



# **Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk**

---

**Zakład Procesów Elektrodynamicznych**

**prof. dr hab. Marcin Opałło**

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 3375

Fax +(48 22) 343 3333

E-mail: mopallo@ichf.edu.pl

24 czerwca 2014

## **Recenzja rozprawy doktorskiej**

**„Otrzymywanie i badanie właściwości materiałów zawierających "małe"  
nanocebulki węglowe”**

**mgr Joanny Brezko**

**z Instytutu Chemii Uniwersytetu w Białymstoku**

Recenzowana rozprawa dotyczy metod otrzymywania cienkich warstw materiałów kompozytowych, których jednym ze składników są nanocebulki węglowe, charakteryzacji tych materiałów oraz wykorzystania ich wybranych właściwości. Została ona wykonana w Zakładzie Metod Fizykochemicznych, Instytutu Chemii, Uniwersytetu w Białymstoku, pod kierunkiem prof. dr hab. Krzysztofa Winklera. Mieści się ona w popularnym nurcie badawczym dotyczącym syntezy i właściwości nowych materiałów kompozytowych opartych na nanomateriałach i poszukiwaniem ich potencjalnych zastosowań.

Układ rozprawy jest standardowy. Składa się ona ze wstępu, części literaturowej, części doświadczalnej, podsumowania i cytowanej bardzo obficie (670 pozycji) literatury. Tekst rozprawy jest poprzedzony spisami rysunków, schematów i tabel, co być może miałyby sens gdyby zawierały informację na której stronie rozprawy znajduje się dany element. Natomiast umieszczenie tamże wykazu skrótów

i symboli jest jak najbardziej sensowne choć wiele z nich jest ponownie definiowanych w tekście i to czasem kilka razy.

Wstęp do rozprawy, zawierający również cel pracy, jest bardzo zwięzły i pozostawia pewien niedosyt. Chętnie bym się dowiedział czy oprócz niewielkiego wykorzystania nanocebulek węglowych w materiałach kompozytowych były jeszcze inne przesłanki do podjęcia opisanych w rozprawie badań.

Autorka zatytułowała pierwszą część rozprawy "Część teoretyczna" co jest częstym błędem popełnianym przez licencjatów, magistrantów i doktorantów. Przecież jest to przegląd literatury. Autorka w sposób kompetentny opisuje w nim strukturę i wybrane właściwości nanomateriałów węglowych oraz oparte na nich materiały kompozytowe. Omawia podział tych ostatnich ze względu na ich pozostałe składniki, ich otrzymywanie, właściwości elektrochemiczne oraz wybrane przykłady ich zastosowań. W tej części Autorka koncentruje się przede wszystkim na fulerenach, nanocebulkach i nanorurkach węglowych. Podsumowując, dobór zagadnień opisanych w tej części uważam za właściwy choć zabrakło mi na końcu podsumowania i powiązania z zagadnieniami, którymi zajmowała się w swoich badaniach. I jeszcze dwie uwagi szczegółowe. W opisie nanomateriałów węglowych Autorka opisuje fulereny określając je jako cząstki (str. 6) albo cząsteczki (str. 9). Czy mogą one być jednocześnie i tym i tym? Proszę o komentarz. Autorka pisze też, że za odkrywcę nanorurek węglowych uważany jest Ijima. Tak to prawda, jest uważany, ale błędnie.

Druga część rozprawy to "Część doświadczalna". Autorka opisała w kolejnych rozdziałach stosowane odczynniki, stosowaną aparaturę i techniki badawcze oraz skonstruowany przez siebie bioczujnik i materiały kompozytowe oparte na nanocebulkach węglowych.

W pierwszym rozdziale tej części Autorka zwięźle opisała wszystkie stosowane przez siebie techniki badawcze i aparaturę. Jednak znalazłem w tym opisie pewne błędy i niedokładności. Otóż depolaryzator na pewno nie zaczyna dyfundować do przestrzeni przyelektrodowej w momencie rozpoczęcia eksperymentu (str. 46), on dyfunduje cały czas. Nie zostało wyjaśnione pojęcie odwracalności procesu elektrodowego. W omawianym przypadku to nie prądy katodowe i anodowe są sobie równe (str. 46) a prądy pików katodowego i anodowego, i to pod warunkiem, że współczynniki dyfuzji formy utlenionej i zredukowanej są sobie równe, co nie zawsze

jest spełnione. Autorka nie napisała, że współczynniki liczbowe w równaniach 4 i 5 przyjmują podane przez Autorkę wartości tylko w określonej temperaturze i to pod warunkiem, że pozostałe parametry wyrażone są w konkretnych jednostkach. W opisie spektroskopii impedancyjnej też znalazłem niedokładności. Skutkiem przyłożonego zmiennego napięcia w tej metodzie na pewno nie jest wzbudzenie (str. 50). Nie zawsze odpowiedzią układu jest sygnał przesunięty (str. 50) w fazie a impedancja Warburga nie jest związana tylko z dyfuzją jonów (str. 51). W opisie SPR Autorka posługuje się nieznanym mi pojęciem pola nadkrytycznego (str. 53). W rozdziale dotyczącym spektroskopii Ramana znalazłem widmo nanocebulek węglowych (rys 24b), które ze względu na tematykę rozprawy powinno zostać opisane w tekście.

Prace nad konstrukcją bioczuJNIKA awidyny opartego na zjawisku SPR Autorka rozpoczęła od badań cytotoksyczności nanocebulek węglowych. Następnie dokonała ich modyfikacji biotyną, słusznie śledząc ten proces spektroskopią w podczerwieni, aby stwierdzić ich kowalencyjną funkcjonalizację. Tę samą metodę, a także mikroskopię sił atomowych i badania optyczne metodą SPR zastosowała do śledzenia modyfikacji warstwy aktywnej czujnika i oszacowania jej grubości. Wreszcie pokazała, że zastąpienie bezpośredniej modyfikacji warstwy złota biotyną modyfikowanymi nanocebulkami węglowymi powoduje zwiększenie liczby wprowadzonych do roztworu cząsteczek awidyny. Jeśli jednak wprowadzenie nanocebulek węglowych powoduje zwiększenie powierzchni tego czujnika to czy nie równie dobre byłoby zastosowanie nanorurek węglowych, które zgodnie z tym co napisała wcześniej Doktorantka mają w tej rozprawie stanowić układ odniesienia. Dziwi mnie, że w rozprawie zostały przedstawione wyniki jednego oznaczenia i nie zostały też oszacowane parametry czujnika takie jak czułość. To umożliwiłoby porównanie z innymi materiałami np. nanocząstkami złota i pozwoliłoby na ocenę czy zastosowanie nietłwych w syntezie nanocebulek węglowych jest uzasadnione.

Zasadniczą częścią rozprawy jest synteza materiałów kompozytowych zawierających nanocebunki węglowe, poznanie ich właściwości elektrochemicznych, przede wszystkim pojemności właściwej, i ich zastosowanie w analizie.

Nowe materiały zostały otrzymane w postaci warstw poprzez odparowanie z kropli zawiesiny nanomateriału i takich polimerów jak chitozan czy polichlorek dimetyloamoniowy. Otrzymane filmy mają niejednorodną powierzchnię co jest

zapewne związane z tworzeniem się agregatów nanocebulek. Jednak nie uważam tak jak Autorka, żeby na podstawie obrazów SEM można nabyło wnioskować o porowatości tych warstw (str. 85). Badania ich właściwości elektrochemicznych wskazują na tworzenie się ścieżek perkolacyjnych przez nanocebulki węglowe o czym Autorka nie wspomina. Widać też, że zamiana nanorurek na nanocebulki węglowe nie ma istotnego wpływu na pojemność właściwą tych warstw.

Autorka sporo miejsca poświęciła analizie widm impedancyjnych tych warstw opartej o obwody zastępcze. Jednak rzetelną analizę utrudnia brak dobrego dopasowania i błędów dopasowania poszczególnych elementów. Ponadto nie zgadzam się z Autorką, że pojemność filmów jest określona przez „stały element fazowy” (raczej stałofazowy) (str. 98) a impedancja Warburga ma charakter opornika (tamże). Ciekaw też jestem czy zaproponowany obwód zastępczy był jedynym stosowanym w tej analizie?

Autorka podjęła próbę wykorzystania elektrod modyfikowanych nanocebulkami węglowymi do oznaczania dopaminy. Udało jej się uzyskać rozdzielenie sygnału elektrochemicznego dopaminy od sygnału wybranych substancji przeszkadzających, jednak czułość metody jest bardzo daleka od praktycznych zastosowań.

Kolejna grupa materiałów jakie otrzymała Autorka to kompozyty nanocebulek węglowych funkcjonalizowanych grupami fenyloaminowymi z polianiliną. Funkcjonalizacja miała istotny wpływ na strukturę otrzymanych kompozytów. I w tym przypadku sporo miejsca Autorka poświęciła na analizę impedancji. Ciekaw jestem na jakiej podstawie został dobrany układ zastępczy elektrody modyfikowanej. Zwracam też uwagę, że istnieje wiele przyczyn pojawiania się elementu stałofazowego w układach zastępczych, nie tylko szorstkość elektrody (str. 148). I w tym przypadku pojemność właściwa otrzymanych materiałów jest porównywalna z ich analogami opartymi na nanorurkach węglowych.

Rozprawę kończy krótkie podsumowanie, na podstawie którego trudno dowiedzieć się jakie są najważniejsze wnioski rozprawy. Nie zgadzam się jednak z Autorką, że "nanocebulki węglowe mogą z powodzeniem konkurować z szeroko rozpowszechnionymi nanorurkami węglowymi" (str. 155).

Układ rozprawy jest przejrzysty i czyta się ją dobrze. Edycja jest dość staranna a rysunki i wykresy czytelne. Natomiast ich sposób opisu jest często nie precyzyjny tzn. nie są podane wszystkie szczegóły eksperymentu, którego wynik przedstawiają. Przykładami są rys. 10 i 11. W pierwszym przypadku nie wiadomo jaki był stosunek acetonitrylu do toluenu a w drugim nie wiadomo jaka była elektroda pracująca i odniesienia. Z kolei schemat na rys. 27 dotyczący AFM jest nieopisany.

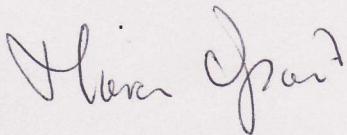
Rozprawa jest napisana w miarę poprawnym językiem polskim choć Autorka nie ustrzegła się, żargonu, nieprecyzyjnych określeń czy po prostu błędów gramatycznych. Podam tylko kilka przykładów. Na str. 51 mowa jest o „wzmózonej”??? dyfuzji. Tamże w opisie wykresu Nyquista znajdziemy: "W jej przebiegu wyróżnić można trzy obszary, w których badany układ wykazuje odmienny charakter elektrochemiczny." Na str. 7 Autorka pomyliła określenie "helisalny" z "helikalny" i użyła nieznanego mi pojęcia "nanotoria". Awidyna (str. 97,100) i cysteamina (str. 101) nie są cząstkami tylko cząsteczkami. Na str. 14 posłużyła się skrótem myślowym "Na aktywność chemiczną fulerenów i większych struktur węglowych wpływ ma ich nienasycony charakter". Autorka pisze też o podnoszeniu homogeniczności (str. 83), dyspersji (str. 153) i niezręcznie używa określenia "intensywność" w stosunku do prądu pikowego str. 49. Jeszcze innym smaczkiem jest zdanie zaczynające się od "przy polaryzacji w kierunku wartości potencjałów ujemnych" (str. 46).

I jeszcze uwaga do tytułu rozprawy. Na pewno oddaje jej zawartość, natomiast użycie w nim słowa „małe” uważam za niezręczność, ponieważ określenie to nie jest precyzyjne, a jak wynika z tekstu rozprawy (np. str. 12) rozmiar nanocebulek jest całkiem dobrze zdefiniowany.

Doktorantka niewątpliwie rozszerzyła obszar badań obejmujący tworzenie materiałów opartych nanocebulkach węglowych i zaproponowała kilka ich potencjalnych zastosowań. Udało się jej pokazać przydatność nanocebulek węglowych do ulepszenia czujnika awidyny. Spreparowała także i scharakteryzowała kilka materiałów nanokompozytowych wykorzystujących nanocebulki węglowe i zademonstrowała ich potencjalne zastosowania. Oznacza to, że osiągnęła cel prowadzonych przez siebie badań. Chociaż na obecnym etapie nie jest jasne czy nanocebulki węglowe mają w proponowanych zastosowaniach przewagę nad innymi nanomateriałami węglowymi to uzyskane wyniki stanowią nowość naukową. Co

więcej wyniki opisane w rozprawie znalazły się już w sześciu publikacjach, których współautorką jest doktorantka co jest imponującym dorobkiem i oznacza, że zyskały już aprobatę społeczności naukowej.

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska „Otrzymywanie i badanie właściwości materiałów zawierających "małe" nanocebunki węglowe” spełnia wymagania ustawowe i wnoszę o dopuszczenie mgr Joanny Breczko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Marcin Opałto