



POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Prof. Adam Pron

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;
e-mail: apron@ch.pw.edu.pl



Warszawa 24. 09. 2014

Ocena dorobku naukowego oraz autoreferatu dr Marty Płońskiej-Brzezińskiej

(w związku z Jej przewodem habilitacyjnym prowadzonym przez Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu)

Uwagi ogólne.

Marta Płońska-Brzezińska jest absolwentką Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku. Na tym wydziale uzyskała stopnie magistra w 1999 r. oraz doktora w 2005 r, obydwie pod kierunkiem Krzysztofa Winklera. Od 2008 r. jest adiunktem w Instytucie Chemii tego uniwersytetu. Po doktoracie, w latach 2006-2007 odbyła prawie dwuletni staż naukowy (*post-doctoral position*) na Uniwersytecie Clemsona w Południowej Karolinie, pracując pod kierunkiem Luisa Echegoyena. Odbyła też kilka staży krótkoterminowych, których nie wymieniam. W pierwszym okresie badań Kandydatka zajmowała się funkcjonalizacją fullerenów* i badaniem ich właściwości elektrochemicznych, a także ich zastosowaniem w elektroanalizie. Od kilku lat Jej prace badawcze dotyczą praktycznie w 100% fullerenów wielowarstwowych, które nazywa „nanocebulkami”, a dokładniej ich otrzymywania, modyfikacji powierzchni, zastosowania w bioelektroanalizie, a także badania właściwości elektrochemicznych ich kompozytów z polimerami przewodzącymi, tlenkami i wodorotlenkami metali przejściowych oraz polielektrolitami, w aspekcie zastosowania tych materiałów do wytwarzania kondensatorów elektrochemicznych, wykorzystujących pojemność warstwy podwójnej, a także efekt pseudopojemnościowy. Należy w tym miejscu podkreślić, że literatura dotycząca wielowarstwowych fullerenów nie jest obfita. Wynika to między innymi z faktu, że otrzymanie powtarzalnych próbek tych materiałów jest bardzo trudne i wymaga stosowania skomplikowanej aparatury, niedostępnej handlowo.

*Recenzent stosuje pisownię „fulleren” zamiast powszechnie używanej „fuleren”, gdyż uważa, że w nazwach pochodzących od nazwiska (Buckminster Fuller) nie powinno się zmieniać ortografii rdzenia.

Dzięki wieloletniej, owocnej współpracy z Luisem Echegoyenem, Kandydatka ma stały dostęp do takich próbek, co pozwala jej na prowadzenie badań, w wielu aspektach pionierskich.

Marta Płońska-Brzezińska jest autorką 30 artykułów opublikowanych w dwóch uchodzących za czołowe w dziedzinie nauk chemicznych periodykach (*Angewandte Chemie*, *Journal of the American Chemical Society*), a także w innych prestiżowych czasopismach naukowych (*Chemistry of Materials*, *Journal of Materials Chemistry A*, *Journal of Organic Chemistry*, *Chemistry – a European Journal*). 14 z nich przedstawiła jako swój dorobek habilitacyjny, w 13 jest autorem kierującym lub współkierującym badaniami.

Kandydatka spełnia wszystkie wymagania związane z wystąpieniem o przyznanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych.

Opinia o przedstawionych do habilitacji publikacjach naukowych

Marta Płońska-Brzezińska miała dwóch mentorów naukowych, profesorów Winklera i Echegoyena. Udział pierwszego z nich w publikacjach przedstawionych do habilitacji jest niewielki. Drugi jest współautorem wszystkich 14 artykułów, ale z wyjątkiem artykułu przeglądowego (*J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 13703–13714, **H3**) jego udział ogranicza się do dostarczenia próbek niemodyfikowanych fullerenów wielowarstwowych, niedostępnych w Polsce oraz do dyskusji uzyskanych wyników.

Spójne tematycznie publikacje Kandydatki można podzielić na cztery grupy, które recenzent będzie omawiał oddzielnie.

Grupa pierwsza (H1, H6, H10, H11 i H14) - prace dotyczące modyfikacji *post-preparatywnej* fullerenów wielowarstwowych i funkcjonalizacji ich powierzchni, oraz wpływu procesu funkcjonalizacji na ich właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne.

W artykule **H1** (*Carbon*, 67 (2014) 304–317) Autorka opisuje modyfikację *post-preparatywną* fullerenów wielowarstwowych otrzymanych metodą Kuzniecowa. Modyfikacja ta polega na wygrzewaniu tych fullerenów w temperaturze 450°C w obecności łatwo ulegających zwęgleniu cukrów takich jak glukoza i skrobia. Dla cienkich warstw tych materiałów Autorka wyznaczyła pojemność właściwą, w układzie trójelektrodowym, w różnych elektrolitach, wykazując jej wzrost od kilkunastu do kilkudziesięciu procent, w

stosunku do materiału niemodyfikowanego. Artykuł sprawia dobre wrażenie. Poniżej przedstawiam kilka drobnych uwag krytycznych:

- i) Proponowany proces modyfikacji ma pewną wadę. Wychodząc z fullerenów wielowarstwowych o małym rozrzucie wielkości (4-6 nm), obok cząstek o podobnej wielkości, otrzymuje się znacznie większe cząstki, aż do 40 nm, na dodatek o różnym od sferycznego pokroju. Prowadzi to do zmniejszenia strukturalnej i morfologicznej homogeniczności próbki.
- ii) Na rysunkach 2c i 2f obserwuje się punkty eksperymentalne, który wydają się być artefaktem, nie zaznaczono ponadto błędów pomiarów.
- iii) Elektroda odniesienia jest opisana jako drut Ag zanurzony w 0.1M roztworze AgCl. Jest to oczywisty błąd, który niestety Autorka powtórzyła we wszystkich przedstawionych artykułach.

W artykule **H6** (*ChemPhysChem* 14 (2013) 96–100) Autorka opisała ciekawą funkcjonalizację powierzchni fullereny wielowarstwowego, pozwalającą na równoczesne przyłączenie pojedynczej nanocząstki do monokryształu złota i ostrza skaningowego mikroskopu tunelowego. Taka konfiguracja pozwoliła Jej na oszacowanie właściwości transportu elektrycznego w pojedynczym fullerenie wielowarstwowym. Nie mam tutaj istotniejszych zastrzeżeń do tej pracy, drobna uwaga dotyczy braku widma ^{13}C NMR i analizy elementarnej syntezowanych cząsteczek łącznikowych. Pozwolę sobie na jedną uwagę natury bardziej ogólnej. Doświadczenia podobne do opisanych w artykule **H6** stają się coraz bardziej popularne, chociaż ich przeprowadzenie wymaga dużych umiejętności eksperymentalnych. Ich znaczenie dla zrozumienia procesów przeniesienia i transportu ładunku w fullerenie wielowarstwowym jest jednak ograniczone, gdyż badany układ można traktować jako trzy oporniki molekularne, połączone szeregowo. Właściwości transportu ładunku będą więc determinowane efektem tunelowania w praktycznie nieprzewodzących łącznikach molekularnych, a oddzielenie wkładu fullereny wielowarstwowego w badanych procesach transportu nie jest trywialne i na ogół dosyć arbitralne. W przypadku **H6** konduktancję fullereny oszacowano bowiem poprzez ekstrapolację (niestety tylko z dwóch punktów eksperymentalnych), co powoduje, że otrzymane wyniki należy traktować z ostrożnością, o czym zresztą Autorka wyraźnie pisze. Ponadto, utworzenie grup karboksylowych na sferze wierzchniej fullereny wielowarstwowego powoduje poważne zaburzenie struktury elektronowej tej nanocząstki. Podsumowując, jest to elegancki eksperymentalnie artykuł, ale o ograniczonym znaczeniu poznawczym.

H10 (*Carbon* 49 (2011) 5079–5089) jest jedną z najlepszych publikacji Habilitantki. W pracy tej Autorzy proponują ozonolizę jako *post*-preparatywną metodę modyfikacji powierzchni fullerenów wielowarstwowych. W modyfikowanych metodą ozonolizy nanocząstkach oznaczają zawartości wprowadzonych powierzchniowych grup funkcyjnych metodą miareczkowania Boehma. Poddają też zmodyfikowane nanocząstki badaniom metodami spektroskopii Ramana i spektroskopii w podczerwieni. Wreszcie wyznaczają pojemność właściwą warstwy nanocząstek w układzie trójelektrodowym w różnych elektrolitach. Wyniki tych badań jednoznacznie pokazują, że ozonoliza jest lepszą metodą wprowadzania powierzchniowych grup funkcyjnych zwiększających hydrofilowość nanocząstek i ułatwiających ich dalszą funkcjonalizację, niż powszechnie stosowane utlenianie rozcieńczonym kwasem azotowym. Moje drobne krytyczne uwagi dotyczą problemów marginalnych:

i) Wydaje się, że tytuł tego artykułu „*The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis*” nie jest poprawny z językowego punktu widzenia.

ii) Na Rys. 2 wyraźnie widać efekt rezonansowy polegający na zmianie względnej intensywności modów D i G ze zmianą energii linii wzbudzającej. Efekt rezonansowy w zasadzie wyklucza ilościowe podejście do danych spektroskopowych, co autorzy publikacji usiłują czynić.

iii) Widma IR są dosyć kiepskiej jakości.

iv) Wśród silnych utleniaczy stosowanych do modyfikacji powierzchni fullerenów warstwowych Autorka obok nadmanganianu potasu, nadsiarczanu amonu i kwasu azotowego wymienia również kwas solny.

W artykule **H11** (*ChemPhysChem* 12 (2011) 2659–2668) opisane są podobne badania jak w przypadku artykułu **H10**, obiektem badań są jednak nanocząstki modyfikowane tradycyjnie, czyli poprzez utlenianie rozcieńczonym kwasem azotowym. Wyróżnikiem tej pracy są badania mechanizmu elektrolizy powierzchniowych grup karboksylowych. Mój drobny zarzut jest podobny jak w przypadku **H10** i dotyczy próby ilościowej interpretacji widm Ramana, w których obserwuje się wyraźny efekt rezonansowy.

H14 (*Electrochemical and Solid-State Letters*, 13 (2010) K35-K38) jest pierwszym artykułem z omawianego cyklu, dotyczącego modyfikacji powierzchni warstwowych fullerenów w celu zwiększenia ich hydrofilowości i wprowadzenia grup reaktywnych dla dalszej funkcjonalizacji. Praca jest poprawna, chociaż z naukowego punktu widzenia mniej ciekawa niż dalsze publikacje z tej grupy, jest to jednak częsty przypadek, gdy pierwsze wyniki często stanowią inspirację do dalszych, bardziej wnikliwych badań.

Grupa druga (H2, H5, H7, H9 i H12) - prace dotyczące wytwarzania kompozytów fullerenów wielowarstwowych z tlenkami (wodorotlenkami) metali przejściowych, polimerami elektroaktywnymi i polielektrolitami.

W tej grupie publikacji opisane są badania nowych kompozytów zawierających fullereny wielowarstwowe, o potencjalnych zastosowaniach w kondensatorach elektrochemicznych.

W artykule **H2** (*RSC Advances* 3 (2013) 25891–25901) Habilitantka opisuje preparatykę kompozytu wielowarstwowych fullerenów z tlenkiem i wodorotlenkiem niklu oraz badania spektroskopowe i elektrochemiczne tego nowego materiału. Idea wytwarzania takiego kompozytu opiera się na spodziewanej synergii właściwości jego składników. Wielowarstwowe fullereny charakteryzują się małą wartością pojemności właściwej, z kolei wodorotlenki i tlenki metali są materiałami wykazującymi efekt pseudopojemnościowy, ale ich wadą są niskie przewodnictwo elektryczne i stosunkowo wolne procesy wymiany ładunku. Wydaje się, że połączenie przewodnictwa fullerenów z pseudopojemnościowym efektem obserwowanym w tlenkach i wodorotlenkach może prowadzić do materiałów o lepszych parametrach, w aspekcie ich zastosowania w kondensatorach elektrochemicznych. Artykuł jest ciekawy, badania kompozytów szczegółowe i komplementarne. W niektórych kompozytach efekty synergii jest ewidentny. Mam kilka drobnych uwag krytycznych:

- i) We wstępie zauważyć można pewną sprzeczność. Autorka najpierw pisze, że teoretycznie obliczona maksymalna wartość pojemności właściwej Ni(OH)_2 wynosi 2573 F/g, a dwa zdania niżej stwierdza, cytując: „*To our knowledge, the highest specific capacitance, 3152 F/g was achieved for electrodeposited Ni(OH)₂ on nickel foam*”. Tę sprzeczność – wyższa wartość pojemności zmierzona doświadczalnie niż maksymalna wartość obliczona teoretycznie – Autorka pozostawia bez komentarza.
- ii) W kompozytach składających się z dwóch faz o znacząco różnych właściwościach przewodzących perkolacja fazy lepiej przewodzącej ma kluczowe znaczenie dla ich właściwości. Problemu perkolacji Autorka nie porusza.
- iii) Nie określa też błędu pomiaru pojemności właściwej. Czy dziesiąte części farada są w tym przypadku znaczące?
- iv) Wydaje się, że przypisania niektórych pasm IR nie są właściwe. Dotyczy to pasm o liczbie falowej w zakresie 900 cm^{-1} - 400 cm^{-1} . Autorka przypisuje je drganiom rozciągającym Ni-O. Po pierwsze, charakter tego wiązania jest zbyt jonowy, aby można było spodziewać się pasma w widmie w podczerwieni. Po drugie, nawet gdyby wiązanie to było ukierunkowane to masy

drgających obiektów są zbyt duże, żeby takim drganiom przypisywać pasma w tym zakresie widmowym.

Praca **H5** (*ChemPhysChem* 14 (2013) 116–124) dotyczy badań elektrochemicznych kompozytu nanocząstek wielowarstwowych fullerenów i polianiliny. Niektóre formy polianiliny charakteryzują się dużą pojemnością właściwą (600 – 700 F/g), ale wadą tego polimeru jest mała stabilność w cyklicznych procesach ładowania i rozładowania oraz mała szybkość procesów przenoszenia ładunku. **H5** jest jedynym artykułem z tej serii, w którym badano nie tylko wpływ wielowarstwowych fullerenów na właściwości elektrochemiczne polianiliny, ale również jedno- i wielościennych nanorurek węglowych. Autorka zastosowała tutaj polimeryzację *in situ* polianiliny na nanocząstkach zawierających powierzchniowe ugrupowania amido-fenyleno-aminowe, stanowiące centrum wzrostu łańcucha. Autorzy obserwują pozytywny wpływ obecności nanocząstek fullerenowych na właściwości elektrochemiczne kompozytu, jednak efekt nie jest spektakularny. W moim przekonaniu autorzy powinni byli bardziej się skupić na optymalizacji procesu polimeryzacji lub zastosować polianilinę o morfologii nanometrycznych włókien, lepiej nadającą się do tego typu zastosowań. Zauważyłem również drobny błąd w Tabeli 1 – dwukrotnie ten sam stosunek CNO/PANI 9:1

Kandydatka opublikowała jeszcze jedną pracę dotyczącą kompozytu wielowarstwowe fullereny – polianilina, **H9** (*Chem. Eur. J.* 18 (2012) 2600–2608). Praca ta odbiega poziomem *in minus* w stosunku do innych artykułów naukowych Jej autorstwa. Proponuję, aby nie brać tej publikacji pod uwagę przy rozważaniu osiągnięć naukowych p. Marty Płońskiej-Brzezińskiej, tym bardziej, że pozostałe prace z nadmiarem spełniają wymagania dotyczące dorobku habilitacyjnego.

Publikacja **H7** dotyczy preparatyki i badań kompozytu składającego się z utlenionej (przewodzącej) formy poli(3,4-etylenodioksytiofenu) i nanocząstek wielowarstwowych fullerenów. Oprócz pomiarów elektrochemicznych Autorka przeprowadza tutaj badania metodą spektroskopii fotoelektronowej (XPS) i skaningowej kalorymetrii różnicowej. Artykuł jest poprawny, chociaż badany kompozyt nie wydaje się perspektywiczny, zarówno ze względu na stosunkowo małe pojemności właściwe jak i na jego wysoką cenę. Moje drobne uwagi polemiczne dotyczą rozkładu widm C1s, który w przedstawionym przypadku może być dosyć arbitralny, a także nazewnictwa, a szczególnie niewłaściwego używania terminu „*melting peak*”.

Ostatni artykuł z tej grupy (**H12**, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 7761–7768) opisuje preparatykę i badania właściwości elektrochemicznych kompozytów wielowarstwowych

fullerenów z takimi polielektrolitami jak poli(chlorek diallilodimetyloamoniowy) czy polikationowa forma chitosanu. Artykuł jest poprawny, choć otrzymane kompozyty wydają się być mało perspektywiczne.

Grupa trzecia (H4, H8, H13) - prace dotyczące biologicznych i bioanalitycznych zastosowań modyfikowanych fullerenów warstwowych.

Artykuł **H4** (*Chem. Eur. J.* 19 (2013) 5019–5024) dotyczy modyfikacji nanocząstek warstwowych fullerenów związkami wielkocząsteczkowymi, a następnie kwasem merkaptopropionowym w celu immobilizacji cząsteczek aktywnych biologicznie takich jak np. 3,3',4',5,7-pentahydroksyflawon. Oddziaływania pomiędzy 3,3',4',5,7-pentahydroksyflawonem a powierzchniowo modyfikowanymi fullerenami wielowarstwowymi potwierdzono stosując spektroskopię fluorescencyjną. Ważna jest w tym przypadku stwierdzona doświadczalnie nietoksyczność tak modyfikowanych nanocząstek, co może w przyszłości pozwolić na ich zastosowanie w bioanalityce i jako nośników leków. To drugie jest chyba trudniejsze, gdyż funkcjonalizacja makrocząsteczkami powoduje bardzo duży wzrost promienia hydrodynamicznego, co oczywiście utrudnia lub wręcz uniemożliwia wnikanie takich asocjatów poprzez błony komórkowe. Ten ciekawy koncepcyjnie artykuł zawiera jednak błędy w Schemacie 2.

Artykuł **H8** (*Electrochimica Acta* 72 (2012) 61–67) opisuje zastosowanie kompozytowej elektrody składającej się z wielowarstwowych fullerenów i poli(chloru diallilodimetyloamoniowego) do oznaczania dopaminy. Zaproponowana metoda opiera się na elektrochemicznym utlenianiu dopaminy do dopaminochinonu w pierwszym etapie i aminochromu w drugim. Istotnym osiągnięciem jest tutaj możliwość oznaczania dopaminy w obecności kwasu moczowego i kwasu askorbinowego, które w przypadku innych metod oznaczania taki pomiar zakłócają. To interesujący koncepcyjnie artykuł. Mam tylko drobną uwagę dotyczącą Rysunku 1a, pokazującego obraz mikroskopowy warstwy poli(chloru diallilodimetyloamoniowego). Autorka interpretuje obserwowane regularne czteroramienne obiekty jako małe kryształy tego polimeru. Wydaje się to mało prawdopodobne biorąc pod uwagę trudną zazwyczaj krystalizację związków wielkocząsteczkowych.

Ostatnim artykułem z tej grupy jest praca **H13** (*Chem. Eur. J.* 16 (2010) 4870–4880). Opisuje ona wytwarzanie bioczujnika do detekcji awidyny poprzez silne i selektywne oddziaływania awidyna-biotyna. Autorzy stosują tutaj technikę nanoszenia „warstwa po warstwie”, pozwalającą na precyzyjne monitorowanie ilości osadzanego materiału. Do

detekcji awidyny wykorzystywany jest efekt powierzchniowego rezonansu plazmonowego. Jest to bardzo ciekawe koncepcyjnie i dobrze zrealizowane badania.

Grupa czwarta artykuły przeglądowe (H3)

Ciekawy artykuł przeglądowy **H3** (*J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 13703–13714) stanowi pewne podsumowanie badań Habilitantki dotyczących wytwarzania i badania materiałów węglowych o potencjalnym zastosowaniu w kondensatorach elektrochemicznych. Zaproszenie do napisania przeglądu przez redakcję prestiżowego czasopisma RSC świadczy o tym, że prace Marty Płońskiej-Brzezińskiej są dostrzegane w środowisku naukowców zajmujących się chemią materiałów.

Opinia o autoreferacie Habilitantki

Autoreferat ma właściwą strukturę i dobrze opisuje osiągnięcia Kandydatki. Słabszą stroną jest jego warstwa językowa, w tekście znaleźć można szereg błędów językowych, semantycznych i nomenklaturowych. Pewien niedosyt można odczuć przy omawianiu paramagnetyzmu fullerenów warstwowych i ich właściwości transportu ładunków. Powierzchnowe omówienie wyników badań EPR i pewna niefrasobliwość w opisie właściwości elektrycznych otrzymanych materiałów w żadnym stopniu nie umniejszają oryginalności koncepcyjnej i realizacyjnej opisywanych badań.

Wniosek

W moim głębokim przekonaniu oryginalność koncepcyjna i pionierski charakter badań prowadzonych przez p. Martę Płońska-Brzezińska w pełni rekompensują pewne błędy edycyjne i interpretacyjne w prezentowanych przez Nią publikacjach i autoreferacie. Jestem głęboko przekonany, że Jej dorobek naukowy spełnia wszystkie wymagania ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn. 14 marca 2003 r. (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm. Dz.U. z 2005 r. nr 164, poz. 1365). Jest Ona w pełni przygotowana do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wnoszę więc do Komisji o przyznanie Marcie Płońskiej-Brzezińskiej stopnia naukowego doktora habilitowanego nauk chemicznych.



Adam Proń