

Dr hab. Leszek Stobiński, prof. NTUT, Taiwan, emeryt.

Warszawa, 15.10.2022

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej,

Politechnika Warszawska

00-645 Warszawa, ul. Waryńskiego 1

## Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Sandry Żarskiej

Przedmiotem niniejszej recenzji jest praca doktorska, na podstawie której Pani mgr Sandra Żarska, zgodnie z: *i*) Ustawą z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U z 2014 r. poz. 1852 z 2015 poz. 249, art. 16, 18 a i 21), *ii*) „Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego” (1.09.2011 Dz. U. Nr 196 poz. 1165), *iii*) „Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 października 2015 r. (Dz. U z 2015 r. poz. 1842), *iv*) Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 roku (Dz. U z 2018 r. poz. 261) ubiega się o stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk ścisłych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Do opracowania recenzji wykorzystałem pracę dokorską w formie elektronicznej i papierowej przesłanej mi przez Przewodniczącego Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie.

Według uzyskanych przeze mnie informacji Pani mgr Sandra Żarska nie ubiegała się o nadanie stopnia doktora w innej jednostce.

Praca była częściowo finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki z projektu badawczego PRELUDIUM 14, nr. 2017/27/N/ST8/00662 w latach 2018-2022.

Część badań była wykonana w trakcie odbytych przez Doktorantkę staży zagranicznych we Włoszech, Hiszpanii i Rumunii.

Recenzowana praca zawiera Rozdziały:

STRESZCZENIE

ABSTRACT

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

- I. CZĘŚĆ LITERATUROWA
- II. TEZA I CEL PRACY
- III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA
- IV. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Nfjgnęto 02.11.2022

WNIOSKI  
LITERATURA CYTOWANA  
SPIS RYSUNKÓW  
SPIS TABEL  
DOROBK NAUKOWY

W istotnym dla rozprawy Rozdziale „Dorobek Naukowy” (str. 149) zawierają się podrozdziały:

- 1) Publikacje własne, jako współautorka - 10 prac (wszystkie te prace opublikowano w wysoko cenionych, międzynarodowych czasopismach z listy JCR. 7 z nich jest bezpośrednio związanych z rozprawą doktorską).
- 2) Projekty, w których doktorantka brała udział: w projekcie NCN 2017/27/N/ST8/00662 jako Kierownik projektu oraz w dwóch Projektach Badawczo-Wdrożeniowych – Inkubator Innowacyjności 2.0 i 4.0 jako Wykonawca.
- 3) Staże naukowe zagraniczne i badania naukowe (4 staże).
- 4) Patenty i zgłoszenia patentowe (3 pozycje).
- 5) Wystąpienia na konferencjach krajowych i zagranicznych (komunikaty ustne) (8 pozycji).
- 6) Uzyskane nagrody i wyróżnienia (5 pozycji).

#### OCENA PRACY DOKTORSKIEJ

Tytuł rozprawy stanowiącej podstawę ubiegania się w postępowaniu o nadanie stopnia doktora brzmi „Wielościennie nanorurki węglowe funkcjonalizowane podstawnikami selenoorganicznymi: synteza, badania strukturalne i próby wykorzystania w ogniwach elektrochemicznych”.

Praca ma format A4 i liczy 152 strony. Pierwszy rozdział to Streszczenie w języku polskim i angielskim (istotne), po którym następuje Wykaz Stosowanych Skrótów i Symboli (bardzo ważna część pracy), następnie: I. Część Literaturowa, II. Teza i Cel pracy, III. Część Doświadczalna, IV. Omówienie Wyników Badań, Wnioski, Literatura Cytowana, Spis Rysunków, Spis Tabel oraz Dorobek Naukowy, jak też wymieniono powyżej.

Praca jest dość obszerna, napisana w klasycznym przejrzystym stylu, zawierająca dużo cennych własnych, oryginalnych wyników badań.

Przechodząc do poszczególnych rozdziałów należy podkreślić, że bogata Część Literaturowa (str. 12-51) szczegółowo opisuje właściwości fizykochemiczne nanorurek węglowych (CNTs), strategie ich modyfikacji i funkcjonalizacji oraz możliwości zastosowania CNTs w technologii magazynowania energii.

Przechodzę teraz do szczegółowego omówienia tekstu. Moje uwagi oznaczę numerami z zaznaczeniem strony, której te uwagi dotyczą. Proszę Doktorantkę o ustosunkowanie się do moich uwag.

#### Uwagi - komentarze

1. Str. 6 Podana jest tutaj charakterystyka nanorurek (CNTs), jak duża powierzchnia, zwilżalna przez elektrolit..... Warto użyć tutaj wyrażenia powierzchnia właściwa CNTs. Co Doktorantka rozumie przez zwilżalną powierzchnię CNTs przez elektrolit? To nie jest ogólna cecha CNTs.
2. Str. 6 Czy znana jest toksyczność pochodnych selenofosforowych (fosforoorganicznych selenokwasów)? Ta cecha może decydować o przyszłych zastosowaniach tych związków.
3. Str. 6 W pracy jest mowa o bromowaniu CNTs, są publikacje i patent Doktorantki na ten temat. Proszę się odnieść do patentu PL 223267B1 (data zgłoszenia 03/11/2011), którego jestem współtwórcą i wskazać na różnicę w opisie tych dwóch patentów opisujących reakcję bromowania CNTs.
4. Str. 6 Odnośnie wszystkich stosowanych w pracy technik analityczno-badawczych, częściowo Doktorantka wskazała gdzie i w jakiej jednostce naukowo-badawczej były wykonane, ale nie wszystkie. Proszę o uzupełnienie tej listy.
5. Str. 7 Mam uwagę dotyczącą nazewnictwa niemodyfikowanych/niefunkcjonalizowanych nanorurek węglowych. Doktorantka używa nazwy - natywne nanorurki węglowe. W polskiej literaturze używa się zwykle nazwy – surowe nanorurki węglowe, względnie z angielska „as prepared” lub „as grown”. Proszę o komentarz w tej sprawie. Jeszcze krótka uwaga dotyczące surowych nanorurek węglowych. Węgiel typu sp<sup>2</sup> stosunkowo łatwo utlenia się, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze w atmosferze utleniającej (np. powietrze) i w obecności nanocząstek żelaza, niklu, manganu, które są pozostałością po katalizatorach syntezy CNTs. I w związku z tym, kupując surowe nanorurki, kupujemy je częściowo sfunkcjonalizowane, utlenione, z czego nie zawsze zdajemy sobie sprawę. Doktorantka pokazała w swojej analizie EDS (Tab.5 str. 81), iż zawartość tlenu w surowych wielościennych nanorurkach (MWCNTs) wynosi 9,5% wag. (skąd on się tam wziął?). Proszę o komentarz.
6. Str. 10 Chciałem zwrócić uwagę, że dobrym pomysłem jest umieszczenie na początku rozprawy doktorskiej listy skrótów i symboli, co się chwali!
7. Str. 13 Doktorantka wymienia tutaj alotropowe odmiany węgla i wspomina, że nanorurki to zwinięte w rurki arkusze grafitowe w skali nano, w dodatku są zamknięte półczaszami fulerenów. Otóż nanorurki węglowe to są cylindryczne formy węgla typu sp<sup>2</sup> (cylindry bez szwów), niekoniecznie zakończone półsferami. W teoretycznych modelach **tak**, a w realnych próbek CNTs **nie**, szczególnie w wielościennych nanorurkach. Zwinięte arkusze grafenowe



- tworzą natomiast włókna węglowe, ale nie nanorurki (włókna węglowe nie muszą mieć pustego wnętrza tak, jak to mają nanorurki).
8. Str. 17 Niefortunne stwierdzenie: ....nanocząstki na bazie metali...., czy nie prościej powiedzieć – nanocząstki metali?
  9. Str. 19 Po raz pierwszy słyszę, że średnica jednościennej nanorurki (SWCNTs) wynosi 27 nm, a MWCNTs – 80-90 nm. Czy to nie pomyłka?
  10. Str. 21 Nanorurki węglowe nie mogą być metalami lub półprzewodnikami, bo są zbudowane z węgla typu sp<sup>2</sup>. Mogą się natomiast cechować półprzewodnikowym lub metalicznym (też balistycznym, kwantowego charakteru) przewodnictwem elektrycznym.
  11. Str. 22 Słabe magnetyczne właściwości nanorurek bez wątpienia pochodzą ze śladów katalizatorów metali przejściowych.
  12. Str. 29 Jest tam stwierdzenie: nanorurki są nie rozpuszczalne w wodzie ze względu na ich hydrofobowy charakter (piasek jest hydrofilowy i nie rozpuszcza się w wodzie!). CNTs po funkcjonalizacji mogą stać się hydrofilowe i będą rozpuszczać się w wodzie? Na pewno nie, natomiast mogą tworzyć zawiesiny, koloidy w wodzie. To są dwa różne zjawiska, tworzenie roztworów rzeczywistych poprzez rozpuszczanie ciała stałego w wodzie i tworzenie wodnych zawiesin (koloidów). Proszę o komentarz.
  13. Str. 34 (podrozdział 2.2) i Str. 55 (podrozdział 2.1) jest mowa o bromowaniu nanorurek. Proszę o komentarz w świetle dwóch patentów (patrz też pkt. 3).
  14. Str. 54 Chwali się przedstawienie na początku Rozdziału „Część Doświadczalna” listy zastosowanych materiałów i odczynników chemicznych.
  15. Str. 80 Analiza EDS jest to analiza pierwiastkowa, nie rozróżnia form chemicznych pierwiastków (tu bromu). Może to być brom wolny lub związany kowalencyjnie. Proszę o komentarz.
  16. Str. 81 Analiza EDS pokazuje, że surowe MWCNTs zawierają aż 9,5 % wag. tlenu. Informacja ta jest bardzo istotna dla wyjaśniania mechanizmu bromowania „surowych” nanorurek, de facto już mocno utlenionych! Proszę o komentarz w tej sprawie.
  17. Str. 82 Funkcjonalizacja CNTs bromem nie tylko wprowadza pary 5-7 do struktury nanorurki, ale również tworzy luki („dziury”), poważne defekty w strukturze nanorurek. Warto by uzyskać obraz HR-TEM dla rozdzielczości 5 nm. Proszę o komentarz w tej sprawie.
  18. Str. 82-85 Obrazy TEM (Rys. 53-56) ilustrują pokaźne ilości węgla amorficznego w zastosowanych tutaj MWCNTs. Węgiel ten usytuowany jest zarówno wewnątrz nanorurek, a przede wszystkim na powierzchni MWCNTs. Podczas bromowania MWCNTs ilość węgla amorficznego wyraźnie zmniejsza się.
  19. Str. 94 Powiększenie odległości pomiędzy cylindrami MWCNTs (z 3,479 do 4,629 Å) po procesie bromowania niezbitcie świadczy o tym, iż atomy bromu w dużej liczbie interkalują do przestrzeni

pomiędzy rurkami w strukturze MWCNTs. Interkalowany brom wcale nie musi być tutaj kowalencyjnie związany z węglem MWCNTs.

20. Str. 102 Warto wykonać dla badanych próbek widma w podświetleniu w modzie ATR. Badana próbka może być wówczas nałożona jako cienka warstwa osadzona na kryształach diamentu lub krzemu. Być może tutaj uda się uzyskać dla badanych próbek widma FTIR-ATR o wyższej rozdzielczości.
21. Str. 106 Krzywa TG pokazuje, że ubytek masy surowych MWCNTs wyraźnie spada poniżej 10%, pomimo obojętnej atmosfery w jakiej prowadzi się badanie. O czym to mogłoby świadczyć? Jedną z możliwych wyjaśnień to takie, iż grupy tlenowe zawarte w surowych MWCNTs utleniają częściowo w wysokiej temperaturze węgiel nanorurki do postaci gazów CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, które desorbując zmniejszają masę badanej próbki.
22. Str. 110 Co Doktorantka rozumie przez potencjał korozyjny nanorurek?
23. Str. 55 i 70 znad piszemy razem. Jest to błąd typu *czeski błąd* powstały przez nieuwagę lub przemęczenie Doktorantki, w sumie bez znaczenia dla całości cennej rozprawy doktorskiej.

## PODSUMOWANIE

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską Pani Sandry Żarskiej oceniam wysoko.

Można stwierdzić, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie kryteria nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązania wielu problemów naukowych. Doktorantka wykazuje dobrą ogólną wiedzę teoretyczną w tej dyscyplinie, którą reprezentuje oraz posiada umiejętność prowadzenia badań naukowych i kierowania projektem badawczym.

Należy dodać, że problemy poruszane w dysertacji Pani Sandry Żarskiej są istotne dla rozwoju dyscypliny Chemii, Inżynierii Materiałowej oraz Nanotechnologii. Przeprowadzono wiele nowych syntez, tj. funkcjonalizacji i modyfikacji nanorurek węglowych oraz wykonano ich staranną fizykochemiczną analizę. Następnie zbadano możliwości wykorzystania nowo otrzymanych nanomateriałów jako potencjalnych składników ogniw litowo-jonowych.

Złożona rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki z 14 marca 2003 (Dz.U. z 2017 r. po. 1789 z późn. Zmianami) w związku art. 179 ust. 1 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz.1 669) i wnoszą o dopuszczenie Pani Sandry Żarskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie z uwagi na znaczenie naukowe i aplikacyjne uzyskanych wyników wnioskuję do Rady Wydziału o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani Sandry Żarskiej. Dorobek naukowy Doktorantki jest bardzo dobry, obejmuje 10 publikacji. Ponadto Doktorantka jest kierownikiem projektu NCN. Ten

bogaty dorobek i sukces związany z kierowaniem projektem NCN świadczy o dużym zaangażowaniu Pani Sandry Żarskiej oraz zdecydowanie wzbogaca dotychczasową wiedzę, wyznaczając jednocześnie nowe obszary i kierunki badawczo-aplikacyjne dla nanorurek węglowych w technologii magazynowania energii.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'A. Stobierski', is positioned in the upper right quadrant of the page. The signature is fluid and cursive, with a small comma at the end.