



dr hab. Barbara Pałys, prof. ucz.
Zakład Chemii Fizycznej i Radiochemii
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Warszawa, 10-06-2019

**Recenzja rozprawy doktorskiej pani magister Diany Bobrowskiej
zatytułowanej *Synteza oraz charakterystyka właściwości fizykochemicznych
modyfikowanych nanocebulek węglowych***

Praca doktorska została wykonana pod kierunkiem prof. Marty Płońskiej-Brzezińskiej w Instytucie Chemii Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku.

Tematyka pracy obejmuje zastosowania nanocebulek węglowych do magazynowania energii oraz do konstrukcji ogniw fotowoltaicznych. Nanomateriały węglowe dzięki wyjątkowym właściwościom elektrochemicznym i optycznym cieszą się ogromnym zainteresowaniem elektrochemików. Nanocebulki węglowe są nowym członkiem tej rodziny materiałów względnie mało zbadanym w porównaniu do innych nanostruktur węglowych. W porównaniu do wcześniej od nich znanych nanorurek węglowych różnią się wielowarstwową strukturą oraz możliwością wprowadzania grup funkcyjnych na całej powierzchni, a nie tylko na krańcach. Z tego powodu właściwości fizykochemiczne nanocebulek można dostosowywać do potrzeb.

Tematyka nanocebulek węglowych jest rozwijana w zespole prof. Marty Płońskiej-Brzezińskiej w Instytucie Chemii Uniwersytetu w Białymstoku, który może pochwalić się wieloma publikacjami w tej dziedzinie w prestiżowych czasopismach, takich jak Chemistry- A European Journal, czy Journal of Materials Chemistry A. Pani Bobrowska jest współautorką dwunastu artykułów opublikowanych i dwóch przesłanych do recenzji. Wyniki zawarte w pięciu z tych prac oraz jedno zgłoszenie patentowe stanowią podstawę rozprawy przedstawionej do recenzji. Ponadto wyniki były prezentowane na dziewiętnastu konferencjach krajowych i międzynarodowych. Jest to dorobek naukowy przewyższający przeciętne rozprawy doktorskie w dziedzinie chemii fizycznej.

Autorka rozprawy podjęła się ambitnego zadania modyfikacji nanocebulek węglowych w celu zapobiegania ich agregacji, dobrego mieszania z tlenkami metali przejściowych oraz poprawy zdolności do przenoszenia ładunku. Mieszanki tlenków metali przejściowych z nanocebulkami były badane pod kątem zastosowań w magazynowaniu energii oraz w ogniwach fotowoltaicznych jako warstwa transportująca elektrony lub układ akceptorowy. Jest to tematyka nowa, ciesząca się coraz większym zainteresowaniem.



Rozprawa została podzielona tradycyjnie na część literaturową, opis stosowanych procedur i aparatury oraz część poświęconą wynikom własnym. Rozprawę zamyka streszczenie pracy. Cel pracy jest sformułowany nietypowo po przeglądzie literatury, co jest jednak racjonalne, biorąc pod uwagę fakt, że autorka omawiała w części literaturowej ogólnie właściwości nanostruktur węglowych, bardziej szczegółowo właściwości nanocebulek oraz budowę nanoogniw, gdzie nanocebulki mogą znaleźć zastosowanie. Wiadomości te były niezbędne dla jasnego sformułowania celu pracy doktorskiej. Proporcje pomiędzy poszczególnymi częściami pracy są w mojej ocenie prawidłowe. Rozprawa jest bardzo staranna pod względem edytorskim. W zasadzie nie występują w niej pomyłki językowe. Na uznanie zasługuje również oprawa graficzna z bardzo czytelnymi rysunkami.

Przegląd literatury jest dość obszerny. Autorka odwołuje się do 352 prac naukowych. Część literaturowa rozpoczyna się od krótkiego wprowadzenia. Autorka przechodzi następnie do przedstawienia znanych obecnie nanostruktur węglowych w sposób zwięzły lecz wyczerpujący. Autorka zwraca uwagę na zalety i wady poszczególnych materiałów węglowych. Pewną wątpliwość budzi stwierdzenie, że „grafen jest prekursorem wszystkich materiałów węglowych” (strona 8, pod rysunkiem). Nie dotyczy to chyba nanodiamentu, któremu autorka poświęca sporo uwagi.

Nanocebulki węglowe przedstawione są w osobnym rozdziale, gdzie autorka dobrze opisuje związek pomiędzy metodą otrzymywania, a kształtem i wielkością nanocebulek. Przedstawia również dotychczasowe badania nad zastosowaniem nanocebulek w ogniwach fotowoltaicznych. Dużo uwagi poświęca możliwości zastosowania nanocebulek w superkondensatorach. Opis ogniw fotowoltaicznych wraz z rysem historycznym przedstawia rozdział trzeci rozprawy. Zagadnienia dotyczące ogniw są bardzo uporządkowane.

Punktem, który można było rozbudować jest opis ogniw IV generacji, na przykład można było opisać rolę nanocząstek metali w takich ogniwach lub podając konkretny przykład ogniwa IV, tak jak w opisach innych rodzajów ogniw. Dalej w rozdziale trzecim (strona 44 pod rysunkiem) autorka pomyliła się w opisie ogniwa – napisała „następuje przeniesienie elektronu z poziomu LUMO”. Z poziomu LUMO nie można przenieść elektronu, bo jak wskazuje nazwa jest to „najniższy nieobsadzony orbital molekularny”, czy elektronu na nim nie ma. Jest to jednak przejęzyczenie, biorąc pod uwagę, że rysunek ilustrujący działanie ogniwa przygotowany przez autorkę jest poprawny, jak również dalsza część opisu.

Podsumowując część literaturową, uważam, że autorka odniosła się najważniejszych zagadnień niezbędnych do przedstawienia wyników doświadczalnych. Dobrze przedstawiła obecne badania z dziedziny nanocebulek oraz słabe punkty superkondensatorów i ogniw paliwowych, przez co jasny staje się cel pracy doktorskiej.



Część rozprawy poświęcona wynikom własnym rozpoczyna się od zastosowania wodorotlenku i tlenku niklu do magazynowania energii oraz wpływu nanocebulek na pojemność elektryczną. Doktorantka zastosowała modyfikacje fizyczne wodorotlenku i tlenku niklu za pomocą poliwinylpirolidonu (PVP), 4-dimetyloaminopirydyny (4-DMAP), p-toluenosulfonianu pirydyny (PPST). Modyfikacje te miały na celu poprawę homogeniczności materiału hybrydowego. Autorka badała zarówno wodorotlenek i tlenek niklu z wymienionymi modyfikatorami bez nanocebulek, jak te same materiały z dodatkami nanocebulek. Uzyskała bardzo duże różnice pojemności właściwej, co dowodzi, że nanocebunki sprawdzają się, jako materiały do magazynowania energii. Uważam to, za ważne osiągnięcie naukowe i praktyczne. Należy ponadto zauważyć, że testowane kompozyty zostały bardzo dobrze scharakteryzowane za pomocą wielu metod badawczych. Autorka zastosowała: termogravimetrię, spektroskopię Ramana, dyfrakcję promieni rentgenowskich (XRD), woltamperometrię cykliczną, impedancję, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, co świadczy o rzetelności uzyskanych wyników.

Kolejny rozdział jest poświęcony materiałom zawierającym nanocebunki węglowe oraz tlenek cynku. W tym przypadku dla uzyskania homogenicznej mieszaniny użyła popularnych surfaktantów, takich jak: CTAB, SDS, Triton X-100, Tween 20. Jest to niestandardowy pomysł, który sprawdził się w przypadku przedstawianych badań. Oddziaływanie nanocebulek węglowych z cząsteczkami surfaktantów pozwalało na otrzymanie stabilnych w wodzie roztworów koloidalnych. Do wykazania, że cząsteczki surfaktantów oddziałują z nanocebulkami w roztworach wodnych autorka wyznaczała potencjał zeta oraz prowadziła pomiary średnicy hydrodynamicznej metodą dynamicznego rozproszenia światła (DLS). Zastosowała także inne metody do charakteryzacji próbek – między innymi: mikroskopię elektronową, spektroskopię oscylacyjną (Ramana i FT-IR), XRD, termogravimetrię i wyznaczenie powierzchni właściwej kompozytów metodą BET.

Kompozyty wodorotlenku i tlenku cynku z nanocebulkami zostały zastosowane w warstwach wspomagających transport elektronów w ogniach fotowoltaicznych. Autorka przedstawia zadowalające wyniki testów tego rodzaju ogni, jednak jak sama zauważa, kompozyty tlenku cynku z nanocebulkami wymagają dalszej optymalizacji. Zaprezentowane wyniki są jednak obiecujące.

W kolejnym rozdziale autorka zastosowała modyfikację chemiczną nanocebulek za pomocą podstawienia pochodnymi ferrocenu. Modyfikowane nanocebunki zastosowała jako akceptory elektronów w warstwie aktywnej ogniwa fotowoltaicznego. Zbadała szereg ferrocenowych pochodnych – różniących się łącznikiem pomiędzy nanocebulką, a ferrocenem. Wszystkie ogniwa z podstawionymi ferrocenem nanocebulkami charakteryzowały się lepszymi parametrami w porównaniu do ogniwa z niemodyfikowanymi nanocebulkami, co zachęca do



dalszych badań nad modyfikacją nanocebulek węglowych. Obecne parametry ogniw w ocenie samej autorki jeszcze nie są zadowalające.

Podsumowując część eksperymentalną pracy stwierdzam, że doktorantka przedstawiła szereg możliwych modyfikacji nanocebulek węglowych – zarówno kowalencyjnych, jak niekowalencyjnych. Modyfikacje przyczyniły się do wzrostu stopnia dyspergowalności nanocebulek w roztworach i kompozytach z wodorotlenkami i tlenkami niklu i cynku, co z kolei doprowadziło do znaczącej poprawy właściwości elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych badanych materiałów. Wyniki przedstawione w pracy doktorskiej dowodzą, że nanocebulki węglowe są obiecującym materiałem do zastosowań w magazynowaniu energii oraz w ogniwach fotowoltaicznych zarówno jako w warstwach transportujących elektrony, jak w warstwach donorowo-akceptorowych. Doktorantka bardzo dobrze poradziła sobie z nową tematyką, rozwiązała szereg problemów eksperymentalnych. Poziom naukowy jej pracy docenili również recenzenci czasopism naukowych, gdyż część omawianych wyników została już opublikowana (pięć artykułów i zgłoszenie patentowe). Autorka wykazała się również dużą aktywnością naukową, biorąc udział w projektach nie związanych bezpośrednio z jej pracą doktorską, co zaowocowało opublikowaniem dziewięciu artykułów oprócz tych związanych z pracą doktorską.

W czasie lektury pracy zwracają uwagę zagadnienia, które mogłyby zostać szerzej omówione. Mam nadzieję, że autorka odniesie się do nich w czasie publicznej obrony:

1. Porównanie właściwości fizykochemicznych z kropkami grafenowymi, które mają zbliżony rozmiar do nanocebulek badanych przez autorkę.
2. Porównanie właściwości redox nanocebulek i fullerenów oraz możliwości zastosowań obu materiałów w fotowoltaice.
3. Czy zdaniem autorki zastosowanie tlenku cynku z nanocebulkami w warstwie transportującej elektrony (tak jak w rozdziale 5.3) i pochodnych ferrocenowych w warstwie donorowo-akceptorowej miałyby sens praktyczny?

Biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy pracy, interesujące wyniki, formę prezentacji oraz dorobek publikacyjny doktorantki stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia z nawiązką wymagania odnośnie prac doktorskich, które są określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595), dlatego wnoszę o dopuszczenie magister Diany Bobrowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wniosuję również o wyróżnienie jej rozprawy doktorskiej.

Barbara Pałys