jej znaczącej wartości naukowej o czym dałem wyraz w przedstawionej powyżej części recenzji. Dostrzegłem też kilka aspektów, o których piszę poniżej, wymagających dyskusji i dodatkowych wyjaśnień.

W pracy brakuje mi przede wszystkim głębszych badań pozwalających ustalić mechanizm redukcji jonów metali prowadzący do powstania nanocząstek metalu na powierzchni ligniny. Autorka proponuje dwie drogi takich procesów. W przypadku platyny i srebra postulowana jest bezpośrednia redukcja jonów metali na powierzchni ligniny za

pośrednictwem ugrupowań o charakterze redukującym. W pracy przedstawione są przekonujące wyniki badań potwierdzających taki proces, aczkolwiek postulowanie, że ugrupowanie gwajakolowe odpowiedzialne jest za ten proces, z założenia dość rozsądne, wymaga dowodów eksperymentalnych. Osadzanie cząstek palladu i rodu przebiega natomiast w warunkach elektrochemicznej redukcji. Nie mam problemu z zaakceptowaniem tego mechanizmu w przypadku tworzenia nanocząstek palladu. Chętnie bym jednak zobaczył w pracy dyfraktogramy rentgenowskie kompozytu z zaadsorbowanymi jonami Pd(II) oraz układu powstałego po elektrochemicznej redukcji tych jonów. Koordynacja jonów palladu powinna być również obserwowana w składowych widm XPS w zakresie energii wiązania tlenu. Wyjaśnienie procesu tworzenia nanocząstek rodu jest natomiast, w moim odczuciu, mało przekonujące. Niewielki pik redukcji przy potencjale około 0V, przypisywany przez Autorkę, procesowi redukcji jonów rodu odpowiada bardzo niskim ilościom fazy metalicznej osadzonej na powierzchni ligniny. Biorąc pod uwagę ilość wymienianych elektronów i przybliżony ładunek odpowiadający temu sygnałowi prądowemu szacuję, że ilość fazy metalicznej osadzona na powierzchni ligniny jest o rząd wielkości mniejsza, niż w przypadku procesu osadzania palladu, nie wspominając o srebrze, którego ilość znajdująca się w kompozycie jest jeszcze większa. Badania przeprowadzone z użyciem mikroskopu AFM pokazują natomiast, że rozmiary tworzonych nanocząstek rodu są porównywalne do rozmiarów nanocząstek palladu. Poza tym, Autorka wskazuje na możliwość nieodwracalnego utleniania rodu blokującego na jego powierzchni centra aktywne. Moim zdaniem, tym niewielkim ilościom fazy metalicznej zmodyfikowanej dodatkowo zaadsorbowanymi jonami hydroksylowymi, trudno jest przypisać obserwowane bardzo wyraźne efekty katalityczne, na przykład adsorpcji wodoru (Rysunek 78) czy redukcji wody utlenionej (Rysunek 80). Pisząc tą uwagę nie jestem przekonany, że mam rację, bo katalityczne procesy powierzchniowe zależą w dużej mierze od stopnia rozwinięcia powierzchni, a nie od masy materiału katalitycznego, co może tłumaczyć wyniki przeprowadzonych badań w przypadku kompozytu z udziałem nanocząstek rodu. Wydaje mi się jednak, że zagadnienia te powinny zostać dokładniej przedyskutowane w rozprawie.

Wydaje mi się również, że wnioski wynikające z porównania efektów katalitycznych materiałów zawierających nanocząstki metali w odniesieniu do procesów z udziałem nadtlenu wodoru (Rysunek 89), przedstawione w rozdziale dyskusyjnym są mylące. Obserwowane różnice wynikają prawdopodobnie z ilości fazy stałej osadzonej w materiale kompozytowym, a nie z aktywności katalitycznej kompozytu, którego miarą jest energia aktywacji procesu

elektrodowego. Moim zdaniem taki eksperyment powinien być przeprowadzony dla układów zawierających tę samą ilość fazy metalicznej.

Oczekiwałbym również pełniejszego uzasadnienia wyboru lignosulfonianu jako składnika tworzonych kompozytów. Nanorurki węglowe zapewniają nanostrukturalny charakter aktywnego elektrochemicznie kompozytu. Użycie dużych struktur ligninowych ten nanostrukturalny efekt znacznie ogranicza. W części literaturowej Autorka krótko opisała nanocząstkowe materiały ligninowe. Wydaje się, że ich użycie w tworzeniu kompozytów mogłoby zapewnić nanostrukturalną budowę tworzonych i badanych elektrochemicznych sensorów. Ta uwaga nie ma charakteru krytycznego, a jedynie stanowi sugestię dla przyszłych prac.

Brakuje mi w pracy badań metodami mikroskopii elektronowej na różnych etapach tworzenia kompozytów. Wizualizacja morfologii tworzonych materiałów jest zawsze niezwykle użyteczna w badaniach materiałowych. Badania te pozwoliłyby również oszacować stopień pokrycia materiału ligninowego nanocząstkami metali. Wyniki badań z użyciem mikroskopu AFM pokazują, że tworzą one aglomeraty o strukturze jednowymiarowej i nierównomiernym rozmieszczeniu w materiale kompozytowym. Z tego względu mapa rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków, szczególnie metalicznych, w kompozycie pozwoliłaby na pełniejszą interpretację uzyskanych wyników badań. W ogóle, planując prace badawcze, większa uwaga powinna być zwrócona na kontrolę rozmiarów i dystrybucji nanocząstek w materiale kompozytowym. Być może badania procesów osadzania fazy metalicznej w roztworach o różnych stężeniach jonów, czy też zmiana czasu osadzania nanocząstek metalu pozwoliłyby na pełniejszą kontrolę morfologii metalicznego komponenta kompozytu.

Chciałbym zwrócić uwagę, że wyniki badań uzyskane dla elektrody pokrytej kompozytem GC/MWCNT/LS/AgNP wymagają dodatkowej dyskusji. W podpisie do Rysunku 45 Autorka nie podaje składu elektrolitu, w którym przeprowadzono badania elektrochemiczne. Dalsze badania sugerują, że był to bufor fosforanowy. Potencjał utleniania nanocząstek srebra wyznaczony z woltamperogramów przedstawionych na Rysunku 45A jest jednak znacznie mniej ujemny niż potencjał utleniania srebra obliczony na podstawie krzywej woltamperometrycznej przedstawionej na Rysunku 49B. Czy jest to efekt innego składu elektrolitu? Myślę, że Autorka niedoszacowuje różnicy ładunków i przeszacowuje prądy redukcji w przypadku wyników badań przedstawionych na Rysunku 54. Ładunek procesu utleniania srebra jest dużo większy niż 3 razy (jak podaje Doktorantka) w przypadku materiału

zawierającego lignosulfonian w porównaniu z ładunkiem uzyskanym dla dwuskładnikowego kompozytu nanorurek węglowych i nanocząstek srebra. Maksymalny prąd redukcji nadtlenku wodoru w obydwu przypadkach jest natomiast niemalże identyczny, jeżeli dokonamy korekcji prądu tła. Bardzo istotny jest natomiast wpływ składu kompozytu na potencjał redukcji analitu (Rysunek 54B). Sugeruję również, by Doktorantka zastanowiła się nad możliwościami zastosowania elektrody zawierającej nanocząstki srebra do oznaczania anionów nieorganicznych czy związków organicznych zawierających siarkę i selen, a więc takich analitów, które mogą się adsorbować na powierzchni srebra do ilościowej detekcji śladowych ilości tych związków. Każda taka nanocząstka może stanowić nanoelektrodę pozwalającą na oznaczanie tych związków na bardzo niskim poziomie stężeń.

Zastanowiłbym się również nad wyborem układu do oznaczania hydrazyny. Wyniki badań przedstawione na Rysunku 68 pokazują, że sygnał utleniania ugrupowań chinonowych wzmacniany mediacyjną wymianą ładunku z udziałem cząsteczek hydrazyny może być z powodzeniem wykorzystany do detekcji hydrazyny bez konieczności modyfikacji kompozytu nanocząstkami palladu. Symetryczny i powierzchniowy charakter tego piksu powinien zapewniać dobrą czułość, selektywność i wysoką precyzję oznaczania hydrazyny.

Czytając pracę Pani Patrycji Weroniki Płócienniczak można znaleźć pewne niedociągnięcia językowe i nieścisłe określenia, jak na przykład „redukcja platyny”, „nanostruktury zredukowanej metalicznej platyny” (strona 105), „przeanalizowanie charakteru struktur palladu” (strona 139) czy „oddziaływanie między nanocząstkami palladu obecnymi w próbkach a O<sub>2</sub>” (strona 136). W tym ostatnim przypadku chodzi chyba o oddziaływanie z tlenem grup funkcyjnych ligniny? Rodnikowy kation N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>2+</sup> nie jest „czynnikiem redukującym w procesie katodowym” jak pisze Autorka na stronie 145, a ulega po prostu dalszemu utlenieniu do cząsteczki azotu. Równanie (16) na tej samej stronie jest niepotrzebne. Opisywany proces ilustruje, bowiem reakcja przedstawiona równaniem (15). Na stronie 148 Autorka wspomina natomiast o metodzie wirującej elektrody dyskowej, która w jej badaniach, przedstawionych w rozprawie, nie była stosowana. Te drobne pomyłki nie stanowią z reguły błędów merytorycznych, nie wpływają na opis i analizę wyników badań oraz na zrozumienie tekstu. Kilka rysunków, szczególnie w części literaturowej, nie ma swego odpowiednika w tekście. Podpis do Rysunku 47 jest błędny. Czasami, w odniesieniu do pomiarów chronoamperometrycznych, Autorka stosuje określenie „prąd szczytowy” (na przykład Rysunek 72). Myślę, że w tym przypadku, bardziej poprawne jest określenie „prąd stacjonarny”.

Podsumowując, pomimo moich kilku uwag, które mają raczej charakter polemiczny niż krytyczny, bardzo wysoko oceniam merytoryczną wartość prezentowanych wyników badań i ich interpretację. Wyniki pracy przedstawione w rozprawie ukazały się w formie publikacji naukowych w trzech renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej, a czwarta praca znajduje się w recenzji. Nie opieram swojej oceny na analizie wskaźników bibliometrycznych publikacji będących wynikiem rozprawy doktorskiej, uważam jednakże, że dobry dorobek zasługuje na podkreślenie i pozytywną ocenę. Chciałbym nadmienić, że recenzowana rozprawa pokazuje, że Doktorantka potrafi zaprojektować układy, których badania wnoszą znaczący wkład, szczególnie w projektowanie sensorów z udziałem ligniny i nanocząstek metalicznych. Co prawda, wkradło się nieco rutyny w te prace, bo każdy materiał jest charakteryzowany w bardzo podobny sposób, ale praca jest ciekawie napisana i ten pewien schematyzm w badaniach można Autorce wybaczyć.

Stwierdzam, zatem, że praca doktorska Pani mgr inż. Patrycji Weroniki Płócienniczak zatytułowana „*Elektroaktywne materiały przewodzące na bazie nanocząstek metali szlachetnych stabilizowanych lignosulfonianianami*” spełnia ustawowe wymagania określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. 2003 nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Patrycji Weroniki Płócienniczak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

