



Politechnika Koszalińska

# WYDZIAŁ MECHANICZNY

Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. (+48) 94 342-78-81, (+48) 94 347-83-99, fax. (+48) 94 342-67-53, (+48) 94 347-83-92

**Dr hab. inż. Krzysztof Rokosz, Prof. nzw. PK**

Zespół Badawczo-Dydaktyczny Bioinżynierii i Elektrochemii Powierzchni

Katedra Inżynierii Systemów Technicznych i Informatycznych

Wydział Mechaniczny, Politechnika Koszalińska

ul. Raławicka 15-17, PL 75-620 Koszalin

tel. 94 3478 354, e-mail: rokosz@tu.koszalin.pl

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**mgr Bartosza Maranowskiego**

### **pt. "ELEKTROCHEMICZNA SYNTEZA FOTOAKTYWNYCH FILMÓW SELENKU KADMU I JEGO POLIMEROWYCH UKŁADÓW KOMPOZYTOWYCH"**

Podstawę opracowania recenzji stanowi pismo Przewodniczącego Komisji d.s. przewodu doktorskiego prof. dr hab. Pawła Krysińskiego o numerze WCh-531-15/2017 z dnia 11 września 2017. Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pod tytułem "Elektrochemiczna synteza fotoaktywnych filmów selenku kadmu i jego polimerowych układów kompozytowych" przygotowana przez mgr Bartosza Maranowskiego. Promotorem rozprawy doktorskiej jest prof. dr hab. Marek Szklarczyk, profesor nadzwyczajny Uniwersytetu Warszawskiego.

Przygotowana rozprawa doktorska o objętości 217 stron, zawierająca 138 rysunków, 22 tabel oraz 136 pozycji literaturowych, została podzielona na część literaturową oraz doświadczalną, które zostały poprzedzone spisem symboli i skrótów oraz wprowadzeniem zawierającym cele pracy i krótki wstęp. Praca została zakończona wnioskami, spisem literatury oraz streszczeniem w języku angielskim.

W części literaturowej na ponad 70 stronach Doktorant opisuje podstawy fizyczne półprzewodników, charakteryzuje kadm, selen oraz selenek kadmu, jak i polimery przewodzące. Przeprowadzona analiza literatury jest logiczna i moim zdaniem wystarczająca do sprecyzowania problemu, którego rozwiązania podjął Doktorant. W części doświadczalnej na ponad 120 stronach Doktorant opisuje techniki badawcze, wykaz materiałów i odczynników chemicznych użytych do przeprowadzonych badań. Ta część kończy się merytoryczną dyskusją oraz wnioskami. W doktoracie podjęto się badań zarówno mechanizmów elektroosadzania selenu, jak i elektrochemicznego osadzania selenku kadmu, jak i doboru odpowiedniego polimeru jako materiału zabezpieczającego półprzewodnik przed korozją. Wysoko oceniam również wyniki otrzymane z uzupełniających się metod badawczych (CV, AFM, XPS, SR, XRD, STS, UV-VIS) użytych do charakterystyki otrzymanych powierzchni badanych materiałów. Należy zaznaczyć, że Doktorant do oznaczania przerw energetycznych zastosował spektroskopię prądu tunelowania (STS), co potwierdziło dane z dostępnych źródeł literaturowych. Do kluczowych badań, które zostały wykonane przez Doktoranta, należy dodać również fotoelektrochemiczne pomiary otrzymanych materiałów kompozytowych. Na podstawie zarejestrowanych i poprawnie zinterpretowanych danych pomiarowych Doktorant przeprowadził w dysertacji merytoryczną dyskusję otrzymanych wyników oraz podał trafne wnioski.

Reasumując należy zaznaczyć, że do istotnych osiągnięć Doktoranta należą:

- wykonanie (z pozytywnym efektem końcowym) wielu czasochłonnych eksperymentów odnośnie elektrosyntezy układów kompozytowych CdSe/POMA, POMA/CdSe oraz POMA(CdSe) z udokumentowaniem kolejnych etapów tego procesu poprzez zastosowanie metody AFM *in situ*; należy w tym miejscu zaznaczyć, że nie wszystkie próby w w/w badaniach kończą się od razu sukcesem,
- dobranie podłoża, tj. wysoce zorientowanego grafitu pirolitycznego (HOPG), do osadzania elektrochemicznego selenku kadmu przy otrzymywaniu układu CdSe/polimer,
- zaproponowanie dwóch polimerów z grupy polianilin, tj. poli-o-metoksyaniliny/poli-o-anizydyny (POMA) oraz poli-o-etoksyaniliny (POEA), które można osadzić na otrzymanych powierzchniach osadzonego selenku kadmu; wykazano również, że POEA wykazuje lepsze właściwości przewodzące niż POMA,



- spośród przebadanych systemów system CdSe/POMA/HOPG zidentyfikowano jako układ o największej wartości fotoprądów, tłumacząc to odpowiednią grubością filmu zapewniającą najlepszą separację ładunków,
- ustalono, że w środowisku nadchloranów układy kompozytowe ulegają fotokorozji,
- wyznaczono przerwy energetyczne selenku kadmu i układu kompozytowego za pomocą techniki STS oraz stwierdzono utworzenie heterozłącza w materiale kompozytowym,
- opracowano metodykę litografii do celów oszacowania grubości warstw kompozytu

Treść rozprawy stanowi zamkniętą całość, a postawione cele zostały w pełni zrealizowane. Rozprawa jest napisana poprawnym technicznie językiem i posiada starannie opracowaną szatę graficzną oraz stojącą na bardzo wysokim poziomie dokumentację z badań własnych.

Doktorant nie uniknął jednak następujących usterek edytorskich:

- nie wszystkie rysunki skopiowane ze źródeł literaturowych mają do nich odniesienia (np. rys. 9: zasoby1.open.agh.edu.pl); tego typu usterki występują w wielu miejscach,
- niekonsekwencja w opisie rysunków, np. w "rys. 7." po cyfrze jest kropka, czego nie ma w rys. 8; w rys. 3 na końcu opisu jest kropka, co również jest nieujednolicone w całej pracy;
- brak w wielu miejscach spacji; usterka występuje poprzez całą pracę, jednakże może ona wynikać z różnych wersji programu WORD, które były używane podczas korekty pracy,
- na rys. 22 wszystkie opisy powinny być poprawione w programie graficznym, jeżeli Doktorant zdecydował się edytować ten rysunek,
- na stronie 42 stopnie utlenienia są podawane liczkami arabskimi (+2, 0), natomiast na stronie 46 i 52 liczbami rzymskimi (-II); w pracy powinna być jedna koncepcja tego zapisu,
- na stronie 43 w tabeli 2 jednostki są podawane w nawiasie kwadratowym " [ ]" lub po ukośniku prawym "/", co powinno być ujednolicone,
- na stronie 47 Autor używa dwóch zapisów (z i bez spacji dla H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>): kwas selenowy(VI) oraz kwas selenowy (VI); moim zdaniem bardziej poprawny jest zapis bez spacji,

- na rysunku 48 B w miejscu " $i_{pc}$ " powinno być " $E_{pc}$ ",
- w opisie tabeli 8 jest "... Rys, 29" a powinno być "... Rys. 29",
- w całej pracy są błędy nieuwagi, np. na stronie 58 jest "ZN, a powinno być "Zn"; na stronie 89 jest "odracalnym" a powinno być "odwracalnym"; na stronie 101 jest "porwadzonych" a powinno być "prowadzonych"; na stronie 103 w ostatnim wierszu jest "0.1M", a powinno być "0,1M",
- na rysunku 49 (a) nie ma osi poziomej,
- przedstawione na stronie 106 opisy metodyki odnośnie dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i spektroskopii XPS są bardzo krótkie (1-2 zdania) bez konkretnych danych parametrów,
- na stronie 106 w drugim wierszu od dołu podano, że użyto dźwigni typu "XXXX", co warto skomentować,
- na stronie 112 Autor podaje, że będzie używał spektroskopii SIMS, jednakże w dalszej części pracy są zaprezentowane wyniki spektroskopii STS.

Pomimo powyżej wymienionych usterek, które nie wpływają na merytoryczną stronę pracy, należy zaznaczyć, że w dysertacji zaprezentowano nowe i bardzo ciekawe wyniki odnośnie elektrochemicznej syntezy fotoaktywnych filmów selenku kadmu i jego polimerowych układów kompozytowych. Należy również zauważyć, że Doktorant jest współautorem czterech publikacji, zaprezentowanych poniżej, które są odnotowane na Web of Science, co jest wynikiem wyróżniającym i ponadprzeciętnym.

1. **Maranowski B.**, Strawski M., Osowiecki W., Szklarczyk M., Study of selenium electrodeposition at gold electrode by voltammetric and rotating disc electrode techniques, Journal of Electroanalytical Chemistry, 52, 2015, 54-59.
2. Szydłowska J., Krzyczkowska P., Salamończyk M., Górecka E., Pocięcha D., **Maranowski B.**, Krówczyński A., Gelling and fluorescent mesogens of quinoxaline analogs, Journal of Materials Chemistry C, 41, 2013, 6883-6889.
3. Granicka L.H., Antosiak-Iwańska M., Godlewska E., Strawski M., Szklarczyk M., **Maranowski B.**, Conformal nano-thin modified polyelectrolyte coatings for encapsulation of cells, Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology, 39(5), 2011, 274-280.

4. Strawski M., Szklarczyk M., **Maranowski B.**, Bieńkowski K., Studies of stoichiometry of electrochemically grown CdSe deposits, *Electrochimica Acta*, 55(28), 2010, 8908-8915.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do recenzji praca doktorska "Elektrochemiczna synteza fotoaktywnych filmów selenku kadmu i jego polimerowych układów kompozytowych" przygotowana przez mgr Bartosza Maranowskiego spełnia w mojej opinii wymogi ustawy "O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki", w związku z czym wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA  
WYDZIAŁ MECHANICZNY  
75-620 Koszalin, ul. Raclawicka 15-17  
tel. 94 347 84 38, fax 94 342 67 53



Koszalin, 20.11.2017

Dr hab. inż. Krzysztof Rokosz, Prof. nzw. PK