dr hab. Teresa Łuczak
Zakład Chemii Supramolekularnej
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań
e-mail: teluczamu.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Tomasza Rębisia
pt.: *„Elektroaktywne kompozyty z udziałem lignosulfonianów"*

Rozprawę doktorską *„Elektroaktywne kompozyty z udziałem lignosulfonianów"* Pan mgr inż. Tomasza Rębiś wykonał pod kierunkiem naukowym Pana profesora nadzwyczajnego Politechniki Poznańskiej dr. hab. Grzegorza Milczarka w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Dysertacja ta zrealizowana została częściowo w ramach projektu „Inżynier Przyszłości. Wzmocnienie potencjału dydaktycznego Politechniki Poznańskiej", nr POKL.04.03.00-00-259/12, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Jednym z najważniejszych zadań, jakie stawia sobie współczesna nauka jest poszukiwanie nowych materiałów o cennych, często nietypowych właściwościach, mogących znaleźć potencjalne zastosowanie aplikacyjne między innymi w inżynierii materiałowej, biotechnologii czy biomedycynie. Niemniej ważnym wyzwaniem dla współczesnych chemików staje się rozwiązywanie problemów ekologicznych poprzez projektowanie procesów technologicznych w taki sposób, aby zmniejszały lub eliminowały użycie niebezpiecznych substancji. Spośród wielu narzędzi służących realizowaniu tej jednej z 12 zasad „zielonej chemii" jest wykorzystywanie w badaniach metod „przyjaznych środowisku". Do metod takich należą między innymi metody elektrochemiczne, bowiem głównym ich uczestnikiem jest elektron, czyli „czysty reagent", a ponadto większość procesów elektrochemicznych cechuje wysoka selektywność, co wyklucza powstawanie produktów ubocznych uciążliwych dla środowiska naturalnego. W związku z tym postęp w rozumieniu procesów elektrochemicznych otwiera nowe możliwości zarówno dla rozwoju nauk podstawowych jak i dla rozmaitych zastosowań praktycznych. Przedstawiona mi do oceny dysertacja Pana mgr. inż. Tomasza Rębisia umiejscowiona jest w niniejszej problematyce badawczej, rozwijanej intensywnie i efektywnie w grupie badawczej Pana prof. Grzegorza Milczarka.

Włączając się w ten nurt badań Doktorant postawił sobie za cel przeprowadzenie elektrochemicznej syntezy bioorganicznych kompozytów typu polimer przewodzący – lignosulfonian oczekując, że efektem końcowym tego procesu będzie wytworzenie na powierzchni badanych elektrod (złotej i z węgla szklistego) cienkich filmów przewodzących zawierających w swojej strukturze elektroaktywny lignosulfonian. Następnym zadaniem realizowanym przez Pana mgr. inż. Tomasza Rębisia było scharakteryzowanie elektrochemicznych właściwości wytworzonych kompozytów polimerowych w roztworach wodnych w szerokim zakresie pH oraz ich wykorzystanie jako warstw transdukcyjnych

ul. Umultowska 89b, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, 829 15 61 do 64, fax +48 61 829 15 55
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl

w sensorach elektrochemicznych. Ostatecznie Doktorant podjął też próbę wykorzystania uzyskanych kompozytów polimerowych jako materiałów elektrodowych w urządzeniach odwracalnie gromadzących energię.

W recenzowanej dysertacji, liczącej 200 stron, Doktorant w systematyczny i logiczny sposób przedstawia tok działania oraz wyniki prowadzonych przez siebie badań. Rozprawa doktorska podzielona jest na klasyczne rozdziały: „Informacje wstępne" (10 stron) zawierające: tytuł, podziękowania, spis treści, spis stosowanych oznaczeń; Rozdział I) „Wstęp" (3 strony); Rozdział II) „Część literaturowa" (62 strony); Rozdział III) „Cel pracy" (1 strona); Rozdział IV) „Część eksperymentalna", w którym Autor wyróżnia podrozdziały: IV.1 „Metodyka eksperymentu" (5 stron) oraz podrozdział IV.2 „Uzyskane wyniki" (92 strony). Całość dysertacji Doktorant zakończył rozdziałem V) „Wnioski" (2 strony), w którym zawarł wnioski, cytowaną literaturę – 251 - pozycji, streszczenie (4 strony), w rozdziale tym Autor zamieścił też spis swojego dorobku naukowego (2 strony). W „Części literaturowej" pracy, Autor zamieścił 21 rysunków i 4 tabele, natomiast w „Części eksperymentalnej" 70 rysunków i 8 tabel.

Po spisie treści, a przed rozdziałem I dysertacji, Doktorant umieścił „Spis stosowanych oznaczeń". Zasady, którymi kierował się Pan mgr inż. Tomasz Rębiś przy kreowaniu tego spisu nie są dla mnie do końca zrozumiałe, ponieważ z jednej strony w spisie tym znajdują się objaśnienia m. in. skrótów wielkości fizycznych czy wybranych akronimów, które i tak później wraz z użytymi skrótami pojawiają się tekście pracy. Z drugiej strony, w spisie tym Autor w ogóle nie wymienia niektórych skrótów, które stosuje w Rozprawie.

W części literaturowej dysertacji, Autor zawarł aktualny przegląd piśmiennictwa światowego dotyczącego realizowanego przez siebie tematu. Narracja tej części rozprawy liczącej, 176 pozycji, umacnia mnie w opinii, że Doktorant jest doskonale zorientowany w tematyce pracy, której się podjął. Część literaturowa stanowi bardzo dobre wprowadzenie czytelnika do realizowanej przez Doktoranta problematyki. Następny rozdział - „Cel pracy" - jest jasno sformułowany. Autor podaje w nim kolejne zaplanowane do realizacji zadania. W podrozdziale IV.1 Autor opisuje część doświadczalną swojej dysertacji. Z kolei w podrozdziale IV.2 Doktorant przedstawia uzyskane wyniki, dyskutuje je i jednocześnie porównuje z dostępnymi danymi literaturowymi. W rozdziale V „Wnioski", Pan mgr inż. Tomasz Rębiś, podsumowuje najważniejsze osiągnięcia uzyskane w swojej dysertacji, z którymi ja, jako recenzent się identyfikuję. Za najważniejsze osiągnięcia Doktoranta uważam:

1) Przeprowadzenie elektrochemicznej polimeryzacji pirolu, aniliny, oraz 3,4-etylenodioksytiofenu w obecności lignosulfonianów różniących się zarówno składem elementarnym jak i pochodzeniem. W pracy zastosowano lignosulfoniany pochodzące z drzew liściastych (DP 845) oraz iglastych (DP 841). Autor, wykonując szereg potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych, scharakteryzował elektrochemiczne właściwości wytworzonych kompozytów polimerowych w środowisku wodnym. Uzyskanymi wynikami wykazał, że w procesie elektropolimeryzacji aniliny i 3,4-etylenodioksytiofenu w obecności lignosulfonianu z drzewa iglastego (DP 841) utlenieniu ulegają zarówno monomery jak i grupy metoksyfenolowe obecne w lignosulfonianie. Autor dowiódł, że w procesie elektropolimeryzacji pirolu w obecności lignosulfonianu termodynamicznie preferowanym procesem jest utlenienie monomeru. Zredukowany lignosulfonian dzięki oddziaływaniom

ul. Umultowska 89b, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, 829 15 61 do 64, fax +48 61 829 15 55
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl

elektrostatycznym zostaje wkomponowany w strukturę powstającego polimeru. Wniosek ten Doktorant potwierdził serią badań woltamperometrycznych oraz badaniami spektroelektrochemicznymi IR prowadzonymi w warunkach *in situ*.

2) Przeprowadzając dokładną charakterystykę otrzymanych elektroaktywnych filmów polimerowych, Pan mgr inż. Tomasz Rębiś, wykazał, że w szerokim zakresie pH istnieje duża korelacja pomiędzy parametrami preparatyki kompozytów a elektrochemicznymi właściwościami otrzymywanych elektrod modyfikowanych. Zmieniając warunki elektropolimeryzacji (stężenie lignosulfonianu, gęstość prądu elektropolimeryzacji, czas prowadzenia procesu, pochodzenie lignosulfonianu), Doktorant opracował optymalne warunki procesu, które umożliwiały otrzymanie elektrod charakteryzujących się wysoką aktywnością elektrochemiczną.

3) Najwięcej badań w rozprawie Pan mgr inż. Tomasz Rębiś poświęcił badaniom aplikacyjnym z wykorzystaniem spreparowanych elektrod kompozytowych. Doktorant przeprowadził badania elektroutleniania hydrazyny, dinukleotydu nikotynoamido-adeninowego oraz kwasu askorbinowego. W przypadku wszystkich modyfikowanych elektrod Autor zaobserwował przesunięcie potencjału utleniania badanych związków w kierunku niższych wartości katodowych i jednoczesny wzrost gęstości prądu. Obserwacje te świadczą o uzyskaniu katalitycznych materiałów kompozytowych zarówno w stosunku do elektrody niemodyfikowanej jak i modyfikowanej warstwą polimerów domieszkowanych jonami niewykazującymi właściwości redoks. Obserwowany wzrost gęstości prądu podczas utleniania wymienionych związków miał miejsce przy potencjałach zbliżonych do potencjału formalnego grup chinonowych obecnych w kompozytach, co dowodzi, że grupy te pełnią rolę mediatora w procesie przeniesienia ładunku. Spreparowane elektrody wykorzystano do amperometrycznego oznaczenia hydrazyny, dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego i kwasu askorbinowego.

4) Końcową część dysertacji Pan mgr inż. Tomasz Rębiś poświęcił badaniom mającym odpowiedzieć na pytanie, czy otrzymane cienkie filmy kompozytowe mogą być wykorzystane, jako materiały elektrod w urządzeniach odwracalnie magazynujących energię? Uzyskane rezultaty wskazują, że wkomponowanie lignosulfonianów w strukturę polimerów przewodzących pozwala znacząco zwiększyć gęstość magazynowanego ładunku w przeliczeniu na jednostkę powierzchni. Jednak ta część badań wymaga jeszcze dalszych eksperymentów, bowiem stabilność cykliczna wytworzonych materiałów okazuje się na obecnym etapie badań niewystarczająca dla praktycznych zastosowań.

Stwierdzam, że założone w dysertacji cele zostały w pełni osiągnięte przez Doktoranta. Sukces ten poparty jest ogromną pracą włożoną przez Autora w proces badawczy. Chciałabym podkreślić precyzję w rozwiązywaniu postawionych problemów naukowych. Ważnym elementem pracy Doktoranta jest wysoki poziom interpretacji uzyskanych wyników pozwalający na przedstawienie istotnych, dobrze udokumentowanych wniosków. Cała praca napisana jest zwięzłym i poprawnym językiem.

Jednak, chcąc wywiązać się w pełni z roli recenzenta zobowiązana jestem do wskazania Doktorantowi znajdujących się w Rozprawie uchybień. I tak, jako praktyk elektrochemik, mam pewne uwagi do rozdziału IV.1 „Metodyka pracy". W podrozdziale IV.1.4 Autor podaje schemat stosowanej elektrody odniesienia, którą była elektroda chlorosrebrowa Ag/AgCl (w 3 M KCl). Zgodnie z zobowiązującą konwencją IUPAC

ul. Umultowska 89b, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, 829 15 61 do 64, fax +48 61 829 15 55
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl

poprawny zapis schematu tej elektrody to Ag,AgCl/Cl^- (3 M KCl). Uwaga ta dotyczy całej pracy. W podrozdziale IV 1.5, w spisie stosowanych odczynników, Autor wymienia bufory: fosforanowy i Brittona-Robinsona – czy były one kupione gotowe, czy może samodzielnie przygotowane przez Doktoranta? Jeżeli tak, to, w jaki sposób? Z kolei w rozdziale IV 1.6 Autor pisze, cyt.: „*Bezpośrednio przed pomiarem elektrody były poddawane kilku cyklom woltamperometryczym w 0,1 M $HClO_4$ w zakresie -0,2 - 1 V aż do momentu ustabilizowania się woltamperogramów. W sytuacji, w której było to konieczne układ był odtleniany strumieniem azotu przepuszczanego przez 15 min.*" koniec cyt. Ponieważ Autor stosował różne elektrody pracujące: złotą i z węgla szklistego, czy zakres potencjałów aktywacji tych elektrod był taki sam? Czy odpowietrzanie było konieczne tylko w wybranych sytuacjach? Chętnie dowiedziałabym się, w czym tkwi „tzw. kruczek" tak szybkiej, zaledwie w kilku cyklach, aktywacji elektrod stałych? Moją uwagę zwrócił fakt częstego stosowania przez Doktoranta, sformułowań takich jak np."...badania były prowadzone w pH" czy „badania prowadzono na czystej elektrodzie czy w czystym elektrolicie" Sformułowania te moim zdaniem, mają charakter skrótów myślowych, bowiem żaden elektrochemik nie będzie wykonywać jakichkolwiek pomiarów „na brudnej elektrodzie czy w brudnym elektrolicie i w dodatku w pH, które jest liczbą oczywiście mającą sens fizyczny". Doktorant nie ustrzegł się też przed stosowaniem żargonowego określenia w stosunku do używanego naczynia elektrochemicznego, cyt.: „*Przed pomiarami celkę z elektrodami i elektrolitem przedmuchiwano azotem w celu usunięcia tlenu.*" koniec cyt. Żargonowe słowo „celka" wynika najprawdopodobniej z zastosowania kalki językowej, bądź z przejęcia tego określenia bezpośrednio od dystrybutora autolabów, który nagminnie słowa „celka" używa. Chciałabym też zwrócić uwagę Doktoranta, że obecnie nie stosuje się już określeń: „przewodność właściwa" tylko „przewodność elektrolitu"; zamiast określenia „pokrycie elektrody", Autor powinien stosować określenie „stopień pokrycia elektrody". W moim przekonaniu zamiast „okno potencjałowe" lepiej brzmi określenie „przedział czy zakres potencjału". Dalej, zastanawia mnie czy takie „wojenne" określenia jak „reżim pracy" czy „reżim prądowy", które Doktorant stosuje w swojej dysertacji muszą być używane w elektrochemii. Zamiast nich można użyć np. sformułowania „ścisłego utrzymania warunków pomiaru". Jeżeli chodzi o rysunki, to na przedstawionym w pracy Rys. IV-8 oś rzędnych oznaczono symbolem natężenia prądu, natomiast jednostkę podano dla gęstości prądu. Dalej, wewnątrz wielu rysunków, Doktorant umieszcza rysunki dodatkowe nazywając je „wstawkami". Wydaje mi się, że lepszym określeniem na „wstawkę" byłoby określenie np. „rysunek wewnętrzny". Poza tym, Pan mgr inż. Tomasz Rębiś stosuje różne konwencje zapisu symboli wielkości fizycznych, ich jednostek oraz wartości. W mojej ocenie Autor rozprawy powinien przyjąć ujednolicony w całej pracy, ogólnie obowiązujący sposób ich zapisu. *[I tak, zgodnie z obowiązującymi regułami: symbol wielkości fizycznej zapisuje się kursywą (jeżeli do oznaczenia symbolu, stosuje się greckie znaki, to nie stosuje się kursywy). Jeżeli symbol posiada indeks literowy to też zapisujemy go stosując kursywę. Jeżeli indeksem jest liczba, to do jej zapisu nie stosujemy kursywy. Podobnie nie stosujemy kursywy do zapisu wartości liczbowej wielkości fizycznej oraz jej wymiaru]*. Dalej, jako jednostkę stężenia molowego, w przeważającej części pracy, Doktorant stosuje anglosaskie "M", tymczasem np. na str. 145 dysertacji pojawia się oznaczenie mol L^{-1}. Zastanawia mnie też powód, dla którego do zapisu wzorów chemicznych jonów, Autor stosuje kursywę.

ul. Umultowska 89b, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, 829 15 61 do 64, fax +48 61 829 15 55
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl

Drobne usterki, które wymieniłam powyżej, nie mają absolutnie żadnego wpływu, na jakość ocenianej dysertacji. Chciałabym podkreślić, że uzyskane przez Doktoranta, wyniki są przedmiotem 3 współautorskich publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 7 komunikatów przedstawionych na konferencjach krajowych i zagranicznych. Dwie z wymienionych publikacji znajdują się na Liście Filadelfijskiej i charakteryzują się bardzo wysokim współczynnikiem wpływu *Imact Factor* 14.385 (*Advanced Energy Materials*) i 4,287 (*Colloids and Surfaces B*). Na podkreślenie zasługuje również fakt, że Pan mgr inż. Tomasz Rębiś odbył sumarycznie 6 miesięczny staż naukowy na Wydziale Chemii, Fizyki i Biologii, Uniwersytetu w Linköping w Szwecji. Uważam, że wykonana przez Doktoranta praca przynosi twórcze rozszerzenie tematyki zespołu Pana prof. PP dr. hab. Grzegorza Milczarka, a ogrom wyników zamieszczonych w recenzowanej pracy doktorskiej może być materiałem do następnych publikacji w czasopismach o wysokim współczynniku wpływu.

Podsumowując, powierzona mi do oceny praca doktorska Pana mgr. inż. Tomasza Rębisia zatytułowana „*Elektroaktywne kompozyty z udziałem lignosulfonianów*", spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Tytułach i Stopniach Naukowych w aktualnym jej brzmieniu, wobec czego przedkładam Wysokiej Radzie, wniosek o dopuszczenie Pana mgr. inż. Tomasza Rębisia do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie z całym przekonaniem pragnę podkreślić, że oceniana przeze mnie praca zasługuje na wyróżnienie, dlatego zwracam się do Wysokiej Rady o rozważenie wniosku o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Rębisia.

Z poważaniem

T. Lucinski

Poznań, 12.01. 2015 r.

ul. Umultowska 89b, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53, 829 15 61 do 64, fax +48 61 829 15 55
depchem@amu.edu.pl
www.chemia.amu.edu.pl