

OPINIA

o pracy doktorskiej mgr Igi Jankowskiej

„Otrzymywanie i własności polimerowych przewodników protonowych zbudowanych z mikrokryształicznej celulozy funkcjonalizowanej molekułami heterocyklicznymi”

Praca doktorska mgr Igi Jankowskiej wykonana została w Środowiskowym Laboratorium Badań Radiospektroskopowych Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Jadwigi Tritt-Goc i promotora pomocniczego dr Adama Rachockiego. Rozprawa ma 169 stron i 4 rozdziały, podsumowanie, spis literatury zawierający 175 pozycji oraz 6 dodatków.

Praca przedstawia badania naukowe podjęte przez autorkę w celu zsyntetyzowania i przebadania materiałów wykazujących protonowe przewodnictwo elektryczne powyżej temperatury 100°C. Materiały te oparte są na mikrokryształicznej celulozie sfunkcjonalizowanej cząstkami heterocyklicznymi zawierającymi atomy azotu. Motywem wyboru przedmiotu badań było poszukiwanie nowych, ciało-stałych protonowych przewodników polimerowych, które w przyszłości znalazłyby zastosowanie w takich urządzeniach elektrochemicznych, jak akumulatory, baterie, ogniwa paliwowe itp., potrzebne w dynamicznie rozwijającej się obecnie, także w Polsce, produkcji pojazdów o napędzie elektrycznym. Przewodniki te powinny posiadać, jak pisze sama autorka, następujące własności: wysoką przewodność jonową, wysoką stabilność chemiczną, termiczną i elektrochemiczną, wytrzymałość mechaniczną oraz nie zawierać cieczy. Ponadto materiał powinien być tani i ekologiczny (biodegradowalny). Takim bazowym kompozytem polimerowym może być najbardziej rozpowszechniony naturalny biopolimer, którym jest celuloza. Jednym z ośrodków naukowych, które od lat publikują prace dotyczące kompozytów celulozowych jest 8 Zakład Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, posiadający doskonale wyposażone pracownie naukowe. Jako doktorantka mgr Iga Jankowska mogła więc z nich skorzystać planując poznanie struktury i własności nowo zsyntetyzowanych materiałów. Na rys.3.1.1 na str.51 swojej pracy przedstawiła przejrzysty schemat wykorzystanych metod badawczych, jest ich osiem, nie wliczając obliczeń teoretycznych opartych na modelu perkolacji. W szczególności są to: analiza elementarna, dyfraktometria rentgenowska XRD, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, skaningowa kalorymetria różnicowa DSC, analiza termogravimetryczna TGA, spektroskopia fourierowska w podczerwieni FTIR, spektroskopia impedancyjna i metody spektroskopowe NMR.

Po przeczytaniu całości podzieliłam sobie rozprawę doktorską mgr Igi Jankowskiej zasadniczo na dwie części: wprowadzająco-literaturową i eksperymentalną, w której przedstawiono i zinterpretowano wyniki własne. W pierwszej części na 60 stronach autorka zgrabnie opisuje strukturę i własności przewodników jonowych, celulozy oraz związków heterocyklicznych, włączanych do matrycy polimerowej w procesie funkcjonalizacji. Następnie przedstawia zastosowane eksperymentalne metody badawcze oraz model perkolacji. Ta część pracy napisana jest jasno i wyczerpująco, ładnym językiem, porządnie (bez literówek) i zawiera to, co konieczne (wzory i rysunki), aby później zrozumieć interpretację otrzymanych przez nią wyników. Dlatego nie widzę potrzeby bardziej drobiazgowej analizy tej części pracy, napisanej tak, jak potrzeba.

Przechodzę więc do części drugiej. Pierwszym etapem badań było zsyntetyzowanie kompozytów na bazie celulozy mikrokrystalicznej. W tym celu autorka wybrała sześć związków heterocyklicznych, posiadających korzystne właściwości pod względem tworzenia wiązań wodorowych i przewodnictwa protonów. Są nimi: imidazol Im, triazol Tr, benzimidazol benzi, pirazol Pir, oksazol Ox oraz niacyna (kwas nikotynowy). Każdy zsyntetyzowany kompozyt najpierw badany był za pomocą analizy elementarnej, na podstawie której oszacowano ilość reszt glukozy, co następnie zaznaczano w nazwie próbki. Zbadanych zostało 11 próbek, z których, ze względu na maksymalną ilość miejsc aktywnych, czyli ilości cząsteczek heterocyklicznych przypadających na ziarno celulozy, do dalszych badań wybrano, jako najlepszy, 5Cell-Im.

W drugim etapie wykonane zostały dyfraktogramy rentgenowskie oraz obrazy SEM porównujące dane otrzymane dla 5Cell-Im i czystej celulozy. W tym miejscu autorka pisze, że przeprowadzone próby z bezwodną celulozą jako polimeru nie powiodły się. Stąd wniosek, że łączenie imidazolu do celulozy odbywa się poprzez cząsteczki wody znajdujące się na powierzchni mikrokrystalicznych ziaren. Fakt ten potwierdzony jest obrazami SEM, a następnie badaniami FTIR i NMR.

Następne wyniki to termogramy TGA i DSC, pozwalające na poznanie własności termicznych zsyntetyzowanych kompozytów. Niestety oba rysunki przedstawiające termogramy TGA na str.83 (rys.4.2.3) i na str.85 (rys.4.2.4) są identyczne, mimo że podpisane są jako odnoszące się do innych kompozytów (5Cell-im i 76Cell-Tr). W tej sytuacji pozostaje mi tylko uwierzyć w opis autorki ze str.84, interpretujący właściwy, zamiast zdublowanego rysunek, który powinien być na str.85.

Termogramy DSC wykonywane były według dwóch różnych procedur grzania i chłodzenia dla 7 próbek: Cell, 5Cell-Im, 14Cell-Im, 38Cell-Im, 34Cell-Tr, 76Cell-Tr i 6Cell-Nik. Pozwoliło to na stwierdzenie, że w kompozytach z cząstkami heterocyklicznymi ilość słabo związanej wody jest mniejsza dla kompozytów z większą koncentracją heterocykli, a silnie związana woda jest obecna nawet powyżej 100°C.

Spektroskopia fourierowska w podczerwieni pozwala na wykrycie wiązań wodorowych i ich charakterystykę. Za pomocą tej metody autorka porównała widma FTIR otrzymane dla próbek czystej celulozy, imidazolu i kompozytu 5Cell-Im oraz wykonała pomiary ich zależności temperaturowych w zakresie od 25°C do 225°C (przedstawione na mało przejrzystym rys.4.2.12, na którym brakuje informacji co ile stopni mierzono widma).

Bardzo istotnymi pomiarami dla zsyntetyzowanych kompozytów było wyznaczenie ich temperaturowej zależności przewodności elektrycznej za pomocą spektroskopii impedancyjnej. Ze względu na dużą ilość wyników pomiarów stworzono użyteczne skrypty do programu Origin (przedstawione w Dodatkach A i B), za pomocą których obliczano przewodność stałoprądową wprost z eksportowanych danych. Dla części zsyntetyzowanych kompozytów wartości przewodności pokrywały się z wynikami otrzymanymi dla czystej matrycy celulozowej. Jak widać na rys. 4.2...15,16,17,20 i 24 przewodność dla matrycy celulozowej (osuszonej i nieosuszonej), jak i kompozytów 6Cell-Nik i 5Cell-Im silnie zależy od temperatury. Maksymalna wartość przewodności otrzymana została dla próbki 5Cell-Im i wynosiła $2,0 \cdot 10^{-4}$ S/m w temp. 160°C (podczas gdy dla czystej nieosuszonej celulozy wynosi tylko $2,0 \cdot 10^{-7}$ S/m w temp. 70°C).

Wyniki te potwierdzają możliwość praktycznego wykorzystania matrycy celulozowej z imidazolem jako wypełniaczem w syntezie bezwodnych kompozytów, wykazujących dostateczne przewodnictwo protonowe w średniotemperaturowym zakresie pracy.

Jak dalej pisze autorka, przedstawiając na rys. 4.2.25 zależność przewodności stałoprądowej kompozytów Cell-Im od koncentracji cząsteczek imidazolu, otrzymane wyniki sugerują występowanie w tych materiałach zjawiska o charakterze krytycznym, jakim jest perkolacja. W wyniku zastosowania modelu perkolacji obliczono teoretyczne krzywe zależności przewodności stałoprądowej od koncentracji cząsteczek imidazolu, które przedstawione zostały na rys.4.2.25. Pokrywają się one dobrze z punktami eksperymentalnymi i „literaturowymi” wartościami parametrów dopasowania. Dodatkowo, w świetle przyjętej teorii perkolacji okazało się, że pełne pokrycie ziaren celulozowych cząsteczkami heterocyklicznymi nie jest konieczne do osiągnięcia ścieżek przewodzenia.

Ostatnim rodzajem badań otrzymanych kompozytów była spektroskopia NMR, w szczególności spektroskopia ^{15}N w warunkach krospolaryzacji ^1H - ^{15}N i rotacji pod kątem magicznym (MAS). Wyznaczenie struktury kompozytów celulozowych tymi metodami wymagało pokonania dwóch zasadniczych trudności, a mianowicie: zbyt małą koncentrację cząsteczek heterocyklicznych i małą czułość jąder ^{13}C i ^{15}N . Problem ten rozwiązano stosując imidazol wzbogacony w izotop ^{15}N . Dodatkowo wykonano także eksperymenty ^{13}C i ^{15}N CP MAS NMR dla kompozytu 5Cell-Im. Porównanie standardowych widm i tych po zastosowaniu DNP pokazało, że nie ma ona wpływu na strukturę badanego układu i dzięki niej można zbadać heterocykle zawierające naturalną

zawartość azotu ^{15}N .

Podsumowując drugą, eksperymentalną część rozprawy należy podkreślić dużą ilość materiału doświadczalnego otrzymanego przez autorkę za pomocą różnych metod fizyko-chemicznych. Solidne opracowanie danych i ich interpretacja wymagało od mgr Igi Jankowskiej doskonałego opanowania warsztatu eksperymentalnego i posiadania dużych umiejętności badawczych.

Jako największe osiągnięcie pracy doktorskiej mgr Igi Jankowskiej uważam potwierdzenie, że funkcjonalizacja celulozy cząstkami imidazolu w celu uzyskania bezwodnego, ciało-stalowego przewodnika protonowego, zakończyła się powodzeniem.

Uważam zatem, że zamierzony cel pracy został w pełni osiągnięty, choć, jak zwykle w przypadku ciekawego tematu, pozostają zawsze punkty, wymagające dalszych badań. Ale aby je do końca wyjaśnić, potrzeba napisać jeszcze niejedną taką pracę... Pisz o tym i sama autorka, przyznając się (na str.115) do prowadzenia dalszych eksperymentów z nanokompozytami celulozowymi.

Listę drobnych błędów i niedociągnięć rozprawy zamieszczam na dodatkowej stronie.

Kończąc wnioskuję o dopuszczenie mgr Igi Jankowskiej do następnych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie występuję o wyróżnienie rozprawy.



Dr hab. Barbara Blicharska, prof. UJ

Instytut Fizyki UJ

ul. S. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków

Drobne błędy i niedociągnięcia pracy mgr Igi Jankowskiej pt.

„Otrzymywanie i własności polimerowych przewodników protonowych zbudowanych z mikrokryształicznej celulozy funkcjonalizowanej molekułami heterocyklicznymi”

1. str.6, wiersz 6 od dołu, zamiast *autora* ma być *autorki*,
2. str.7, wiersz 15 od góry, zamiast *autora* ma być *autorki*,
3. str.18, wzór 2.1.1, w wykładniku eksponenty brakuje stałej Boltzmanna,
4. str.31, wiersz 11 od góry, myślniki przed temperaturą sugerują temperaturę ujemną?
5. str.38, wiersz 6 od dołu, niepotrzebne słowo *sprężone*,
6. str.41. wiersz 4 od dołu, zamiast *zimniej* ma być *zimnej*,
7. str.41, wiersz 15 od góry, zamiast *zostały* ma być *zostań*,
8. str.42, wiersz 13 od góry, zamiast *znajdują się* ma być *zostań* przedstawione,
9. str.43, wiersz 8 od góry, zamiast *zostały* ma być *zostań*,
10. str.62, wiersz 7 od góry, słowo *proteiny* jest tu niepotrzebne,
11. str.63, wiersz 12 od góry oraz 7, 8 i 4 od dołu zamiast *magnetogiryczny* ma być *giromagnetyczny* (albo po polsku *żyromagnetyczny*),
12. str.64, wiersz 5 od dołu, zamiast *Slichera* ma być *Slichtera*,
13. str.66, wiersz 7 i 9 od góry, zamiast *giromagnetyczny* ma być *żyromagnetyczny*,
14. str.66, na rys. 3.9.4 na osi poziomej jest ujemna temperatura w skali Kelwina,
15. str.70, wiersz 2 od góry, niepotrzebne *1 lub 0*,
16. str.80 została wszyta do rozprawy na „lewą” stronę,
17. str.85, rysunek 4.2.4 identyczny jak rysunek 4.2.3,
18. str.97, wiersz 16 i 15 od dołu, niedokończone zdanie ...*ze srebrnej* (?),
19. str.98, wiersz 3 od góry, zamiast *okręgami* winno być *kółeczkami*,
20. str.100, na rysunku 4.2.15 niektóre punkty (zielone trójkąty) nie są widoczne,
21. str.104, rys.4.2.17 oraz str.113. rys.4.2.24 mała różnica między kolorem czerwonym i różowym,
22. str.128, wiersz 9 od dołu, co znaczy *lub\i* ? ,
23. str.135, wiersz 1 pod rysunkiem, *Jak widać na rysunku...* tu brak numeru rysunku,
24. str. 135, wiersz 4 od dołu, dlaczego numer rysunku jest pogrubiony?
25. str. 138, dlaczego w podsumowaniu autorka pisze o swojej rozprawie doktorskiej jako o innej pracy?
26. str.141, pozycja 2, niepotrzebny przecinek po nazwisku Celik,
27. str.142, pozycja 19, niepotrzebny przecinek po Springer,
28. str. 142. pozycja 21, brak miejsca wydania,
29. str.148, pozycja 98, rodzajnik *the* piszemy małą literą,
30. str. 150, pozycja 115, nawias w złym miejscu,
31. str.135, pozycja 135, *dilute* winno być napisane dużą literą,
32. str.154, pozycja 163, *physikalische* winno być napisane dużą literą.