

Prof. dr hab. Artur P. Terzyk
Wydział Chemii UMK,
87-100 Toruń

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Oleny Butsyk (wcześniej Mykhailiv) „Modyfikacja strukturalna i powierzchniowa oraz badania właściwości fizykochemicznych nanocebulek węglowych.”

Węgiel, jak to napisał kiedyś jeden z edytorów czasopisma Carbon, to „stary ale ciągle nowy materiał”. Zaskakująca ilość nowych form i odmian alotropowych tego pierwiastka przyczynia się do wzrastającego nim zainteresowania, a biorąc pod uwagę możliwość tworzenia kompozytów powoduje lawinowy wzrost prac, w których węgiel odgrywa jedną z głównych ról. Tak też jest z nanocebulkami węglowymi, odkrytymi w 1980 roku przez Sumio Iijimę, legendarnego już dziś japońskiego badacza. I to właśnie nanocebulkom poświęcona jest praca doktorantki.

Od początku zaznaczę, że jestem entuzjastą badań nad nowymi formami węgla, tak też z wielką przyjemnością podjąłem się powierzonej mi przez Radę Wydziału Biologiczno - Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku recenzji rozprawy. W pewien sposób miałem ułatwione zadanie, bowiem doktorantka opublikowała 3 prace (w dobrych i bardzo dobrych czasopismach) i 4 zgłoszenia patentowe zawierające wyniki rozprawy, jest też współautorką siedmiu innych prac i kilkunastu komunikatów konferencyjnych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Ponieważ w zwyczaju mam nieopisywanie zawartości pracy, a jedynie wskazywanie jej dobrych jak i gorszych stron, tudzież sugerowanie pewnych zmian i przedstawianie wątpliwości, zacznę od pierwszej uwagi, która pojawia się podczas analizy treści Wprowadzenia. Na stronie 13 warto było wspomnieć o kontrowersjach towarzyszących odkryciu nanorurek węglowych. Wspomina o nich między innymi Peter Harris w swojej doskonałej książce „Carbon Nanotube Science”. To te kontrowersje są prawdopodobnie powodem nieprzyznania S. Iijimie Nagrody Nobla. Pozytywnie oceniam zwrócenie przez doktorantkę uwagi na fakt, że stosunek powierzchni do objętości nanomateriałów jest głównym czynnikiem determinującym ich właściwości w nanoskali. Na stronie 14 pada jednak dość kontrowersyjne stwierdzenie o tym, że proces modyfikacji nanorurek zachodzi wyłącznie na

ich końcach. Istnieje wiele prac wskazujących, że wszystko zależy od warunków i rodzaju modyfikatora. Możliwe jest, że podczas modyfikacji heteroatomy wbudowują się również w ściany, które ulegają równocześnie częściowemu defektowaniu. Nanorurki mogą również posiadać rozgałęzienia i inne miejsca o dużych naprężeniach, które stają się centrami ataku modyfikatora. Zdanie ze strony 14 „modyfikacja strukturalna prowadzi do zmian właściwości strukturalnych” powinno zostać napisane nieco „zgrabniej”.

Kolejny rozdział „Cele Pracy” tak naprawdę zawiera jedno zdanie dotyczące celów, a resztę stanowi wstępne podsumowanie wyników. Również nieco niefortunne jest sformułowanie „w różnych warunkach temperatury i/lub atmosfery gazu”.

Rozdział 1 napisany jest bardzo dobrze, autorka pokazuje, że zna przedmiot swoich badań. W rozdziale 1.1. warto było jednak ujednolicić podejście do opisu stosunku ilości atomów węgla o różnych typach hybrydyzacji oraz intensywności pasm z widma Ramana węgla typu grafitowego do amorficznego. Tak też na stronie 23 autorka używa stosunku liczby atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 do tych posiadających hybrydyzację sp^3 (i takie dane zamieszcza w Tab.1), natomiast podczas opisu widm Ramana operuje stosunkiem intensywności pasm I_D/I_G . To oczywiście drobiazg, tak jak brak widma dla najwyższej temperatury wyżarzania ($2000\text{ }^\circ\text{C}$), na Rys. 6b (wiem, że autorka wspomniała o tym widmie w tekście). W kilku miejscach w rozprawie można było lekko zmienić styl, na przykład w zdaniu na stronie 26: „Nanocebulki węglowe otrzymane z ND wykazują również paramagnetyczne właściwości, co zostało...” Chyba lepiej brzmiałoby: „...wykazują również właściwości paramagnetyczne...”. Podobnie na stronie 27, zwyczajowo używa się „z elektronami na zewnętrznej powłoce” a nie „w zewnętrznej powłoce”.

Z wielkim zaciekawieniem przeczytałem rozdział 2 dotyczący aktualnego stanu badań nad modyfikacjami strukturalnymi i powierzchniowymi nanocebulek. Szczególnie podoba mi się bardzo umiejętnie napisany fragment dotyczący konwersji nanodiamentów w nanocebulki i towarzyszących temu procesowi zmian, zwłaszcza odległości międzywarstwowych w nanocebulkach. Tutaj mam uwagi odnośnie zastosowania terminu „porozymetria” w kontekście pomiarów adsorpcyjnych. Co prawda z powodu spadku zainteresowania makroporami, które w procesach adsorpcyjnych zachowują się tak jak powierzchnia płaska, nowsze regulacje IUPAC nie wspominają o porozymetrii, jednak można doszukać się takich regulacji w starszych pracach, choćby *Pure & Appl. Chem.*, 46, pp. 71-90, Pergamon Press, 1976, gdzie jasno wspomina się o procedurze uzyskiwania krzywej dystrybucji porów z (i) izoterm adsorpcji (ii) danych otrzymanych z zastosowania techniki porozymetrii rtęciowej. Cytuję: „Porozymetr

rtęciowy dostarcza wyników dystrybucji z obszaru makroporów i większych mezoporów.” Zatem można jednoznacznie stwierdzić, że w literaturze adsorpcyjnej termin porozymetria dotyczy pomiarów porozymetrycznych, polegających na wtłaczaniu rtęci pod ciśnieniem w część mezoporów i w makropory materiału, celem wyliczenia (za pomocą równania Kelvina) krzywej ich dystrybucji (to samo dotyczy dalszych części rozprawy, np. stron 60, 70 itd.).

Druga moja uwaga dotyczy Rys. 9 i jego opisu ze strony 34. „Proces jest przedstawiony dla dwóch pojedynczych nanocząstek i aglomeratów nanocząstek”. Gdyby spojrzeć w taki sposób na Rys. 9 to jeśli po lewej stronie mamy „dwie pojedyncze nanocząstki” po prawej mamy „sześć pojedynczych nanocząstek” więc zasadniczo rysunki te nie różnią się od siebie. Poza tym dwie nanocebunki po lewej stronie rysunku nachodzą na siebie, co z powodu istnienia części odpychającej na krzywej potencjału oddziaływania van der Waalsa jest niemożliwe.

Na stronie 37 autorka stosuje sformułowania: „spektroskopia Ramana” podczas gdy chodzi o „wyniki otrzymane za pomocą metody spektroskopii Ramana”. Wszystkie moje drobne uwagi nie zmieniają jednak faktu, że cały rozdział 2 napisany jest bardzo dobrze, a autorka wnikliwie przedstawiła w nim aktualny stan badań nad modyfikacjami nanocebulek. To ważne, zwłaszcza że w wielu rozprawach takiego przedstawienia aktualnego stanu badań po prostu nie ma.

Rozdział 3 przestawia kierunki badań nad potencjalnym zastosowaniem analizowanych w pracy nanomateriałów. Tutaj moje uwagi dotyczą jedynie terminologii. W całej pracy bowiem autorka używa nazwy „hydrotermiczny” zamiast „hydrotermalny” (z analizy procedury opisanej w [151] wydaje mi się, że chodzi o proces hydrotermalny, choć być może obu terminów można używać zamiennie?) oraz pojęcie „nanomateriał” zamiennie z „nanostruktura”. Rozumiem że w obszarze terminologii trwa spór, czy jeden z wymiarów nanoobjektu powinien być mniejszy niż 100 czy 1000 nm, żeby mówić o nanomateriale. Jednak nanostruktura rozumiana jest w literaturze jako agregat zbudowany z nanoobjektów. Nanomateriał, zatem może być nanoobjektem lub materiałem nanostrukturalnym (nanostruktura) stworzonym z nanoobjektów. Dość niefortunne jest też sformułowanie padające na stronie 53: „odznaczają się one dużo lepszym zachowaniem na zużycie”.

Od strony 56 rozpoczyna się część eksperymentalna rozprawy. Autorka zdecydowała się na opis stosowanych metod. Nie uniknęła przy tym kilku potknięć językowych, np. na stronie 62 „...pomiar próbki polega na przenikaniu wiązki w głąb próbki...”. Podczas opisu techniki XPS na stronie 66 warto było wspomnieć o ograniczeniu metody związanym z głębokością wniknięcia w strukturę powierzchniową badanego materiału (w XPS jest to kilka warstw). Na stronie 70 z

kolei autorka operuje skalą temperatury w Kelvinach, co nie jest zgodne z pozostałością pracy, gdzie używa stopni Celsjusza. Tutaj jednak szczególną uwagę zwraca żargon dotyczący opisu zjawiska adsorpcji, cytuję „Proces adsorpcji jest oparty na zatrzymaniu na powierzchni ciała stałego (adsorbentu) pewnej ilości gazu lub pary (adsorbentu) po kontakcie z adsorbentem.” Zdanie to sugeruje, że adsorpcja zachodzi tylko na granicy faz ciało stałe - gaz, a jak wiadomo, adsorpcja jest po prostu procesem gromadzenia substancji na (dowolnej) granicy faz. Termin „zatrzymanie” wydaje się być dość niefortunny, bardziej stosownym byłby „kumulacja”. Z opisu na stronie 70 (opis wzoru 7) wynika, że adsorpcja zależy od stosunku „ciśnienia adsorbentu w warunkach równowagi” do „ciśnienia pary nasyconej danego adsorbentu w danej temperaturze”. Można zadać pytanie: a co się dzieje jeśli zjawisko zachodzi w temperaturze nadkrytycznej? Ostatnia uwaga co do zawartości podrozdziału 6.2. dotyczy aplikacyjności metody t-plot. Trudno jest zgodzić się ze stwierdzeniem, że metoda ta „wykorzystywana jest do analiz izoterm adsorpcji-desorpcji materiałów mikroporowatych (rzadziej mezo i makroporowatych)”. Doktorantka opiera się w tym miejscu na wynikach pracy [269]. Rozumiem, że autorzy cytowanej pracy [269] mogą zajmować takie stanowisko, jednakże IUPAC wyraźnie nie zaleca tej metody, sugerując jednak wysokorozdzielczą metodę α_s . [Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 2015]. Zresztą w latach bodajże 70-tych ubiegłego wieku miała miejsce dyskusja między Dubininem a de Boerem na ten temat podczas której autorzy doszli do wniosku, że w mikroporach rozmiarów molekularnych pojęcie „monowarstwy”, a co za tym idzie statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego (podstawowe pojęcie metody t-plot) jest trudne do zdefiniowania.

Na stronie 74, wzór 14 - posiada formę z wymagającą zdefiniowania temperatury (oczywiście wiem, że można ją łatwo wyliczyć). W rozdziale 7 przydałaby się tabela podsumowująca wszystkie typy modyfikacji i mniej skomplikowane dla czytelnika oznakowanie próbek. Osobiście pogubiłem się, bowiem na stronie 78 autorka oznacza jako (N-CNO) nanocebulki domieszkowane azotem otrzymane z aminowania (warto było wyjaśnić w tym miejscu: jak?) nanodiamentów. Natomiast na kolejnej stronie (79) ponownie pojawiają się N-CNO jako nanocebulki modyfikowane azotem (za pomocą mocznika, ultradźwięków i reakcji hydrotermalnej). Czy oba materiały to jeden, czy też dwa różne materiały?

Wyniki badań i dyskusja przedstawione są w pracy w bardzo dobry sposób. Na stronach 85-86 występuje niepotrzebne powtórzenie wyjaśnień symboliki pasm otrzymanych w wyniku badań za pomocą spektroskopii Ramana, a nad Tabelą 2 jest odwołanie do rysunku 23b, podczas gdy tak na prawdę chodzi o rysunek 21b. Podczas analizy danych na stronie 88 autorka pisze o „wielkości krystalitów”. Chętnie dowiem się co rozumie pod tym pojęciem? Warto też zauważyć, co autorka przeoczyła, że sporządzając wykres z danych zawartych w Tab.5 i 6, a dokładnie wykreślając temperaturę początkową rozkładu nanocebulek w funkcji pola BET (dane z Tab.6) otrzymuje się liniową korelację (współczynnik determinacji 90.5 %), jeśli pod uwagę weźmie się temperaturę końca procesu (Tab.5 kolumna 4) to korelacja jest jeszcze lepsza, bowiem współczynnik determinacji rośnie aż do wielkości 97.1 %. Być może z powodu różnych atmosfer w których przeprowadzano rozkład nanocebulek korelacja taka jest przypadkowa, a może jej istnienie dostarcza jakiś wskazówek odnośnie mechanizmu procesu rozkładu badanych nanomateriałów? To pytanie pozostawiam otwarte.

Strona 92 rysunek 23 i 24 - co znajduje się na osiach rzędnych? Domyślam się, że chodzi o natężenie prądu? Podobna uwaga dotyczy opisu równania 24. W tym miejscu rodzi się pytanie w jakim celu autorka używała dwóch wzorów celem wyliczenia wartości pojemności właściwej? Do jakich wniosków autorka dojdzie jeśli porówna wyniki otrzymane z obu sposobów dokonywania obliczeń?

Podrozdział 9.2. - pada tutaj stwierdzenie „Domieszkowanie nanocebulek węglowych atomami boru spowodowało zmniejszenie odległości pomiędzy sąsiednimi warstwami grafenowymi do 0.28 nm (Rys.25a), co określa się jako zwiększenie stopnia grafityzacji tych nanostruktur węglowych (Rys.25a-25c). Warto było nadmienić, jakiej startowej wielkości dotyczy owo zmniejszenie?

Najważniejsza uwaga do tej części rozprawy dotyczy danych zamieszczonych na rysunkach 27, 28 i w Tabeli 8. Analiza widm XPS przedstawionych na Rys.27 wskazuje na brak pasma N1s (ok. 400 eV) w materiale CNO. Jest to oczywiste, biorąc pod uwagę opis procedury otrzymywania tej próbki. Jednakże, po borowaniu zgodnie z procedurą opisaną na stronie 78, a prowadzącą do otrzymania nanocebulek serii B-CNO na widmie XPS pojawia się pik N1s. Byłbym wdzięczny, gdyby doktorantka wytłumaczyła pochodzenie azotu powodującego wystąpienie tego piku, bowiem w pracy nie znalazłem wyjaśnienia (podobnie na Rys.28c). W Tabeli 8 pasmo azotowe przyporządkowane jest wiązaniu B-N, ale nadal nie rozumiem pochodzenia azotu.

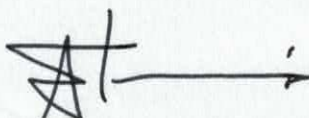
Kilka uwag można zgłosić do analizy danych adsorpcyjno-desorpcyjnych zamieszczonych na stronie 108. Warto nadmienić, że objętości mikroporów są w badanych próbkach bardzo małe i maleją wraz ze wzrostem ilości modyfikatora, co spowodowane może być pojawianiem się B_2O_3 . Na Rys. 36 na osiach rzędnych na pewno nie jest wykreślona objętość porów jak stwierdza autorka.

Rozdział zawierający wyniki badań elektrochemicznych jest bardzo wartościowy i zawiera ważne rezultaty. Szkoda jednak, że autorka nie dodała jakiś danych porównawczych względem innych nanomateriałów, np. w serii o zmieniającym się stosunku węgla sp^2/sp^3 , czyli nanorurki, nanocebulki, nanodiamenty. Myślę, że dane takie są dostępne w literaturze, a czytelnik mógłby dokonać pozycjonowania rezultatów uzyskanych w rozprawie. Na stronie 116 zaciekał mnie Rys. 40 i stwierdzenia dotyczące stabilności dyspergowanych cebulek w roztworach wodnych i niewodnych. Rodzi się w tym miejscu szereg nowych pomysłów, które mogłyby zostać zrealizowane, jak choćby pomiary potencjału zeta i DLS, czasowych zmian wielkości absorbancji przy 800 nm (standard stabilności) i innych pomiarów celem określenia wielkości promieni hydrodynamicznych, ich zmian po modyfikacjach i ogólnie zmiany własności powierzchni po modyfikacji. A jeśli w rozprawie pada stwierdzenie o wpływie azotu na hydrofilowość i zwilżalność, to sugerowałbym dokonanie pomiaru wielkości ciepła immersji lub izoterm (i ciepła) adsorpcji wody. Wyniki tych testów dałyby jednoznaczną odpowiedź na wpływ modyfikacji na własności hydrofilowo-hydrofobowe. Podobnie można pokusić się o pomiary zeta potencjału w środowisku niewodnym, choć zdaję sobie sprawę, że wyniki są tutaj trudne do interpretacji bowiem niewiele wiadomo o mechanizmach stabilizacji koloidów w takich środowiskach. Niemniej najnowszej generacji przyrządy pozwalają na takie pomiary, a software pozwala na wykonanie zaawansowanych obliczeń teoretycznych. Można również dokonać prób pomiaru kąta zwilżania stosując współczesne metody deponowania nanomateriałów na powierzchniach. Nie zdziwiłbym się gdyby nanocebulki wykazały interesujące właściwości jeśli chodzi o zwilżalność.

Co do samych nanostruktur, interesującym byłoby wykonanie pomiarów SAXS celem stworzenia teorii opisującej dystrybucję nanocebulek w fazie objętościowej, a także wpływ modyfikacji chemicznych na taką dystrybucję. Zapewne dostarczony w pracy materiał eksperymentalny może stanowić punkt startowy do podjęcia takich właśnie badań.

Reasumując, rozprawa doktorska mgr. Oleny Butsyk zawiera bardzo ciekawe i ważne wyniki eksperymentalne. Moje uwagi przedstawione powyżej są głównie natury edytorskiej, a kilka wątpliwości o charakterze merytorycznym nie są uwagami „ciężkiego kalibru”. Doktorantka wykonała ogromną pracę, należy bowiem zdawać sobie sprawę, że synteza i obróbka chemiczna nanomateriałów, jak i wykonanie tak dużej ilości badań to bardzo żmudne i ciężkie przedsięwzięcie eksperymentalne.

Dlatego stwierdzam, że przedstawiona do oceny recenzja w pełni spełnia kryteria ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami), co pozwala na dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów postępowania, celem uzyskania tytułu.


6.08.2018