

Poznań, dnia 1 września 2022 r.

prof. UPP dr hab. inż. Izabela Ratajczak  
Katedra Chemii  
Wydział Leśny i Technologii Drewna  
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu  
ul. Wojska Polskiego 75  
60-625 Poznań

## RECENZJA

### **Rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Krzysztofa Nowackiego, pt.: „Wpływ czynnika modyfikującego na właściwości fizykochemiczne membran chitozanowych”**

#### **Podstawa wykonania recenzji**

Ocenę pracy wykonano na podstawie Uchwały Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, Politechniki Poznańskiej (RD-7/2/2020) oraz pisma prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek, Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej PP, z dnia 5 lipca 2022 r.

#### **Ogólna charakterystyka pracy**

Praca doktorska Pana mgr. inż. Krzysztofa Nowackiego została wykonana w Zakładzie Chemii Fizycznej, Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydziału Technologii Chemicznej, Politechniki Poznańskiej, pod kierunkiem dr hab. Macieja Galińskiego, prof. PP. W pracy podjęta została tematyka dotycząca wykorzystania metod modyfikacji membran chitozanowych oraz określenie wpływu rodzaju modyfikatora i jego ilości na wybrane właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów w celu ich wykorzystania w kondensatorze elektrochemicznym.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest oryginalną pracą naukową prezentującą rezultaty bardzo rzetelnie przeprowadzonych badań. Ponieważ w Polsce i na świecie badania dotyczące wykorzystania elektrolitów biopolimerowych nie doczekały się jeszcze pełnego rozpoznania, szczególnie w zakresie modyfikacji matrycy chitozanowej, Doktorant, zauważając ciekawą tematykę w tym zakresie, podjął badania oceny wpływu różnych czynników sieciujących na właściwości fizykochemiczne hydrożelowego elektrolitu na bazie chitozanu.

Oceniana dysertacja doktorska jest komputerowo przygotowaną i wydrukowaną monografią, liczącą 240 stron tekstu, na który składa się spis treści, wykaz skrótów i oznaczeń, wprowadzenie, pięć obszernych rozdziałów podzielonych na podrozdziały, podsumowanie części badawczej wraz z wnioskami, bibliografią, a także aneks z dodatkowymi wynikami badań nie zamieszczonymi w części doświadczalnej pracy oraz streszczenie pracy w języku polskim i angielskim. Na stronach 237-240 przedstawiono dorobek naukowy Autora pracy, w tym artykuły naukowe, wystąpienia i postery prezentowane na konferencjach, udział w projektach badawczych oraz odbyte staże naukowe. Monografia zawiera 9 tabel i aż 107 rysunków, w tym m.in. wiele wykresów prezentujących wyniki własnych badań, a także grafiki zawierające opracowanie wyników prac innych autorów cytowanych

publikacji naukowych, schematy prezentujące wykonane doświadczenia, wzory strukturalne związków chemicznych i równania matematyczne. Dodatkowo w aneksie zostały przedstawione wyniki badań zestawione w 4 tabelach i na 16 rysunkach.

Treść i zakres rozprawy odpowiada tytułowi, a układ formalny pracy nie budzi zastrzeżeń. Treść pracy jest merytorycznie spójna, a kolejne rozdziały w logiczny sposób powiązane ze sobą. Konstrukcja rozprawy jest właściwa, tytuły rozdziałów i podrozdziałów dobrze oddają ich treść i umożliwiają śledzenie dociekań Autora. Bibliografia obejmuje 301 pozycji i świadczy o bardzo dobrej orientacji Autora w zakresie problematyki badawczej, będącej obiektem Jego zainteresowań. Praca napisana jest bardzo starannie i poprawnym językiem.

We wstępie pracy obejmującym 2 strony, krótko opisano właściwości i zastosowanie biopolimerów, w szczególności polisacharydów takich jak celuloza czy chityna i chitozan. Autor słusznie zauważa, że jedną z największych zalet potencjalnego wykorzystania biopolimerów jest ich duża dostępność i rozpowszechnienie w przyrodzie oraz fakt, że większość naturalnych źródeł biopolimerów ma charakter odnawialny, dzięki czemu świetnie wpisują się one w strategię „zielonej chemii”. Ponadto, w tej części pracy Autor wskazuje możliwości wykorzystania biopolimerów w elektrochemii, gdzie w szczególności zainteresowaniem cieszą się polisacharydy wykazujące szereg właściwości potencjalnie pożądaných w niektórych konstrukcjach urządzeń elektrochemicznych, które są poważną alternatywą dla polimerów syntetycznych.

Część literaturowa pracy, liczy 78 stron tekstu i składa się z trzech różnej długości rozdziałów, w których przedstawiono w kolejności: w rozdziale 1 – omówienie polisacharydów, z podziałem na cztery podrozdziały, w których bardzo szczegółowo i w sposób wyczerpujący, z wykorzystaniem wielu cytowanych publikacji, omówiono strukturę, właściwości fizykochemiczne i zastosowanie celulozy, chityny, chitozanu i alginianów. Z kolei w rozdziale 2 opisano metody formowania i modyfikacji chemicznej membran polisacharydowych, przy czym w czterech podrozdziałach omówiono membrany na bazie celulozy, chityny, chitozanu i alginianów. Wyeksponowano tu szereg czynników ograniczających zjawisko pęcznienia chitozanu w roztworach wodnych, tak ważnych w procesie formowania i modyfikacji membran polisacharydowych. Rozdział 3 – bezpośrednio związany z tematem pracy – dotyczy wykorzystywania materiałów polisacharydowych w kondensatorze elektrochemicznym. Ten rozdział podzielono na kilka mniejszych podrozdziałów, w których oprócz kompleksowego omówienia ogólnej zasady działania i budowy kondensatora elektrochemicznego, opisano możliwości wykorzystania w nim chitozanu. Należy zauważyć, że Autor w tym rozdziale szczegółowo przedstawił omówienie literatury prezentującej aktualny stan wiedzy z zakresu tematyki rozprawy, pokazując jednocześnie szereg ważnych informacji i umiejętnie przybliżając zagadnienie czytelnikowi jednocześnie podkreślając brak informacji w dotychczasowej literaturze przedmiotu dotyczących wpływu rodzaju modyfikatora i jego ilości w procesie modyfikacji membran chitozanowych na wybrane właściwości fizykochemiczne tychże materiałów, w szczególności wskazując na ich wykorzystanie w kondensatorze elektrochemicznym.

Po części wprowadzającej, następuje przedstawienie celu i zakresu pracy. W oparciu o przeprowadzone studia literaturowe, Autor w pierwszym etapie badań do wytworzenia membrany chitozanowej, wykorzystuje dwuetapową metodę zmieszania roztworu chitozanu z roztworem czynnika sieciującego i odparowania rozpuszczalnika. W ten sposób Doktorant otrzymał szereg bazujących na chitozanie membran charakteryzujących się różną zawartością danego czynnika sieciującego. Kolejne etapy badań pozwoliły Doktorantowi na przeprowadzenie charakterystyki elektrochemicznej membran w stanie hydrożelu oraz wytypowaniu na jej podstawie materiałów wykazujących największy potencjał aplikacyjny w kondensatorach elektrochemicznych.

Część eksperymentalna pracy została przedstawiona na 100 stronach i podzielona na dwa główne rozdziały (Metodyka badań – rozdział 4, Zestawienie i omówienie wyników badań – rozdział 5), w obrębie których wydzielono dziewięć podrozdziałów, które zostały podsumowane w rozdziałach zatytułowanych odpowiednio: Podsumowanie i Wnioski i zredagowane na kolejnych 4 stronach.

W części eksperymentalnej pracy, Autor w pierwszych rozdziałach scharakteryzował związki zastosowane w badaniach, preparatykę i modyfikację membran chitozanowych, metodykę pomiarową, a następnie w kolejnych rozdziałach pracy (podrozdziały od 5.1 do 5.4) przedstawił i omówił wyniki badań. Każdy z tych rozdziałów poświęcony jest konkretnemu zagadnieniu, a Doktorant rozważa w nich wpływ siedmiu zastosowanych czynników modyfikujących na strukturę i właściwości fizykochemiczne membran chitozanowych. Ponadto Doktorant określał skuteczność poszczególnych modyfikacji prowadząc badanie pęcznienia w elektrolicie wodnym (2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Analizując precyzyjnie wyniki, Autor stwierdził, że wszystkie zastosowane warianty modyfikacji niezależnie od typu oddziaływań cząsteczki modyfikatora z łańcuchem polimerowym chitozanu, mają istotny wpływ zarówno na swobodną energię powierzchniową jak i zjawisko ograniczenia absorpcji wodnego elektrolitu przez membranę chitozanową. Ponadto zauważył, że otrzymane membrany w stanie hydrożelu charakteryzowały się wystarczająco wysokim przewodnictwem właściwym, aby rozpatrywać je jako potencjalny pseudostały elektrolit polimerowy, a jedynie ekstremalne zredukowanie efektu pęcznienia w przypadku modyfikacji glioksałem czy kwasem taninowym powodowało niemal całkowity zanik zdolności przewodzenia hydrożelu. Ponadto, Doktorant uzupełniając badania wstępnej charakterystyki elektrochemicznej, wynikami pomiarów elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, woltamperometrii cyklicznej i galwanostatycznego ładowania/rozładowania, zasugerował, że większość kondensatorów z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie chitozanu wykazuje wysoką i zbliżoną do prób odniesienia pojemność właściwą oraz dobrą stabilność cykliczną.

Autor wskazał cenną zależność z punktu widzenia poznawczego i praktycznego wykorzystania, dzięki niebywalej stabilności cyklicznej, kondensatora z membranami modyfikowanymi dialdehydem ftalowym czy aldehydem glutarowym, przewyższającą wartościami pojemności właściwej z komercyjnym separatorem z włókna szklanego.

Należy podkreślić, że wykaz cytowanej literatury jest obszerny, a poszczególne publikacje odnoszą się ściśle do tematyki badań. Obejmują 301 pozycje, a większość z nich wydano po 2000 roku, co wskazuje na tendencję Autora do aktualizowania prezentowanego stanu wiedzy w rozpatrywanym zakresie badań. Doktorant jest współautorem siedmiu publikacji tematycznie związanych z omawianą rozprawą doktorską oraz współautorem szeregu komunikatów konferencyjnych. Bibliografia wskazuje, że zainteresowanie omawianą tematyką badawczą jest obecnie bardzo aktualne, a przedstawiona literatura wskazuje na solidne przeprowadzenie kwerendy.

Kończące pracę streszczenia w języku polskim i angielskim, syntetycznie przedstawiają treść rozprawy.

#### **Atuty rozprawy:**

Przeprowadzone badania są wnikliwe i oryginalne, wykonane odpowiednio do założonego planu. Przedstawione opisy, omówienie i dyskusje zmierzają do ułatwienia wielowątkowego rozpoznania. Autor wykazuje więc umiejętność prowadzenia samodzielnej pracy badawczej i naukowej. Rozprawa wnosi nową wiedzę – w zakresie nauk chemicznych, a w szczególności do zagadnień związanych z badaniami wpływu modyfikacji membran polisacharydowych na ich właściwości fizykochemiczne, w szczególnym zakresie zastosowania w kondensatorach elektrochemicznych. W pracy wykorzystano wiele nowoczesnych technik badawczych w celu przekonującego opisu problemu naukowego. Wyniki prezentowane w pracy mają wysoką wartość naukową i poznawczą. Wykonane badania charakteryzują się istotnymi aspektami aplikacyjnymi, ważnymi zwłaszcza z punktu widzenia wykorzystania biopolimerów, będących alternatywą dla polimerów syntetycznych, jako komponentów stosowanych w urządzeniach elektrochemicznych.

Pod względem edytorskim praca została przygotowana bardzo starannie, zawiera bardzo dużo ilustracji, wykresów, schematów i tabel przedstawiających wyniki badań własnych oraz tych prezentowanych w literaturze przedmiotu, ułatwiających czytanie.

#### **Uwagi do dyskusji:**

W przedstawionej do oceny rozprawie doktorskiej odczuwa się pewien niedosyt w zakresie wskazania kryterium doboru czynnika modyfikującego. Biorąc pod uwagę zastosowane do modyfikacji chitozanu, bardzo różne związki chemiczne pod względem m.in. ich właściwości fizykochemicznych, brakuje wyjaśnienia dlaczego Doktorant zdecydował się na zastosowanie dokładnie tych siedmiu związków chemicznych, wśród których znajdują się m.in. aldehydy, alginian sodu, czy kwas taninowy. Brakuje również uzasadnienia wyboru zakresu stężeń wodnych roztworów czynników modyfikujących zastosowanych w badaniach.

### **Podsumowanie – wniosek końcowy**

Oceniając całościowo rozprawę doktorską stwierdzam, że Autor wykazał w niej dobrą orientację w aktualnym stanie badań na temat właściwości i zastosowania polisacharydów, ze szczególnym uwzględnieniem zagadnień dotyczących ich wykorzystania w kondensatorze elektrochemicznym. Przeprowadzając opisane w pracy badania, Doktorant potwierdził znajomość specjalistycznych metod badawczych i umiejętność ich odpowiedniego doboru do osiągnięcia wyznaczonego celu naukowego. Praca zawiera oryginalne i wartościowe wyniki badań również o znaczeniu aplikacyjnym w zakresie modyfikacji membran najbardziej perspektywicznych pod względem aplikacyjności w testowej komórce kondensatora elektrochemicznego.

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska jest przedsięwzięciem naukowym, które Autor, tak w zakresie formalnym jak i merytorycznym, z powodzeniem zrealizował. Doktorant potrafił postawić ważny problem badawczy i uzasadnić cele, które następnie konsekwentnie zrealizował właściwie dobranymi metodami. Zgromadził obszerny i całkowicie wystarczający materiał źródłowy. W sposób prawidłowy opisał i przedyskutował uzyskane wyniki oraz przygotował rozprawę mającą charakter monografii naukowej, stanowiącej studium w zakresie badania właściwości fizykochemicznych biodegradowalnych membran, mających wykorzystanie w przemyśle elektrochemicznym.

Rozprawa jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego, poszerzającym dotychczasowy stan wiedzy w omawianym temacie. Elementem nowości jest wskazanie wpływu dodatku modyfikującego na strukturę i właściwości membrany chitozanowej oraz jej wykorzystanie w elektrochemii. Uzyskane wyniki wypełniają również lukę w zakresie wpływu zastosowanego materiału stosowanych w hydrożelowych elektrolitach polimerowych na bazie chitozanu, na wartość przewodnictwa właściwego oraz zdolności do pęcznienia.

**Na podstawie powyższej opinii stwierdzam, że rozprawa doktorska pana mgr. inż. Krzysztofa Nowackiego, pt. „Wpływ czynnika modyfikującego na właściwości fizykochemiczne membran chitozanowych”, spełnia wszystkie wymogi stawiane przez Ustawę z dnia 3 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające Ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1669 art. 179). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, Wydziału Technologii Chemicznej, Politechniki Poznańskiej, o dopuszczenie mgr. inż. Krzysztofa Nowackiego, do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Ponadto, mając na uwadze wysoki poziom ocenianej pracy oraz znaczący dorobek naukowy (7 oryginalnych artykułów naukowych tematycznie powiązanych z ocenianą monografią, sumaryczny IF = 24,383), co świadczy o ponadprzeciętnej wartości naukowej, wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, Politechniki Poznańskiej, o wyróżnienie ocenianej dysertacji.

