

Warszawa 2023.11.02

Prof. Dr hab. inż. Władysław Wieczorek

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

Ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

**Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgra Bartosza Pawła Czerwienca zatytułowanej
„Elektrochemiczne, mikroskopowe i spektroskopowe badania właściwości wielowarstw
polielektrolitowych osadzanych na powierzchni złota i grafitu”**

Praca doktorska Pana mgra Bartosza Czerwienca dotyczy otrzymywania i badania właściwości fizykochemicznych mono i wielowarstw polielektrolitów nanoszonych metodą warstwa po warstwie na powierzchni złota lub wysoce uporządkowanego grafitu pirolitycznego (HOPG). Praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego a promotorem pracy jest Pan Profesor Marek Szklarczyk.

Recenzowana praca mieści się w dziedzinie badań podstawowych z zakresu elektrochemii i chemii materiałów. Celami pracy nakreślonymi we wstępie przez autora są:

- zbadanie różnic w oddziaływaniach polielektrolit-złoto i polielektrolit-HOPG
- zbadania związku pomiędzy grubością osadzanych warstw i ich adhezją do podłoża w funkcji rodzaju stosowanego podłoża, rodzaju osadzanego polielektrolitu i kolejności osadzanie warstw polielektrolitów w przypadku układów wielowarstwowych

-zbadanie przepuszczalności osadzanych warstw dla niewielkich naładowanych molekuł w zależności od budowy, ilości warstw i kolejności ich osadzania.

Jako polielektrolity doktorant stosuje poli (etylenoiminę) – słaby elektrolit polikationowy i poli(p-styreno sulfonian sodowy) – całkowicie zdysocjowany (silny) elektrolit polianionowy.

Oceniana praca ma klasyczny układ zawierający część literaturową, opis stosowanych procedur i metodyk doświadczalnych i prezentację wyników prac własnych połączoną z dyskusją.

W części poświęconej omówieniu literatury naukowej związanej z tematyką rozprawy doktorant przedstawia najpierw charakterystykę polielektrolitów w połączeniu z historią ich badań. Następnie omawia modele stosowane w opisie roztworów polielektrolitów. Opisuje modele tworzenia się kompleksów polikwas – polizasada w roztworach wodnych. Obszerny fragment części literaturowej rozprawy stanowi omówienie mechanizmów osadzania polielektrolitów na różnego rodzaju podłożach. Doktorant przedstawia wpływ rodzaju podłoża ze szczególnym uwzględnieniem ładunku powierzchniowego i jego relacji do ładunku polielektrolitu (ładunki jedno lub różnoimienne) na tworzenie się mono i wielowarstw osadzonych polielektrolitów, ich adhezję (adsorpcję) do podłoża i właściwości fizykochemiczne warstw polielektrolitowych. Część literaturową rozprawy kończą rozdziały poświęcone właściwościom elektrochemicznym osadzanych warstw i szersze omówienie obu polielektrolitów stosowanych następnie w pracach doświadczalnych.

W kolejnej części pracy doktorant przeprowadza charakterystykę stosowanych metod doświadczalnych. Są one kompilacją badań elektrochemicznych, takich jak woltamperometria cykliczna z badaniami struktury powierzchni metodami mikroskopii sił atomowych AFM i spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Istotnym elementem części eksperymentalnej rozprawy jest szczegółowe przedstawienie przez doktoranta metody nanoszeni mono i wielowarstw polielektrolitów począwszy od

przygotowania podłoża, poprzez syntezę roztworów elektrolitów a skończywszy na metodyce osadzania warstw. Wykorzystanie bogatej gamy metodyk badawczych i umiejętne łączenie informacji uzyskanej komplementarnymi metodami moim zdaniem dobrze świadczy o umiejętnościach eksperymentalnych doktoranta- (planowanie i przebieg doświadczeń) jak i wiedzy o stosowanych metodach eksperymentalnych.

Cześć omawiająca wyniki prac doświadczalnych doktoranta i ich wnikliwą dyskusję zaczyna się od opisu badania morfologii i grubości zarówno monowarstw jak i wielowarstw polielektrolitów osadzanych na obu badanych podłożach. Wykonane zostały pomiary w funkcji rodzaju stosowanego podłoża i kolejności osadzania warstw polielektrolitu. W kolejnych podrozdziałach doktorant opisuje właściwości elektrochemiczne badanych układów zaczynając od monowarstw a potem wielowarstw. W pierwszym etapie wykonywane są pomiary metodą woltamperometrii cyklicznej i porównanie jak krzywe dla poszczególnych układów zmieniają się w przypadku wielowarstw i kolejności osadzania poszczególnych polielektrolitów w porównaniu do monowarstw. Następnie doktorant bada współczynniki dyfuzji anionów. $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$ i $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ w wielowarstwach. Podsumowaniem części doświadczalnej są badania morfologii powierzchni osadzonej mono i wielowarstw metodami AFM i XPS. Doktorant prowadzi też badania adhezji i wytrzymałości mechanicznej osadzanych warstw polielektrolitów.

Praca napisana jest w sposób bardzo przejrzysty ułatwiający jej śledzenie czytelnikowi. Kolejne prace badawcze wynikają z wcześniej przeprowadzonych eksperymentów. Brak jest istotnych błędów edycyjnych. Praca stanowi starannie opracowany, przemyślany i solidnie zrealizowany zestaw eksperymentów pozwalający na określenie morfologii, grubości, przypuszczalności cząstek elektroaktywnych, siły adhezji do podłoża w funkcji rodzaju stosowanego podłoża oraz rodzaju i kolejności osadzanych warstw polielektrolitów. Najważniejsze dokonania autor podsumował na stronach 152-153 pracy i

recenzent zgadzając się z tym zestawianiem nie będzie go powtarzał w recenzji. Raczej chciałbym uzyskać odpowiedź doktoranta na nurtując mnie pytania i zasugerować zakres eksperymentów, które mogłyby w przyszłości pozwolić na jeszcze dogłębsze zrozumienia procesów zachodzących w badanych wielowarstwach. Jako pracownika Politechniki interesują mnie praktyczne zastosowania prowadzonych badań. Dlatego chciałbym się dowiedzieć, dlaczego dobrano ten a nie inny zestaw polielektrolitów? Czy doktorant lub promotor przewidywali lub przewidują ich zastosowania praktyczne i jeśli tak to jakie? Wybrane układy a w szczególności roztwory wodne mimo pozornej prostoty są bardzo skomplikowane. Czy wiadomo, ile wody zawarte jest w już osadzonych wielowarstwach? Czy znany lub badany był wpływ zawartości wody na badane właściwości wielowarstw? Na ile transport anionów żelazi (żelazo) cjankowych przebiega poprzez fazę stałą a na ile w fazie ciekłej zawartej w polielektrolicie? Woda i polielektrolity konkurują również w ewentualnym kompleksowaniu kationów obecnych w układzie. Czy to zjawisko było badane? Czy nie warto zastosować w badaniach spektroskopii w podczerwieni lub i spektroskopii Ramana co pozwoliłoby na zbadania oddziaływań jon-jon i jon matryca w przypadku zastosowania techniki SERS również matryca podłoże? Czy nie warto w kolejnym etapie badań zastosować zamiast roztworów wodnych polarnych rozpuszczalników organicznych które nie będą konkurowały z polielektrolitami w kompleksowaniu kationów, nie będą tworzyć wiązań wodorowych a tylko zapewnią transport cząstek elektroaktywnych. Można łatwo zaprogramować badania w funkcji ilości rozpuszczalnika pozostającego w warstwach i uzyskać wtedy obraz zależny od samych warstwa z minimalnym wpływem rozpuszczalnika. Zresztą same warstwy też przewodzą na poziomie 10^{-8} S/cm dla PEI i 10^{-5} S/cm dla PSS w temperaturze pokojowej. Moim zdaniem warto przeprowadzić takie badania, żeby pozbyć się wpływu rozpuszczalnika i zbadać tylko właściwości czystych warstw. Są to jednak tylko moje uwagi, z którymi doktorant i promotor nie muszą się zgodzić. Będę wdzięczny jednak za

odniesienie się do nich w czasie publicznej obrony. Chciałbym w tym miejscu raz jeszcze podkreślić, iż mimo tych polemicznych uwag wysoko oceniam przedstawioną mi do recenzji rozprawę doktorską.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pana mgra Bartosza Czerwieńca spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2021 r. poz. 478). w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne w odniesieniu do wniosków o stopień naukowy doktora i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego w tym do publicznej obrony pracy.

W. Wiewel