



Politechnika Poznańska  
Wydział Technologii  
Chemicznej



**dr hab. inż. Grzegorz Milczarek, prof. nadzw. PP**  
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej  
Politechnika Poznańska  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

Poznań 02.11.2018 r.

**Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Oleny Butsyk**  
**pt. „Modyfikacja strukturalna i powierzchniowa oraz badania właściwości**  
**fizykochemicznych nanocebulek węglowych”,**

*zrealizowanej pod kierunkiem dr hab. Marty Elizy Płońskiej-Brzezińskiej, prof. nadzw.*

Ciągle rosnące zapotrzebowanie energetyczne oraz kurczące się zasoby paliw kopalnych wymuszają konieczność poszukiwania alternatywnych metod generowania energii. Wykorzystanie energii odnawialnej jest korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego. Okresowość jej występowania wiąże się z jednak koniecznością magazynowania energii w okresach jej nasilonego generowania w celu wyrównania zużycia w okresach o niskiej bądź zerowej produkcji. Jedną z najłatwiej dających się transportować i magazynować postaci energii jest energia elektryczna, stąd też większość działających i eksperymentalnych zintegrowanych układów jej pozyskiwania z odnawialnych źródeł bazuje na tej formie energii.

Stosunkowo prostym i efektywnym sposobem magazynowania energii elektrycznej jest jej gromadzenie w odwracalnych ogniach elektrochemicznych. Naładowane ogniwa elektrochemiczne charakteryzuje duża wartość energii właściwej oraz trwałość jej magazynowania, jednak występujący w nich opór wewnętrzny i ograniczenia kinetyczne reakcji faradajowskich umożliwiają pobór tylko ograniczonych prądów, stąd nie są one efektywne w zasilaniu urządzeń dużej mocy. Ponadto cechują się ograniczoną żywotnością t.j. możliwą do przeprowadzenia ilością cykli ładowania/rozładowania, a recykling zużytych ogni w nastręcza szereg trudności z uwagi na występowanie w nich szeregu metali ciężkich.

Alternatywnymi do ogni elektrochemicznych urządzeniami zdolnymi do gromadzenia i przechowywania energii elektrycznej są kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej inaczej zwane kondensatorami elektrochemicznymi. Ich energia właściwa nie jest najczęściej tak duża jak w przypadku ogni elektrochemicznych, lecz możliwy do osiągnięcia chwilowy pobór mocy może być nawet o kilka rzędów wielkości większy niż w poprzednim przypadku. Stąd kondensatory elektrochemiczne są niezastąpione przy zasilaniu urządzeń dużej mocy lub wymagających dużych mocy rozruchowych. Kondensatory



elektrochemiczne charakteryzują się ponadto znacznie większą od ogniów elektrycznych żywotnością (cyklicznością). Nie bez znaczenia jest też fakt, że materiały elektrodowe wykorzystywane w nich są najczęściej oparte na węglu, który nie nastręcza większych problemów technologicznych przy recyklingu.

Przedłożona do oceny praca przedstawiona jest na 159 stronach manuskryptu. Zawiera 59 rysunków, i 26 tabel. Układ pracy nie odbiega od klasycznej koncepcji prac doktorskich t.j. składa się z trzech głównych części – przeglądu literaturowego i części eksperymentalnej oraz zestawienia wyników badań wraz z ich dyskusją. Całość poprzedzona jest spisem zastosowanych skrótów (3 str.), wprowadzeniem do tematyki (3 str) oraz celem pracy (1str). Pracę kończy podsumowanie wyników z wnioskami (5 str) Dodatkowo zamieszczono zestawienie dorobku naukowego Doktorantki. Przegląd literaturowy i dyskusje wyników oparto na 404 pozycjach literaturowych, obcojęzycznych, opublikowanych w uznanych periodykach z dziedziny chemii, elektrochemii, fizykochemii oraz dziedzin pokrewnych.

Część literaturowa pracy w sposób wyczerpujący opisuje aktualny stan wiedzy dotyczący fizykochemii nanocebulek węglowych, metod ich otrzymywania, modyfikacji struktury, funkcjonalizacji powierzchniowej oraz potencjalnych obszarów zastosowania. W mojej ocenie przegląd ten został dokonany bardzo fachowo i w oparciu o prawidłowo dobrane pozycje literaturowe. Jednak zabrakło mi w tym rozdziale choćby pobieżnego porównania nanocebulek węglowych z innymi materiałami węglowymi choćby nanorurkami węglowymi bądź fulerenami, które też są częściami sferycznymi.

Sposób podejścia do postawionego celu pracy, realizacja eksperymentalnej części pracy i analiza wyników generalnie nie budzą moich zastrzeżeń. Dowodzą wysokiego merytorycznego przygotowania doktorantki do pracy naukowej.  
Do szczególnych osiągnięć pracy zaliczam:

- Kompleksowy przegląd literatury dotyczącej nanocebulek węglowych. Sugerowałbym jego publikację najlepiej po przetłumaczeniu na język angielski w formie pracy przeglądowej.
- Wykazanie złożonego charakteru nanocebulek węglowych jako materiału elektrodowego. Pokazanie możliwości strukturalnej i chemicznej modyfikacji tych struktur.
- Bardzo dokładną charakterystykę fizykochemiczną otrzymywanych materiałów w oparciu o szereg metod spektralnych, termochemicznych i elektrochemicznych.
- Udowodnienie uniwersalnego charakteru zarówno wyjściowych jak i modyfikowanych nanocebulek węglowych jako materiałów elektrodowych użytecznych w procesach magazynowania energii elektrycznej i elektrokatalizy.

Biorąc powyższe pod uwagę całość pracy oceniam wysoko, co nie zmienia faktu, że jako recenzent pracy mam do niej kilka uwag które wymieniam poniżej.

W moim przekonaniu rozdział 6 pracy „Stosowane metody badawcze” jest zbyt obszerny i stanowi swoisty podręcznik metod charakterystyki materiałów, nie tylko węglowych. Nie jest zadaniem pracy doktorskiej gruntowne omawianie podstaw teoretycznych wykorzystywanych metod badawczych. Większość czytelników pracy będzie posiadać wymagane podstawy teoretyczne do jej zrozumienia. W zupełności wystarczyłoby



podanie na jakiej aparaturze, przy jakich ustawieniach i w jakich warunkach przeprowadzona była charakterystyka materiałów, czyli informacje zawarte w rozdziale 5.

Co do strony merytorycznej pracy, choć jest ona generalnie poprawna, mój pewien niedosyt budzi fakt, że badania elektrochemiczne skupione zostały w przeważającej części na aplikacji badanych materiałów jako masy czynnej dla kondensatorów elektrochemicznych. Wyznaczone specyficzne pojemności tych materiałów nie są zbyt wysokie i prawdopodobnie za niskie aby mogły stanowić alternatywę dla choćby węgla aktywnych, szeroko stosowanych w tego typu urządzeniach.

Aplikacyjność badanych nanocebulek węglowych jako warstw wykazujących właściwości elektrokatalityczne została ograniczona jedynie do katodowej redukcji nadtlenu wodoru dla wybranych materiałów. Nasuwa się pytanie, dlaczego w reakcji tej przebadano tylko dwa typy nanocebulek węglowych i czemu ograniczono te badania tylko do jednego analitu? Bazując na swoim doświadczeniu z materiałami węglowymi, jestem prawie pewien, że te i pozostałe materiały mogłyby okazać się użyteczne również w reakcjach anodowego utleniania wielu związków, między innymi tych określanych powszechnie jako „biomolekuły” np. katecholaminy, kwas moczowy i askorbinowy, koenzym NADH itd.

Dodatkowo badania dyspersyjności nanocebulek węglowych zostały przeprowadzone jedynie w oparciu o optyczną ocenę stabilności dyspersji. Bardziej miarodajne i obiektywne byłoby wyznaczenie potencjału dzeta tych materiałów w badanych rozpuszczalnikach.

Uzyskane wyniki podsumowane zostały na nieco ponad czterech stronach dyskusji, jednak bez wyraźnej konkluzji w kilku punktach, której jestem zwolennikiem.

Praca napisana jest poprawnym językiem z zachowaniem powszechnie stosowanych terminologii jednak można w niej natrafić na niewielką ilość błędów natury pojęciowej, stylistycznej i edytorskiej np.:

- ✓ W celu pracy na str. 15 Autorka pisze, że głównym celem pracy jest otrzymanie materiałów, które będą wykazywały „nietypowe właściwości elektrochemiczne i katalityczne”. W moim mniemaniu właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne nanocebulek węglowych, choć nieco odmienne od właściwości innych nanostrukturalnych materiałów węglowych nie są nietypowe biorąc pod uwagę uzyskane wyniki t.j. gromadzenie ładunków w warstwie podwójnej i katalizę redukcji nadtlenu wodoru.
- ✓ Str. 81 – „zdyspersgowanym roztworem tiomocznika”. Albo mamy do czynienia z dyspersją albo roztworem.
- ✓ Str. 107 – „temperatura całkowitego rozkładu boru”. Czy pierwiastki ulegają rozkładowi pod wpływem temperatury?
- ✓ Str. 133 – „W badaniach wykorzystano układ trójelektrodowy zawierający elektrodę pracującą (GC), pomocniczą (blaszkę Pt) lub odniesienia (Ag/AgCl)”. Domyślam się, że Autorka miała na myśli użycie zarówno blaszki platynowej jak i elektrody odniesienia a nie ich alternatywne użycie.
- ✓ Autorka kilkakrotnie używa określeń „najlepsze parametry teksturalne” – str. 146 i 152, – „lepsze parametry teksturalne” – str. 154, „najlepszymi właściwościami teksturalnymi” – str. 155. Dlaczego i jakie parametry teksturalne Autorka uważa za najlepsze i z jakiego powodu?
- ✓ Str. 147, – „uwodnionego promienia jonu” zamiast „promienia uwodnionego jonu”. To samo określenie można spotkać w opisie Tabeli 25.



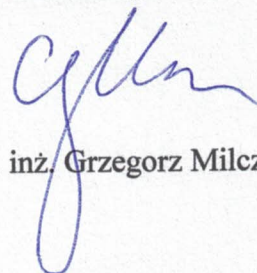
- ✓ Str. 148, – „Poprawione właściwości pojemnościowe”. Co Autorka miała na myśli?
- ✓ Str. 150 – „Modyfikacje nanostruktur węglowych atomami azotu mają charakter zasadowy powodując ich elektrodonorowe właściwości”. Prawdopodobnie Autorka miała na myśli fakt, że elektrodonorowy charakter atomów azotu nadaje charakter zasadowy (w sensie Lewisa) modyfikowanym azotem nanocebulkom węglowym.
- ✓ Str. 149 – „zasady amoniakowej”. Nie ma takiej zasady.

Pracę charakteryzuje staranna szata graficzna jednak z drobnymi mankamentami takimi jak:

- ✓ Brak jednoznacznej konwencji przy oznaczaniu rysunków kilkuczęściowych: czasem są to oznaczenia: (a), (b).....itd a czasem (1), (2)... (rys. 31). Dodatkowo w podpisie rysunku 24 brak jest odniesienia do tych oznaczeń.
- ✓ Wielkość czcionek niektórych legend do rysunków jest tak mała, że praktycznie niemożliwa do rozszyfrowania (rysunki 48 – 51 oraz część oznaczeń na rysunku 55).

Wspomniane uwagi krytyczne nie rzutują na moją wcześniej wspomnianą pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr Oleny Butsyk i mają charakter drugorzędny. Stąd uważam, że przedstawiona do oceny praca spełnia wszelkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim w myśl Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki.

Wnoszę zatem do Wysokiej Rady Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. inż. Grzegorz Milczarek