

Kraków, dn. 18.09.2024 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sylwii Malinowskiej
pt. „*Synteza i właściwości cienkowarstwowych układów kompozytowych
zespалanych polimerami*”**

Recenzowana praca doktorska została wykonana w Pracowni Teorii i Zastosowań Elektrood na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pod kierunkiem prof. dra hab. Mikołaja Dontena i dr Marianny Gniadek jako promotora pomocniczego. Zespół, w którym Doktorantka realizowała badania naukowe i przygotowała dysertację to doskonale rozpoznawalna i ceniona grupa badawcza, prowadzona przez prof. M. Dontena, wybitnego elektrochemika, badacza procesów elektrodowych, twórcy wielu przełomowych konstrukcji makro- i mikroczujników, znawcy i popularyzatora instrumentalnych metod elektroanalitycznych. Rzetelne, merytoryczne wsparcie zespołu jakie niewątpliwie uzyskała Doktorantka, przełożyło się na przełomową jakość osiągniętych rezultatów i uznanie międzynarodowego środowiska naukowego, czego dowodem są artykuły opublikowane w specjalistycznych czasopismach z bazy JCR. Lista osobistych podziękowań, zamieszczona na wstępie pracy świadczy o skromności, pracowitości oraz wysokiej kulturze osobistej Doktorantki.

Jako główny cel rozprawy mgr Sylwia Malinowska zgłasza opracowanie nowej klasy oryginalnych cienkowarstwowych, nanostrukturalnych kompozytów zespалanych typowymi polimerami, jak polipiról czy polianilina, wytwarzanych nowatorską metodą wykorzystującą zjawiska zachodzące na granicy dwóch wzajemnie niemieszających się cieczy. Badania pilotażowe i wstępne założenia, co do możliwości efektywnego nanoszenia cienkich warstw kompozytów na podłoża stałe, o różnym przewodnictwie elektrycznym Doktorantka poczyniła już na etapie realizacji pracy magisterskiej. Nie mniej rozmach, zapał i warsztat z jakim przystąpiła do badań, znacząco wykracza poza zakres typowych prac doktorskich z jakimi spotkałem się dotychczas jako recenzent. Proponowane, innowacyjne metody syntezy polegały m.in. na stosowaniu układów o bardzo silnie rozwiniętych granicach faz, np. w efekcie rozpraszania faz(-y) ultradźwiękami, czy też adaptacji nowatorskiej, bezprądowej, cienkowarstwowej metody syntezy do wytwarzania innych materiałów niż metaliczno-polimerowe, jak np. kompozyty typu polimer-nanocząstki nieorganiczne (Al_2O_3 , Fe@C) i kompozyty trójskładnikowe. Kluczową rolę w ocenie właściwości i funkcjonalności wytworzonych materiałów odegrały skrupulatnie przeprowadzone badania ich morfologii, struktury, składu chemicznego, właściwości elektrycznych i katalitycznych. Co ważne, każda z proponowanych metod syntezy miała w założeniu spełniać reguły *zielonej, zrównoważonej chemii*.

Praca poza wysokimi walorami o charakterze badań podstawowych ma także duży potencjał aplikacyjny dlatego doceniam fakt, że wszystkie proponowane nowe metody syntezy zostały rzetelnie udokumentowane i skomentowane. Uważam, że podjęta tematyka badawcza doskonale wpisuje się w aktualne, a także przyszłościowe kierunki rozwoju współczesnej technologii chemicznej i inżynierii materiałowej. Spodziewam się wielu naśladowców i kontynuatorów badań zainicjowanych przez Doktorantkę, które mogą przynieść wymierne korzyści naukowe i gospodarcze.

Dysertacja mgr Sylwii Malinowskiej została przedstawiona w formie obszernej, napisanej w tradycyjnym układzie monografii liczącej 273 strony, przy czym część literaturowa obejmuje 70 stron, a część eksperymentalna 200 stron, wraz ze spisem odczynników i stosowanej aparatury, bibliografią oraz streszczeniem pracy w języku angielskim. Załączona bibliografia obejmuje 209 pozycji i uwzględnienia zarówno najnowsze doniesienia jak i prace nieco starsze. Korzystanie z literatury ułatwia pełny opis poszczególnych pozycji z podaniem tytułu artykułu. Z satysfakcją stwierdzam, że Doktorantka dokonała trafnego wyboru, a dyskusja podjęta w części literaturowej dysertacji potwierdza wysokie umiejętności krytycznej analizy ogólnie dostępnej wiedzy. Materiał przedstawiony w części literaturowej, na którą składają się cztery rozdziały, oznaczone indeksami B, C, D i E obejmuje zarówno informacje ogólne na temat materiałów kompozytowych i ich właściwości, jak i szczegółowe na temat chemicznych (bezprądowych) i elektrochemicznych (prądowych) metod syntezy kompozytów zespalanych polimerami oraz specyficznych zjawisk zachodzących na międzyfazowej granicy dwóch niemieszających się roztworów elektrolitów (*Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions* -ITIES). Zebrane informacje są ściśle związane z tematyką prowadzonych badań i stanowią swoiste kompendium wiedzy dla czytelnika, co dowodzi zarówno spełnienia wymagań Ustawy w zakresie umiejętności rozeznania literatury, jak i opanowania odpowiedniego zakresu wiedzy w reprezentowanej dyscyplinie. Żałuję, że w pracy zabrakło krótkiego opisu sylwetki Doktorantki z wyszczególnieniem np. wystąpień konferencyjnych, prowadzonych zajęć dydaktycznych czy podejmowanych inicjatyw organizacyjnych.

Główną część dysertacji stanowi najważniejsza i najbardziej obszerna część eksperymentalna, w której Doktorantka opisała swoje badania i ich rezultaty, na 174 stronach, w 7 rozdziałach (F do L), w której zamieściła 117 rycin i 6 tabel, kluczowych dla potwierdzenia formułowanych hipotez i wyciąganych wniosków. Badania rozpoczęła od syntezy międzyfazowej dwóch kompozytów: polipirol-cząstki złota (PPy-Au) i polipirol-cząstki srebra (PPy-Ag), wspomaganej ultradźwiękami lub z wytworzeniem emulsji w sposób mechaniczny (mieszanie). Doktorantka testowała również dwa rodzaje rozpuszczalników, tj. nitrobenzen i n-oktanol oraz inne niż jony tetrachlorozłocianowe(III) (AuCl_4^-) i jony srebra (Ag^+) utleniacze, jak nadsiarczan sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) i chlorek żelaza(III) (FeCl_3). Otrzymane kompozyty poddano szczegółowym badaniom pod względem ich morfologii, struktury, składu chemicznego i fazowego oraz właściwości elektrochemicznych i elektrokatalitycznych. Konkluzją tych badań był wniosek, że metody syntezy wspomagane ultradźwiękami umożliwiają otrzymywanie homogenicznych i jednorodnych cienkowarstwowych, nanostrukturalnych układów kompozytowych o różnej formie, jak błonki czy mikrokapsułki oraz zróżnicowanych właściwościach fizycznych, chemicznych i elektrochemicznych. Zagadnieniom wpływu oddziaływania rodników hydroksylowych na nanocząstki Au i Ag oraz morfologię i właściwości scalającej je cienkiej warstwy polimeru PPy Doktorantka poświęciła rozdział „I”.

Prace badawcze obejmowały m.in. porównanie morfologii, struktury oraz właściwości elektrochemicznych cienkowarstwowych układów kompozytowych (PPy-Au, PPy-Ag) osadzonych oryginalną, międzyfazową techniką „*dip in*” na przecie grafitowym lub dysku z węgla szklanego (GCE), przed i po wystawieniu ich na działanie wolnych rodników, generowanych w roztworze Fentona. Badania prowadzono w roztworach o różnym stężeniu rodników i w różnym reżimie czasowym. Efekty i kinetykę roztwarzania nanocząstek złota zdeponowanych w warstwie polimeru szacowano i bilansowano wykorzystując technikę ICP-MS. Właściwości elektrokatalityczne kompozytów oceniano na podstawie ich zdolności do katalizowania reakcji utleniania kwasu askorbinowego i etanolu. Ostatecznie, porównanie dynamiki zmian aktywności katalitycznej dla kompozytu PPy-Au i cienkiej warstwy Au naniesionej elektrolitycznie, poddanych działaniu rodników hydroksylowych wskazywało na zdecydowanie lepszą stabilność i wyższą aktywność materiału kompozytowego. Kolejny rozdział pracy „J” Doktorantka poświęciła próbom syntezy materiałów trójskładnikowych z udziałem nanostrukturalnych układów polimerowo-metalicznych. Hipoteza badawcza zakładała możliwość cienkowarstwowej polimeryzacji międzyfazowej poprzez zanurzenie i kondycjonowanie matrycy hydrożelowej, kolejno w roztworze utleniacza i monomeru. W tym przypadku polimeryzacja polegała na jednoczesnym utlenianiu monomeru do polimeru i redukcji kationów utleniacza do formy metalicznej. W założeniu oczekiwano istotnej poprawy właściwości hydrożelu poli(N-izopropylomakryloamidowego) (NIPA), a tym samym funkcjonalizacji otrzymywanych kompozytów z udziałem polianiliny (PANI): NIPA-PANI-Au i NIPA-PANI-Ag oraz polipirolu, NIPA-PPy-Au. Oprócz analizy morfologii i struktury wytworzonych kompozytów zbadano ich właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne, w tym m.in. zmiany objętości (pęcznienie) żelu w zależności od temperatury i siły jonowej roztworu, w którym kondycjonowano kompozyty. Na ich podstawie dowiedziono, że np. kompozyt PANI-Au nie jest wiązany chemicznie z matrycą hydrożelu NIPA. Szczegółowe badania mikroskopowe SEM i TEM dowiodły ponadto, że powstały kompozyt osadza się głównie na powierzchni hydrożelu i w mniejszym stopniu wbudowuje w ścianki jego kanałów. W celu ustalenia optymalnych warunków syntezy, umożliwiających wprowadzenie do matrycy hydrożelu kompozytu z jak największą ilością dostępnych metalicznych centrów aktywnych Doktorantka prowadziła syntezę stosując różne stężenie utleniacza. Ponadto udowodniła, analizując woltamogramy CV dla modelowej reakcji utleniania alkoholu etylowego, bardzo dobre właściwości elektrokatalityczne kompozytu NIPA-PANI-Au i znacznie gorsze dla kompozytu NIPA-PPy-Au z racji szczelnego pokrycia nanocząstek Au warstwą polipirolu. Właściwości kompozytów domieszkowanych nanocząstkami Ag okazały się mniej interesujące i korzystne z punktu widzenia ewentualnych zastosowań na przykład jako materiały elektrodowe. Udałe eksperymenty, które umożliwiły wytwarzanie cienkich warstw materiałów kompozytowych na różnych podłożach stałych zainspirowały Doktorantkę aby metodę bezprądowej syntezy zachodzącej na granicy międzyfazowej wykorzystać do wytworzenia cienkich warstw polipirolu i polianiliny w ich „czystej” formie. Takie podejście było niepowtarzalną okazją do oceny morfologii, struktury i właściwości różnych materiałów polimerowych, ale wytwarzanych tą samą metodą (bezprądową). Wyniki tych badań opisano i skomentowano w rozdziale „K”. W efekcie, Doktorantka opracowała i zoptymalizowała warunki chemicznej syntezy cienkowarstwowych, niedomieszkowanych polimerów przewodzących na powierzchni pręta grafitowego z użyciem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jako utleniacza, co umożliwiło przystąpienie do jeszcze bardziej rozwojowych badań polegających na domieszkowaniu polimerów nanocząstkami nieorganicznymi, oprócz Au i Ag.

W ten sposób domieszkowano polipirol i polianilinę nanocząstkami półprzewodnika (CdS, CdSe), cząstkami magnetycznymi, tj. enkapsulowanymi węglem nanocząstkami żelaza (Fe@C) oraz biernymi (elektro-)chemicznie nanocząstkami tlenku glinu (Al_2O_3) i wielościennymi nanorurkami węglowymi (MWCNTs). Wszystkie ww. materiały kompozytowe opisano i szczegółowo scharakteryzowano w rozdziale „L” wskazując różne potencjalne możliwości ich zastosowania m.in. jako „osłonki” cząsteczek toksycznych (CdS), polimery fluoryzujące w świetle UV (PPy-CdSe), materiały receptorowe czujników transerryiny i celulo plazminy (PPy-Fe@C), separatory w bateriach, adsorbery jonowe (PPy- Al_2O_3), domieszki zwiększające przewodnictwo elektryczne (PPy-MWCNTs).

Rozprawę mgr Sylwii Malinowskiej oceniam bardzo wysoko, gdyż świadczy o wyjątkowej pracowitości, determinacji, wnikliwości badawczej i pasji z jaką Doktorantka przystąpiła do realizacji zainteresowań rozbudzonych już na etapie przygotowania pracy magisterskiej oraz nabytej przez nią umiejętności samodzielnego rozwiązywania napotkanych problemów. Co więcej, podjęte badania i osiągnięte rezultaty, zwieńczone dobrymi artykułami naukowymi mają charakter nowatorski i doskonale wpisują się w nowe strategie syntezy innowacyjnych materiałów kompozytowych. Pozostają pod wrażeniem wykonanej pracy i formy prezentacji, to jedna z lepszych dysertacji jaką miałem zaszczyt recenzować.

Znaczenie podjętej tematyki

Dynamiczny postęp technologiczny we wszystkich dziedzinach życia pociąga za sobą intensywny rozwój nowych technologii produkcji materiałów funkcjonalnych o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizycznych i chemicznych. Wśród nich dominują układy kompozytowe zespalone polimerami. W tym kontekście, realizowaną przez Doktorantkę tematykę badawczą należy uznać za priorytetową, gdyż wytycza nowe kierunki syntezy i nanoszenia cienkowarstwowych kompozytów na różne podłoża stałe. Prace te nie tylko, że przyczyniają się do rozwoju nowych technologii, ale pomagają zrozumieć np. procesy syntezy polimeru na granicy faz dwóch niemieszających się roztworów czy wyjaśnić utratę właściwości katalitycznych pod wpływem wolnych rodników.

Osiągnięcia pracy

Oceniając osiągnięcia naukowe mgr S. Malinowskiej uznaję, iż przedłożona rozprawa doktorska jest rezultatem konsekwentnej realizacji dobrze zaplanowanego zadania badawczego. Za osiągnięcia nowatorskie i mające szczególne znaczenie dla rozwoju podjętej tematyki badawczej uznaję budowę stanowisk i zaproponowanie kilku innowacyjnych metod bezprądowej syntezy cienkowarstwowych kompozytów nanostrukturalnych zespалanych polimerami o pożądanej morfologii i strukturze oraz specyficznych właściwościach fizycznych, chemicznych i elektrochemicznych. Opracowana i ciągle rozwijana oryginalna, międzyfazowa technika „*dip in*” syntezy kompozytów to efektywna i atrakcyjna metoda umożliwiająca znaczną redukcję substratów i generowanych odpadów.

Ocena końcowa

Analizując cel i realizowane zadania nie mam żadnych wątpliwości, że tematyka pracy jest ważna, ciekawa, wielowątkowa i stanowi oryginalne podejście zarówno koncepcyjne jak i metodyczne, a zatem spełnia wymagania tzw. *nowości naukowej*. Na uwagę zasługuje bardzo bogaty, zróżnicowany warsztat badawczy, wykorzystany perfekcyjnie na każdym z etapów pracy.

Dysertacja ma charakter badań podstawowych o dużym potencjale aplikacyjnym. Opracowane nowatorskie stanowiska badawcze do syntezy ITIES, czyli na granicy faz dwóch niemieszających się elektrolitów, rozbudowa prototypowego stanowiska do bezprądowej syntezy cienkowarstwowych kompozytów techniką „*dip in*”, zastosowanie nowoczesnych narzędzi do analizy morfologii, struktury i fizykochemicznych właściwości kompozytów to nowa jakość w technologii chemicznej i inżynierii materiałowej. Z doświadczenia wiem, że takie podejście do zgłębiania problemu jest cechą charakterystyczną prac doktorskich wywodzących się z kręgu warszawskiej szkoły elektrochemii.

Uwagi i komentarze do pracy

Dysertacja doktorska została napisana w języku polskim. Solidnym wsparciem w jej ocenie są zamieszczone schematy, zdjęcia mikroskopowe, widma elektrochemiczne i spektroskopowe oraz różne zależności funkcyjne. Z szacunkiem i uznaniem odbieram komentarze Doktorantki, zwłaszcza te wskazujące napotykaną trudności. Jak w każdej pracy, także w tej pojawiły się drobne błędy edytorskie, głównie literówki, nie znajduję jednak uzasadnienia aby je wyszczególniać.

Z racji nałożonego na mnie obowiązku recenzenta, zgłaszam pod rozważenie kilka uwag i proszę Doktorantkę aby w sposób merytoryczny ustosunkowała się do nich w trakcie publicznej obrony:

- 1) Rysunek 22 ilustrujący schemat transportu nośników ładunku na ITIES jest prawie nieczytelny.
- 2) Strona 74, informacja „*oporność właściwa wody (dejonizowanej) wynosiła 18,2 M/cm, a przewodnictwo 0,056 mS/cm*” wymaga korekty pod względem cytowanych jednostek.
- 3) Strona 90, informacja „*mieszając ze sobą proszek polipirolowy oraz nanocząstki srebra w stosunku masowym 75:25 ... wyniki na poziomie 72% masowych zawartości srebra*” nie może być prawdziwa i wymaga wyjaśnienia.
- 4) Strona 90, komentarz do Rysunku 37 „*krzywe cechowały się typowym dla polipirolu układem sygnałów usytuowanym w zakresie potencjałów od -0,6 V do 0,2 V*” jest co najmniej wątpliwy.
- 5) Czy wartości prądu pików z Rysunku 76 odczytano bez czy po korekcji linii bazowej (tła)?
- 6) Przystępując do syntezy kompozytu, stałe podłoże (pręt grafitowy) zanurzano w fazie wodnej utleniacza lub fazie organicznej monomeru na 5, 15 a nawet 45 minut, jak wytłumaczyć wpływ czasu pierwszego zanurzenia podłoża na jakość i grubość tworzącej się na nim warstwy kompozytu?
- 7) Korekty językowej wymagają stwierdzenia jak np. „*do formy metalicznej (czasem mniej utlenionej)*”; „*zdolność emisji światła widzialnego w zakresie UV*”; „*wykorzystanie elektronu do akwizycji sygnału*”; „*wydajność detektora zawierającego nanokompozyt*”; „*fotchemiczne rozdzielanie wody*”; „*fotoelektrochemicznym rozszczepianiu wody*”; „*jonowi SO_4^{2-} nie udało się przeniknąć*”; „*pręta grafitowego*”; „*na niczym niepokrytej elektrodzie*”.

Reasumując, stwierdzam że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska prezentuje bardzo rzetelny, szczegółowy opis przeprowadzonych prac badawczych o wysokim poziomie naukowym i realnych perspektywach jej kontynuacji i aplikacji. Badania wykonano z wyjątkowym rozmachem i starannością. Stawione hipotezy, podjęta dyskusja wyników, przeprowadzona w oparciu o aktualne źródła literaturowe jednoznacznie dowodzą dojrzałości naukowej Doktorantki. Sygnalizowane drobne błędy i uwagi w żaden sposób nie rzutują na moją bardzo wysoką ocenę pracy.

Wniosek końcowy

W mojej ocenie przedłożona rozprawa doktorska zawiera istotne elementy nowości naukowej, potwierdza także szeroką interdyscyplinarną wiedzę Doktorantki w reprezentowanej dyscyplinie, a stawiane wnioski końcowe jednoznacznie dowodzą, że wszystkie zakładane cele badawcze zostały zrealizowane. Dlatego z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa mgr Sylwii Malinowskiej pt. „*Synteza i właściwości cienkowarstwowych układów kompozytowych zespalanych polimerami*” **spełnia wszystkie wymagania odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pani mgr Sylwii Malinowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Jednocześnie proszę o rozważenie mojej propozycji **wyróżnienia rozprawy**, co uzasadniam aktualnością i kapitalnym znaczeniem podjętej tematyki dla rozwoju reprezentowanej dyscypliny, interdyscyplinarnym i wielokierunkowym charakterem prowadzonych badań, **wysokim poziomem merytorycznym** uzyskanych wyników oraz ich dużym **potencjałem aplikacyjnym**. Bogaty i rzetelnie zinterpretowany materiał doświadczalny jest efektem projektu i budowy prototypowego stanowiska badawczego. W mojej ocenie wszystkie podjęte działania mają **wybitnie nowatorski charakter** i doskonale wpisują się w **nowe strategie rozwoju** technologii chemicznej i inżynierii materiałowej, spełniają także kryteria zielonej, zrównoważonej chemii. Doktorantka jest współautorem trzech artykułów naukowych opublikowanych w specjalistycznych, prestiżowych czasopismach indeksowanych w bazie *Journal Citation Reports* (JCR).



Kraków, dn. 18.09.2024 r.

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Sylwii Malinowskiej
pt. „*Synteza i właściwości cienkowarstwowych układów kompozytowych
zespалanych polimerami*”**

Biorąc pod uwagę kapitalne znaczenie podjętej tematyki dla rozwoju reprezentowanej dyscypliny, interdyscyplinarny charakter przedsięwziętych badań, aktualność, oryginalność i wysoki poziom merytoryczny uzyskanych wyników, które są efektem projektu i budowy prototypowego stanowiska badawczego oraz ich duży potencjał aplikacyjny, przedkładam do rozważenia Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Sylwii Malinowskiej. W mojej ocenie wszystkie podjęte działania mają wybitnie nowatorski charakter i doskonale wpisują się w nowe strategie rozwoju technologii chemicznej i inżynierii materiałowej, spełniają także kryteria zielonej, zrównoważonej chemii. Doktorantka jest współautorem trzech artykułów naukowych opublikowanych w specjalistycznych, prestiżowych czasopismach indeksowanych w bazie *Journal Citation Reports* (JCR).

z poważaniem

