



Prof. Adam Proń
POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
Tel.: +48-222345584
e-mail: adam.pron@pw.edu.pl



Warszawa 03.10.2024

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

Uwagi ogólne

Rozprawa doktorska p. Sylwii Malinowskiej jest pracą z pogranicza elektrochemii oraz chemii i inżynierii polimerów. Autorka przedstawiła w niej wyniki systematycznych badań polimerów przewodzących (polipirolu i polianiliny), otrzymanych w wyniku polimeryzacji utleniającej na granicy faz dwu niemieszających się cieczy. Procedurę tę zastosowała nie tylko do preparatyki polimerów o różnorodnej morfologii, ale również do wytwarzania ich dwuskładnikowych kompozytów z nanocząstkami metali oraz z nanokryształami półprzewodników siarczkowych, a także nanorurkami węglowymi, a nawet kompozytów trójskładnikowych składających się dwóch polimerów (polianilina i poli(izopropylakryloamid) i nanocząstek metali (złota lub srebra). Tak duża liczba obiektów badań stanowi zarówno atut pracy jak i pewną jej słabość. Atut, gdyż zawiera ona znaczącą liczbę elementów nowości naukowej, wadę – bowiem charakterystyka niektórych kompozytów jest dosyć powierzchowna i w skrajnych przypadkach ogranicza się do mikroskopowych badań morfologii i zarejestrowania voltamogramów cyklicznych. Atutem pracy jest także jej klasyczna forma pełnej monografii, a nie zbioru publikacji z komentarzem. Inną pozytywną cechą ocenianej rozprawy doktorskiej jest systematyczność podjętych badań. Praca zawiera jednak pewną liczbę błędów redakcyjnych oraz, sporadycznie, niefrasobliwą interpretację wyników. Nie będę tutaj wymieniał szczegółowych uwag do tekstu rozprawy, mogłoby to bowiem utrudnić percepcję recenzji. Uwagi te zamieściłem w osobnym liście do Doktorantki, tę ostatnią prosząc o ustosunkowanie się do nich w trakcie obrony pracy.

Chciałbym jeszcze zwrócić uwagę na język doktoratu. Tekst pracy, podczas jej lektury, zbyt często drażni moje stare oko licznymi błędami językowymi (w tym semantycznymi) oraz

osobliwą stylistyką w niektórych fragmentach. Trudno wymagać od Doktorantki, aby opisy doświadczeń w jej pracy doktorskiej dorównywały urodą opisowi kwitnącego sadu z IV tomu słynnego cyklu powieściowego „*W poszukiwaniu straconego czasu*” autorstwa Marcela Prousta – największego, w moim przekonaniu, stylisty wśród najznamienitszych pisarzy francuskich, ale wydaje mi się, że bardziej intensywna współpraca z opiekunką i promotorem pracy pozwoliłaby na znaczące polepszenie jej warstwy językowej. Proustowski opis kwitnącego sadu również dołączyłem do listu do Doktorantki, mając nadzieję, że jego piękno i powab zachwycą tych członków Komisji Doktorskiej, którzy znają język francuski.

Opinia o części literaturowej pracy

Część literaturowa jest bardzo obszerna (64 strony), co stanowi prawie 1/4 całości tekstu. W jej pierwszej części Autorka wprowadza encyklopedyczne definicje dotyczące materiałów i kompozytów, co prawda nie zawsze w pełni oddające ich właściwości. W sumie pozytywnie oceniam jednak tę część przeglądu literaturowego, zakończoną sympatycznym stwierdzeniem, iż badanie kompozytów polimerów przewodzących z nanocząstkami metali jest „*zajęciem bardzo pożytecznym i interesującym*”.

W następnych podrozdziałach przeglądu literaturowego Autorka dosyć szczegółowo omawia chemiczne (bezprądowe) metody otrzymywania polipirołu i polianiliny, włączając te, pozwalające na otrzymanie w jednym etapie kompozytów polimerów przewodzących z nanocząstkami metali. Omawia również kompozyty z nanokryształami siarczków metali, kompozyty z tlenkiem glinu, a także kompozyty z nanorurkami węglowymi, czyli te rodzaje materiałów, które są przedmiotem jej badań opisanych w pracy doktorskiej. Podaje też przykłady ich zastosowań technologicznych. Pewną słabością tego przeglądu jest przedstawianie szczegółowych przykładów syntez i/lub zastosowań poprzez omawianie treści wybranych publikacji w konwencji „artykuł po artykule”, bez podjęcia jakiegokolwiek próby usystematyzowania przedstawionych danych oraz wyciągnięcia uogólniających wniosków. Również tę część przeglądu literaturowego oceniam pozytywnie, bo biorąc pod uwagę mnogość bronionych współcześnie doktoratów zaspokojenie takich oczekiwań recenzenta byłoby wymaganiem nadmiernym.

Opinia o części eksperymentalnej pracy i dyskusji wyników

Część eksperymentalna jest napisana klarownie i z małymi wyjątkami przyzwoicie zredagowana. Mam szereg uwag polemicznych dotyczących wyników analizy elementarnej oraz wyników pomiarów przewodności właściwej (konduktancji) zamieszczonych w podrozdziale H2. W rozdziale H3 razi mnie trochę nieprofesjonalny opis zamieszczonych

dyfraktogramów, z kolei interpretacja widm Ramana przedstawiona w rozdziale H4 wymaga dyskusji. Szczegółowe uwagi i pytania dotyczące zagadnień poruszonych w tych podrozdziałach przedstawiłem w liście do Doktorantki.

Ciekawy jest rozdział I, chociaż opis oddziaływań wolnych rodników generowanych w reakcji Fentona ze złotem i srebrem jest nazbyt fenomenologiczny. Brakuje mi również rozważań dotyczących reakcji tych rodników z polipirolem. Rozdział J poświęcony jest opisowi trójskładnikowych kompozytów polimerów przewodzących (polianiliny lub polipirołu) z polimerem termoczułym (poli(N-izopropylakryloamidem)) i nanocząstkami metali. Słabością tego niewątpliwie interesującego fragmentu doktoratu jest ograniczenie charakterystyki otrzymanych hydrożeli do badań ich pęcznienia, morfologii metodami mikroskopowymi oraz woltametria cyklicznej. Zaskakujący jest brak wyznaczenia składu otrzymanych hydrożeli kompozytowych.

W rozdziale K Autorka opisuje otrzymywanie cienkich warstw polipirołu i polianiliny metodami chemicznymi. Z punktu widzenia zastosowań elektrochemicznych tych związków opracowanie metod preparatywnych prowadzących do jednorodnych warstw jest ważne i ten aspekt badań uważam za ciekawy. Nie ma w nich jednak elementów nowości naukowej, gdy pod uwagę wziąć stosowane odczynniki i wybrane reakcje polimeryzacji, bowiem p. Sylwia Malinowska ograniczyła się do tych, które były powszechnie badane ponad 40 lat temu przez licznych naukowców, w tym stosunkowo młodego jeszcze wtedy recenzenta tej rozprawy.

Zbyt „heterogeniczny” w swojej naturze jest ostatni rozdział rozprawy (Rozdział L), w którym Autorka na dwudziestu kilku zaledwie stronach opisuje kompozyty polimerów przewodzących (polipirołu i polianiliny) nie tylko z chalcogenkami kadmu, ale także ferromagnetycznymi nanocząstkami węgla zawierającymi krystality żelaza, a także z nanorurkami węglowymi. Opis tak dużej liczby obiektów badań o różnych właściwościach chemicznych i fizycznych w stosunkowo krótkim rozdziale musi być nazbyt powierzchowny. Skrótowość tej części pracy powoduje, iż mam do niej szereg uwag polemicznych, które również umieściłem w liście do Doktorantki, licząc na dyskusję podczas obrony pracy.

Wniosek

Opiniowana dysertacja wyróżnia się mnogością wyników eksperymentalnych, zawiera również szereg elementów nowości naukowej w dziedzinie chemii i inżynierii polimerów oraz elektrochemii. Nie mam wątpliwości, iż spełnia ona wszystkie warunki Ustawy o

stopniach i tytule naukowym. Składam więc wniosek o dopuszczenie p. mgr Sylwii Malinowskiej do publicznej obrony pracy doktorskiej.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Adam Proń', with a small mark above the 'ń'.

Adam Proń

Lista pytań i uwag do p. mgr Sylwii Malinowskiej
(z prośbą, aby na nie odpowiedziała podczas obrony pracy)

Uwagi dotyczące języka rozprawy

Na początku obiecany fragment opisu kwitnącego sadu z tomu IV dzieła Marcela Prousta pt. „W poszukiwaniu straconego czasu”.

« Ils étaient en pleine floraison, d'un luxe inouï, les pieds dans la boue et en toilette de bal, ne prenant pas de précautions pour ne pas gâter le plus merveilleux satin rose qu'on eût jamais vu et que faisait briller le soleil ; l'horizon lointain de la mer fournissait aux pommiers comme un arrière-plan d'estampe japonaise ; si je levais la tête pour regarder le ciel entre les fleurs, qui faisaient paraître son bleu rasséréné, presque violent, elles semblaient s'écarter pour montrer la profondeur de ce paradis. Sous cet azur, une brise légère mais froide faisait trembler légèrement les bouquets rougissants. Des mésanges bleues venaient se poser sur les branches et sautaient entre les fleurs, indulgentes, comme si c'eût été un amateur d'exotisme et de couleurs qui avait artificiellement créé cette beauté vivante. Mais elle touchait jusqu'aux larmes parce que, si loin qu'on allait dans ses effets d'art raffiné, on sentait qu'elle était naturelle, que ces pommiers étaient là en pleine campagne comme des paysans, sur une grande route de France. Puis aux rayons du soleil succédèrent subitement ceux de la pluie ; ils zébrèrent tout l'horizon, enserrèrent la file des pommiers dans leur réseau gris. Mais ceux-ci continuaient à dresser leur beauté, fleurie et rose, dans le vent devenu glacial sous l'averse qui tombait : c'était une journée de printemps ».

Strona 11

Pisząc o właściwościach polimerów używa Pani niewłaściwych wyrażen (np. używa Pani wyrażenia „podjednostki” czy wymienia Pani „elastyczność” i „sprężystość” jako różne cechy polimerów, a wyrażenia te oznaczają to samo). Opisy właściwości polimerów są uproszczone, by nie powiedzieć naiwne. Wydaje mi się, że wynika to z faktu, iż w opisie tych właściwości korzystała Pani z podręcznika „Podstawy chemii polimerów” napisanego przez dwie specjalistki z dziedziny spektroskopii Ramana i trzy elektrochemiczki. Gdyby specjaliści chemii polimerów pisali podręczniki do nauki elektrochemii, efekt byłby prawdopodobnie taki sam.

Strona 12 i inne

Opisując obiekty o wielkości nanometrycznej nazywa je Pani „nanostrukturami”. Zarówno „struktura” jak i „nanostruktura” nie są obiektami materialnymi. „Struktura”, podobnie jak „architektura”, to opis geometryczny obiektu materialnego. Nie można więc otrzymać

(syntezować) „struktury” („nanostruktury”) lecz nanocząstkę o danej strukturze. Podobnie, nie mieszka Pani w „architekturze” lecz w budynku o danej architekturze.

Strona 15 i inne

Używa Pani naprzemiennie wyrażen „reakcja red-ox” lub „reakcja „redoks”. Obydwa wyrażenia są niepoprawne. Prawidłowe wyrażenie to „reakcja redoksowa”. Prof. Maciej Mazur podczas swojego kolokwium habilitacyjnego upierał się, że prawidłowe wyrażenie to „reakcja redoks”, ale po uzyskaniu pisemnej opinii Poradni Językowej Uniwersytetu Warszawskiego musiał przyznać mi rację, iż poprawnym wyrażeniem jest tylko „reakcja redoksowa”.

Strona 16 i 17

Równania reakcji utożsamia Pani z mechanizmami reakcji. Równanie reakcji, nawet zbilansowane nie oddaje mechanizmu reakcji, bo nie pokazuje jej etapów i produktów pośrednich.

Strona 19

Cytuję: „w toluenie umieszczali cząstki monomeru”. Cząsteczki, nie cząstki! Lepiej byłoby napisać: „do toluenu dodano XX ml monomeru”.

Strona 20

Stosowana przez Panią nazwa „akrylan poliuretanu” jest nazwą handlową, która nie powinna być używana w pracy naukowej, jaką jest doktorat. Jest to *de facto* kopolimer zawierający ugrupowania uretanowe i akrylowe.

Strona 20

Skoro nie załączyła Pani spisu używanych skrótów, to zamiast 4-ATP powinna była Pani napisać 4-aminotiofenol (4-ATP).

Strona 23

Nie „heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazol” lecz „heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy”.

Strona 25 i inne

Używa Pani wyrażen „polipirol domieszkowany nanostrukturalnym złotem” oraz „polianilina wzbogacona nanostrukturalnym złotem”. Obydwa wyrażenia są nieprawidłowe. Domieszkowanie to wprowadzanie do matrycy obcych atomów, jonów lub cząsteczek przy zachowaniu strukturalnej tożsamości tej matrycy. W przypadku domieszkowania krzemu to tworzenie roztworów substytucyjnych krzemu z borem lub fosforem, albo roztworów międzywęzłowych z litem. W związkach interkalacyjnych, domieszkowanie to wprowadzenie jonów lub cząsteczek w obszary międzypłaszczyznowe matrycy, a w przypadku polimerów

przewodzących w obszary międzylańcuchowe. Wytworzenie heterofazowego kompozytu polipirol-złoto w żadnej mierze nie jest „domieszkowaniem”, a tym bardziej „wzbogacaniem w złoto”. Niewłaściwie używa Pani również określenia „niedomieszkowany polipirol”, bo ten „niedomieszkowany polipirol”, który Pani omawia, jest *de facto* polipirolem domieszkowanym. Niedomieszkowana (neutralna) forma polipirołu jest bardzo reaktywna i na powietrzu ulega spontanicznemu utlenieniu do formy polikationowej, zawierającej domieszki w postaci anionów.

Strona 59

Cytuję: „Nanocząsteczkowy PPY”. Raczej PPY w postaci nanocząstek. Nie ma bowiem nanocząsteczek, chociaż są makrocząsteczki.

Strona 69

Cytuję: „Inertne jony naładowane ujemnie”. Raczej: „aniony nieuczestniczące w reakcji redoksowej”.

Strona 97

W opisie badań metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego powinna pani używać bardziej precyzyjnego języka i nie nazywać wskaźników Millera „symbolami”. Nie powinno się pisać „pik o symbolach (111)” lecz „refleks o wskaźnikach (111)”.

W Pani odpowiedzi na recenzję proszę pominąć w całości powyższe uwagi dotyczące problemów językowych, w tym semantycznych, mój komentarz ma bowiem charakter wyłącznie dydaktyczny. Prosiłbym jednak, aby w trakcie prezentacji wyników pracy używała Pani określeń „domieszkowany”, „domieszkowanie” w sposób prawidłowy.

Uwagi dotyczące części literaturowej rozprawy

Strona 9

Pisze Pani, udział osnowy w kompozycie „waha się od 20% do 80%”. Należało podać czy są to procenty wagowe czy objętościowe, co jest szczególnie istotne w przypadku kompozytów polimerów z metalami.

Strona 11

Pisząc o kompozytach polimerów przewodzących z nanocząstkami nieorganicznymi podaje Pani przykład poliacetyleny. Poliacetylen ze względu na małą trwałość na powietrzu i nieprzetwarzalność w technologicznie użyteczne formy nie może służyć jako osnowa w tego typu kompozytach.

Strona 12

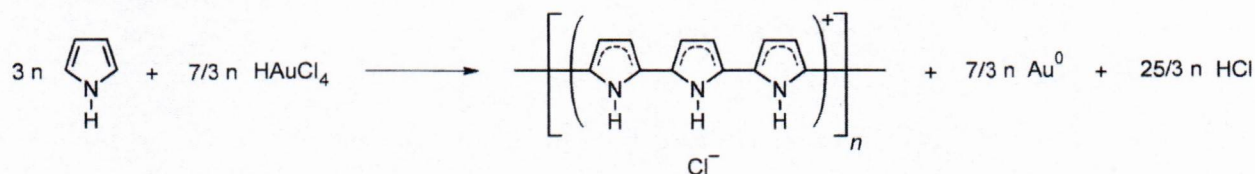
Pisze Pani, iż polimery przewodzące mogą być „plastyczne”. Rzeczywiście istnieją nieliczne przypadki plastyfikacji polimerów przewodzących, ale nie są to polimery opisane w odnośnikach na jakie się Pani powołuje.

Strona 16 i 18

W przeglądzie literaturowym należy podawać pełne systematyczne nazwy opisywanych związków. Omawiając pracę [33] nie można pisać „kopolimer diblokowy o skrótowej nazwie PS-*b*-P2VP, gdyż nazwa taka nic czytelnikowi nie mówi. Powinna była Pani napisać poli(styren-*b-b*-poli(2-winylopirydyna) o długości bloków 300-300. Co więcej omawiając pracę [35] nie wspomina Pani nawet jakiego kopolimeru użyto, a był to znowu kopolimer diblokowy styrenu i 2-winylopirydyny o dwóch różnych długościach bloków: 190-190 oraz 800-860.

Strona 16 i 17

Równanie przedstawione na Rysunku 4 jest poprawne, ale ja podałbym je w formie zbilansowanej,



tak jak na Rysunku 5 przedstawia Pani równanie opisujące chemiczną polimeryzację aniliny.

Strona 26

Uprzejmie proszę o wyjaśnienie znaczenia następującego zdania: „Dodatek tego rozpuszczalnika powodował obniżenie lepkości nitrobenzenu ze względu na jego dużą lotność”. Temperatura wrzenia nitrobenzenu wynosi 211°C, więc nie jest lotny.

Strona 30

Podając wartości potencjałów nie zaznacza Pani względem jakiej elektrody odniesienia były one mierzone.

Strona 38

Czy nie ma pomyłki skali w Rysunku 13A? Wg. zaznaczonej skali niektóre nanocząstki złota miałyby średnicę ułamka nm.

Strona 44

Powołuje się Pani na odnośnik [89]. Przeczytałem go i uznałem za mało wiarygodny.

Strona 50

Cytuję: „Wydajność detektora zawierającego nanokompozyt była lepsza niż wydajność czujnika zbudowanego z niedomieszkowanego polimeru”. W przypadku czujników określa się takie parametry jak czułość, granica wykrywalności, wreszcie selektywność i inne. Nie wiem jednak co oznacza wyrażenie „wydajność czujnika”.

Strona 59

Cytuję: „Kompozyt polimerowy na powłoce mulitowej- Al_2O_3 ”. Mulit nie jest żadną formą tlenku glinu, to glinokrzemian tworzący się podczas wypalania porcelany.

Uwagi do części eksperymentalnej

Strona 90 i 91

Problem wyników analizy elementarnej przedstawionej w Tabeli 1 dotyczy nie tylko mniejszej niż oczekiwana zawartości metali, ale też niewłaściwego stosunku molowego C/N, który w każdym przypadku powinien być zbliżony do 4,0, a zmienia się w niespójny sposób od 4,9 w przypadku PPY-Au (NB/ H_2O) poprzez 4,3 dla PPY-Au (oktanol/ H_2O), 3,5 dla PPY-Ag (NB/ H_2O), aż do 2,9 w przypadku PPY-Ag (oktanol/ H_2O). Te oznaczenia zawartości poszczególnych pierwiastków wymagają dodatkowej weryfikacji, najlepiej poprzez wykonanie analizy spaleniuwej. Metoda ta daje najdokładniejsze wyniki w przypadku stosunku C/N, a obecność złota czy srebra w pomiarze nie przeszkadza.

Strona 94

Tabela 3. Konduktancję mierzyła Pani dla sprasowanych pastylek. W takim przypadku powinna była Pani dokonać co najmniej kilku pomiarów dla kilku różnych pastylek i opracować wyniki statystycznie, wyznaczając błąd pomiaru. Wyniki pomiarów są dosyć nieoczekiwane, zastanawiam się więc jak można byłoby je analizować. Nie można chyba w tym przypadku stosować prawa skalowania perkolacji, gdyż obie fazy są przewodzące. Wydaje się, że zastosowanie mógłby mieć tutaj model Shenga opisujący transport elektryczny w medium heterogenicznym. Wymagałoby to jednak przeprowadzenia badań temperaturowych przewodnictwa, co jest wymaganiem nadmiernym w stosunku do doktoratu z chemii. Statystycznego opracowania wyników można jednak wymagać nawet od chemików.

Strony 100-101

W opisie eksperymentu ramanowskiego jest ewidentny błąd. Pisze Pani, że stosowała zieloną linię wzbudzającą, a podaje Pani wartość długości fali wzbudzającej 647,1 nm, co odpowiada linii czerwonej. Nie wiadomo więc czy zmierzyła Pani widma stosując linię czerwoną czy zieloną. Znajomość linii wzbudzającej ma istotne znaczenie, gdyż w przypadku PPY

występują silne efekty rezonansowe, powodujące że widma wzbudzone różnymi liniami mogą mieć różną postać. *Ergo*, określenie stopnia utlenienia polimeru nie jest takie oczywiste, jak to Pani opisuje w pracy doktorskiej. Chciałbym z Panią trochę podyskutować o badaniach ramanowskich podczas obrony pracy. W związku z czym dobrze byłoby, gdyby Pani, najlepiej razem z dwojgiem Promotorów, przeczytała dokładnie następujące, bardzo stare artykuły: Y. Furukawa i wsp. *Synthetic Metals*, 24, 329-341 (1988); M.J.L Santos i wsp. *Elektrochimica Acta* 52, 6141-6145 (2007) oraz M. Nechtschein i wsp. *Synthetic Metals* 15, 59-78 (1986). Ten ostatni nie dotyczy badań ramanowskich lecz spektroelektrochemii EPR. Prawidłowo przeprowadzone i zinterpretowane badania ramanowskie pozwalają na odróżnienie postaci neutralnej, kationorodnikowej (polaronowej) i dikationowej (bipolaronowej) polipirołu, a w połączeniu z EPR – na określenie stosunku ilościowego tych form. Rzut oka na widma prezentowane w Pani pracy, nawet bez znajomości energii linii wzbudzającej, pozwala na stwierdzenie, że otrzymane przez Panią polimery charakteryzują się bardzo nieregularną strukturą łańcucha, gdzie obok połączeń $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ są połączenia $C_{\alpha}-C_{\beta}$, a także $C_{\beta}-C_{\beta}$ oraz fragmenty nadutlenione.

Strony 105 i 108

Jeśli porównać woltamogram PPY otrzymanego chemicznie (Rysunek 37) z woltamogramem kompozytu PPY-Ag (Rysunek 39), to w tym drugim charakterystycznych dla PPY prądów pojemnościowych praktycznie nie widać. Czy masy badanego polimeru w obu przypadkach były znacząco różne? Szybkość skanowania w obu pomiarach jest bowiem taka sama.

Rozdział I

Wpływ wolnych rodników generowanych przy zastosowaniu reakcji Fentona na polipiroł określa Pani w sposób czysto fenomenologiczny, tzn. bada Pani jedynie wpływ czasu ich działania na parametry elektrochemiczne i elektrokatalityczne wytworzonej elektrody kompozytowej. Jakich reakcji można się spodziewać pomiędzy polipirołem i wolnymi rodnikami wytwarzanymi w reakcji Fentona?

Rozdziały J1 i J2

Wydaje się, że w przypadku kompozytów trójskładnikowych, w których dwa składniki tworzą się *in situ* w matrycy poli(N-i-propyloakryloamidowej) powinno się wyznaczyć dokładną zawartość wszystkich trzech składników. W przypadku kompozytu z polianiliną analiza elementarna byłaby mało użyteczna, gdyż w obu polimerach stosunek C/N=6. Czy próbowała Pani zbadać skład kompozytu dla wysuszonej próbki np. metodą spektroskopii XPS?

Strona 203

Znalazłem ewidentny błąd redakcyjny. Z podpisu Rysunku 105 wynika, że przedstawiony voltamogram zarejestrowany został dla kompozytu NIPA-PANI-Au, podczas gdy w tekście pod tym rysunkiem pisze Pani, że przedstawioną na Rysunku 105 krzywą otrzymano dla kompozytu NIPA-PPY-Au. Którego kompozytu dotyczy więc voltamogram przedstawiony na Rysunku 105?

Strona 223

Pisze Pani, cytując: „Posiłkując się faktem, że polianilina należy do tej samej rodziny polimerów co polipirol uznano...”. Czy to zdanie jest prawdziwe? Proszę o komentarz.

Strony 223 i 227

Jeśli w przepisie preparatywnym podaje Pani stężenia molowe roztworów, a nie liczbę moli reagentów, to trzeba również podać objętość roztworu.

Strona 229

W opisie optymalnych warunków reakcji polimeryzacji aniliny również podaje Pani tylko stężenie molowe reagentów, nie podając objętości roztworu. Z konieczności założyć więc muszę, że nadsiarczan i anilina użyte były w stosunku molowym 1:1. Taki stosunek molowy nie zapewnia optymalnych warunków polimeryzacji aniliny do jej przewodzącej formy protonowanej emeraldyny. Utlenienie aniliny do emeraldyny wymaga usunięcia 2,5 elektronów na cząsteczkę. Z kolei nadsiarczan utleniając anilinę do emeraldyny zyskuje 2 elektrony. Stechiometryczny stosunek reagentów nadsiarczan/anilina powinien być równy 1,25/1. Pani stosuje lekki niedomiar nadsiarczanu (nadsiaraczan/anilina=1/1). Otrzymanie emeraldyny bardzo dobrej jakości wymaga stosowania **znaczącego**, a nie małego niedomiaru utleniacza, co najmniej dwukrotnego. Wynika to z mechanizmu polimeryzacji aniliny, która początkowo utlenia się do nietrwałej formy pernigraniliny. Następnie pernigranilina jest redukowana do emeraldyny poprzez reakcje z nadmiarem aniliny. Stąd ta konieczność dużego nadmiaru aniliny lub, innymi słowy, niedomiaru nadsiarczanu. W przypadku zbyt małego niedomiaru nadsiarczanu w powstałym polimerze pozostają fragmenty pernigraniliny, które łatwo hydrolizują w środowisku wodnym.

Strona 232

Sugeruje Pani, że nanocząstki CdS i CdSe w otrzymanych kompozytach wykazywały efekt uwięzienia kwantowego, cytując: „Barwa emitowanego przez nie światła zależała od ich wielkości”. Jest to niemożliwe z dwóch powodów: i) zależność barwy świecenia od wielkości obserwuje się jedynie dla nanocząstek, których rozmiar jest mniejszy od promienia Bohra ekscytynu; promień ten wynosi 2,8 nm dla CdS i 5,8 nm dla CdSe, a otrzymywane przez

Panią nanokryształy są znacznie większe; ii) aby zaobserwować zależność barwy świecenia od wielkości należy również otrzymać ściśle monodispersyjne nanocząstki, a przedstawione przez Panią zdjęcia mikroskopowe pokazują duży rozrzut wielkości i kształtu otrzymanych nanocząstek.

Strona 251

Chciałbym przedyskutować z Panią wyniki pomiarów konduktancji zebrane w Tabeli 6. W szczególności zastanawia mnie niska wartość konduktancji kompozytu PPY-MWCNT. Biorąc pod uwagę czynnik kształtu MWCNT, przewodnictwo takiego kompozytu powinno być bardzo duże nawet dla małego udziału objętościowego nanorurek w matrycy polimerowej. W przypadku badań właściwości transportu elektrycznego w takim kompozycie konieczne jest podanie wartości konduktancji samych nanorurek węglowych i ich udział objętościowy w kompozycie. Chciałbym o tym porozmawiać z Panią podczas obrony pracy.

Gratulując Pani ciekawych wyników badawczych,
łączę wyrazy szacunku,



Adam Proń