



# **Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk**

**Zakład Procesów Elektrodoowych**

**prof. dr hab. Marcin Opałło**

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 3375

Fax +(48 22) 343 3333

E-mail: mopallo@ichf.edu.pl

21 sierpnia 2015

## **Recenzja rozprawy doktorskiej**

**„Badania porównawcze właściwości elektrochemicznych polimerów fulerenów z kompleksami wybranych metali przejściowych tworzonych chemicznie i elektrochemicznie”**

**mgr Ewy Brancewicz**

**z Instytutu Chemii Uniwersytetu w Białymstoku**

Recenzowana rozprawa dotyczy właściwości elektrochemicznych polimerów fulerenowych otrzymanych metodami chemicznymi i elektrochemicznymi. Została ona wykonana w Zakładzie Metod Fizykochemicznych pod kierunkiem prof. dr hab. Krzysztofa Winklera – znanego specjalisty w obszarze syntezy i badań właściwości polimerów fulerenowych i innych materiałów węglowych. Rozprawa mieści się w nurcie badawczym związanym z syntezą nowych materiałów kompozytowych opartych na fulerenach i ich pochodnych oraz poszukiwaniem ich potencjalnych zastosowań.

Tytuł rozprawy dobrze oddaje jej zawartość, a jej układ jest standardowy. Rozprawa składa się ze wprowadzenia, czterech rozdziałów opisujących literaturę przedmiotu, rozdziału opisującego techniki pomiarowe, trzech rozdziałów opisujących wyniki badań oraz podsumowania i wniosków. W końcowej części rozprawy znalazłem także streszczenie, wykaz skrótów, bardzo pomocny przy czytaniu

rozprawy, opis dorobku naukowego doktorantki oraz spis cytowanej literatury. Ten ostatni obejmuje 240 pozycji co wydaje się rozsądną liczbą.

We wprowadzeniu autorka opisuje zwięźle cel rozprawy. Umieszcza proponowane badania w kontekście wykorzystania badanych materiałów w źródłach zasilania (wolałbym tu określenie ich jako urządzeń do konwersji energii chemicznej w elektryczną) i superkondensatorów. Ten ostatni motyw przewija się zresztą przez całą rozprawę. Nie jest dla mnie jasne dlaczego badane polimery dają "duże perspektywy transferu technologii do firm produkujących systemy zasilające i rozwoju innowacyjnego przemysłu elektrotechnicznego", a także dlaczego metoda elektropolimeryzacji "wymaga jednak stosowania kosztownych układów elektronicznych.". Na końcu opisu celu rozprawy spodziewałbym się także krótkiego porównania zalet i wad metod otrzymywania polimerów.

W rozdziale opisującym badania nad polimerami fulerenowymi Autorka omawia strukturę cząsteczki  $C_{60}$ , właściwości elektrochemiczne fulerenów oraz podział i budowę polimerów fulerenowych. Przy okazji omawiania właściwości elektrochemicznych fulerenów warto było też wspomnieć o badaniach kinetyki redukcji fulerenu prowadzonych w zespołach Fawcetta i Barda w 1992 roku. Następnie Doktorantka omawia wybrane metody syntezy polimerów fulerenowych oraz polimery fulerenów i kompleksów metali przejściowych. Ten ostatni rozdział jest bardzo obszerny, zapewne ze względu na jego bliski związek z tematem pracy. W kolejnym rozdziale omawiane są kompozyty z udziałem nanostruktur węglowych. Znalazłem też tam opis wykorzystania tych materiałów w superkondensatorach a także kompozytów polimerów  $C_{60}$ -Pd i nanomateriałów węglowych. Zabrakło mi tutaj porównania właściwości tych ostatnich z innymi materiałami kompozytowymi opartymi na polimerach przewodzących i nanomateriałach węglowych, choćby tymi zamieszczonymi w Tabeli 3. Być może stało by się jasne dlaczego do badań zostały wybrane polimery typu  $C_{60}$ -Pd. Podsumowując dobór tematyki rozdziałów omawiających literaturę przedmiotu uważam za właściwy, choć zabrakło mi w każdym z nich podsumowania stanowiącego punkt wyjścia do przeprowadzonych przez Doktorantkę badań.

W następnym rozdziale Autorka zwięźle opisała techniki pomiarowe wykorzystane w badaniach oraz podała spis literatury i odczynników. Taki opis wydaje się wystarczający. Chciałbym tylko zwrócić uwagę, że współczynniki liczbowe

w równaniach 6 i 7 przyjmują podaną przez doktorantkę wartość tylko wtedy, gdy pozostałe parametry równania wyrażone są w określonych jednostkach. Wbrew temu co pisze Autorka na str. 69 widmo impedancji jest zależnością impedancji lub zależnej od niej funkcji przejścia od częstotliwości, natomiast wykres Nyquista jest tylko szczególnym sposobem jego przedstawienia.

Prawie cała pozostała część rozprawy jest opisem i dyskusją otrzymanych wyników. Autorka rozpoczyna od opisu syntezy chemicznej polimeru  $C_{60}$ -Pd i jego właściwości. Nie jest dla mnie jasne co jest w opisanej syntezie elementem nowości. Widać wyraźnie, że zarówno mikrostruktura jak i struktura molekularna otrzymanych materiałów zależy od stosunku  $C_{60}$  do Pd, a w przypadku polimeru bogatego w pallad obserwuje się wytrącenia nanocząstek tego metalu. Nasuwa się pytanie czy zmniejszenie przewodnictwa polimeru wraz ze wzrostem udziału palladu nie wynika właśnie z tego zjawiska, które powoduje, że sam polimer staje się uboższy w pallad? Wydajność procesów redoks polimeru syntezowanego elektrochemicznie jest znacznie mniejsza, pytanie dlaczego?. Szkoda, że Autorka nie oszacowała jaka część grup fulerenowych ulega reakcji redoks. Doktorantka zauważa też zależność kształtu krzywych voltametrycznych od masy naniesionego polimeru (Rys. 63) co przypisuje efektom kinetycznym. Może to być jednak efekt oporu omowego, który chyba nie został w tych pomiarach oszacowany. Autorka pisze na str. 91, że "Zwarta forma materiału ułatwia przeniesienie ładunku" zapominając, że taka struktura może utrudniać ruch przeciwnionów, o czym sama wcześniej wspomina. Ciekaw też jestem też jak można wytłumaczyć zależności pojemności warstw polimerowych od ilości palladu i sposobu polimeryzacji.

Autorka przeprowadziła badania impedancyjne warstw polimerów  $C_{60}$ -Pd, ale ich interpretacja jest dość uboga. Cóż bowiem oznacza zdanie (str. 100): "W przypadku polimeru w postaci aglomeratów charakterystyka odbiega od typowej dla układów pojemnościowych, ze względu na dużą składową opornościową."? Nie jest też dla mnie jasne jaki jest mechanizm relaksacji, którego czas Autorka wyznaczyła. Co więcej nie wiadomo jak zostały dobrane układy zastępcze, jak dobre jest dopasowanie i jakie są błędy wyznaczenia poszczególnych parametrów obwodów zastępczych. Ponadto na wykresach Nyquista (Rys. 73) nie zostały zaznaczone częstotliwości, przez co te wykresy są nieczytelne.

Ciekawą odmianą polimeru C<sub>60</sub>-Pd jest materiał w postaci nanocząstek, choć uważam, że część tych obiektów to submikrocząstki. Cząstki te tworzą zawiesiny (nie roztwory), których trwałość zależy od rodzaju rozpuszczalnika. Autorka wykorzystwała szeroki arsenał badawczy i bardzo uważnie zbadała wpływ warunków polimeryzacji na rozmiar i strukturę tych nanocząstek, mogąc dzięki metodzie TEM stwierdzić, że w ich skład wchodzi nanometrowe krystaliny metalu. Widać, że ich właściwości elektrochemiczne (woltametria i pojemność elektryczna) różnią się od polimeru otrzymanego metodą elektrochemiczną, ciekawe dlaczego? Wydajność procesów redoks tych polimerów zależy od warunków syntezy tzn. stosunku C<sub>60</sub> i Pd oraz od rodzaju kationu elektrolitu podstawowego. Od rodzaju kationu zależy też ich pojemność elektryczna. Nie rozumiem jednak co Autorka ma na myśli mówiąc o destrukcyjnym wpływie kationu na warstwę (str. 119). Omawiając właściwości elektrochemiczne tych materiałów Autorka podaje zależność przewodnictwa od rodzaju kationu elektrolitu podstawowego nie opisując jak zostały wyznaczone.

Kolejny materiał jakim Autorka się zajmuje to chemicznie syntezowany polimer C<sub>60</sub>-Pt. Nie bardzo rozumiem dlaczego otrzymanie tego kompleksu "wymaga przygotowania kompleksu palladu na zerowym stopniu utlenienia, będącego źródłem atomów palladu ulegających addycji do cząstek fulerenowych". Został on też o trzymany w postaci nano-, submikro- i mikrocząstek czyli innymi słowy w postaci nierozpuszczonego osadu i jego właściwości elektrochemiczne są dość podobne do warstw polimeru C<sub>60</sub>-Pd.

W ostatnim rozdziale omawiającym wyniki badań zatytułowanym "W kierunku praktycznych zastosowań nanocząsteczkowego materiału C<sub>60</sub>-Pd" Autorka opisuje syntezę i próby zastosowań kompozytów tego polimeru z jednościennejmi nanorurkami węglowymi jako materiałów gromadzących energię elektryczną oraz syntezę i badania właściwości elektrycznych dwuwarstwowych cząstek składających się z polimeru C<sub>60</sub>-Pd i polipirolu. Pojemność elektryczna kompozytu jest większa niż niemodyfikowanych nanorurek węglowych a interesującym zjawiskiem jest to, że rośnie ona w kolejnych cyklach ładowania i rozładowania. W drugim przypadku udało się otrzymać cząstki składające się z rdzenia z polimeru C<sub>60</sub>-Pd i otoczki polipirolowej, a także z rdzenia polipirolowego i otoczki z polimeru C<sub>60</sub>-Pd o symetrii zbliżonej do kulistej. Autorka zademonstrowała wykorzystanie powierzchni

przewodzących pokrytych cząstkami składającymi się z rdzenia polipirolowego i otoczki z polimeru C<sub>60</sub>-Pd jako kondensatora.

Rozprawę kończy rozdział "Podsumowanie i wnioski", który w mojej opinii zawiera wyłącznie podsumowanie, które niestety nie zostało umieszczone w kontekście literaturowym. Ciekaw więc jestem jakie są najważniejsze wnioski z przedstawionej rozprawy. Dotyczy to na przykład porównania zawartego w tytule rozprawy

Układ pracy jest dość przejrzysty i czyta się ją dobrze. Edycja jest jednak niezbyt staranna i znalazłem sporo literówek. Ponadto część symboli w równaniach 6, 7, 13 i 14 jest nieczytelna. Zdecydowana większość rysunków i wykresów jest czytelna. Jednak na rysunkach 14, 15, 27, 29, 39 i 46 przedstawiających woltamogramy nie podano elektrody odniesienia. Nie jest podana kolejność rejestrowania woltamogramów na rysunkach 62 i 97. Na rys 78 jest inny zakres widma niż w podpisie. Z kolei w podpisie do rys 104 są oznaczenia literowe a na rysunku cyfrowe. Wreszcie wbrew informacji zawartej na początku opisu rysunku 84 nie wszystkie woltamogramy zostały otrzymane dla chemicznie syntezowanego polimeru. Na rys 63b, 68, 91 w opisie osi rzędnych jest odwrócona litera "μ". Wreszcie obrazy SEM czy TEM są czytelne z wyjątkiem tych stanowiących wstawkę na rys. 80.

Natomiast w jednym przypadku nie do zaakceptowania jest słowotwórstwo Doktorantki. Dotyczy to terminu "Nanocząsteczkowy polimer". W mojej opinii pojęcie "nanocząsteczka" w języku polskim nie ma sensu, choć jest często spotykane w niefachowej literaturze. Autorka używa (str. 41) pojęcia "cząstki C<sub>60</sub>". Nasuwa się więc pytanie czy to cząstka czy cząsteczka. Na schemacie 7 znalazłem termin "polimer super molekularny" (polimer, który jest super?). Wreszcie ciekaw jestem czym są "karbidowe pochodne metali przejściowych" (str. 35) czy "krzywe elektrochemiczne" (str. 122)?

Praca co prawda jest napisana w języku polskim, ale nazwy kilku odczynników podane zostały po angielsku. Mówienie o ilości nanocząstek zamiast o ich liczbie świadczy, że rozróżnienie pomiędzy rzeczownikami policzalnymi a niepoliczalnymi zanika w kolejnych pokoleniach. Autorka używa takich określeń jak (str. 96) "pionowy przebieg krzywej" , *ibid.* "zależność wysokości prądu pojemnościowego", (str. 84) "ujemny zakres potencjałowy", *ibid.* "odpowiedź prądowa jest pięciokrotnie wyższa"

str. 86 "rozsunięcie potencjałowe". Na str. 90 dowiadujemy się, że "Filmy polimerowe... ulegają rozmyciu", a na str. 37 zaprezentowane są "zdjęcia przekroi". W mojej opinii w rozprawie doktorskiej nie powinny się znaleźć żargonowe bądź nieprecyzyjne określenia i nie ma w niej miejsca na błędy gramatyczne. Wszak to przepustka do ukończenia studiów III stopnia.

Wyniki opisane w rozprawie znalazły się już w czterech publikacjach w bardzo dobrych czasopismach specjalistycznych, a Doktorantka jest pierwszym autorem trzech z nich. To oznacza, że zyskały już aprobatę społeczności naukowej. Podsumowując, Doktorantka niewątpliwie rozszerzyła obszar badań materiałów opartych polimerach  $C_{60}$  i kompleksów platynowców, co stanowi element nowości naukowej. Uważam, że rozprawa doktorska „Badania porównawcze właściwości elektrochemicznych polimerów fulerenów z kompleksami wybranych metali przejściowych tworzonych chemicznie i elektrochemicznie” spełnia wymagania ustawowe i wnoszę o dopuszczenie mgr Ewy Brancewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Marcin Opałło