

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Artura Hermana pt. „Functionalized carbon nanotubes as key components in conductive macroscopic systems: synthesis and properties”.

Pojawiające się w literaturze naukowej doniesienia o nowych odmianach alotropowych węgla, i o coraz nowszych zastosowaniach tych odkrytych wcześniej (jak choćby grafen) w wielu przypadkach nie dotyczą zastosowań "praktycznych" a raczej "perspektywicznych". Stąd z wielkim entuzjazmem odnoszę się do wszelkich prób poszukiwania możliwości wykorzystania nanomateriałów węglowych w codziennym życiu. Tego właśnie zagadnienia dotyczy recenzowana rozprawa doktorska, której głównym celem jest badanie wpływu wybranych metod funkcjonalizacji nanorurek węglowych na właściwości przewodzące. Te ostatnie natomiast mogą zdecydować o wykorzystaniu nanorurek do konstrukcji choćby kabli czy układów scalonych. Poniżej pozwoliłem sobie przedstawić własne refleksje i uwagi, głównie krytyczne. Nie znaczy to, że po przeczytaniu rozprawy pojawiły się tylko takie. Jest też bardzo wiele pozytywnych, które finalnie przyczyniły się do wnioskania o wyróżnienie.

Zanim przejdę do omówienia kilku konkretnych zagadnień związanych z wynikami pracy chciałbym zacząć od zwrócenia uwagi na jej dość nietypowy układ. Wzorem niektórych czasopism z wydawnictw pierwszej ligi naukowej (np. wydawanych przez ACS), część eksperymentalna znajduje się na końcu rozprawy. Jest to dość powszechne, a często część eksperymentalna spychana jest nawet do tzw. *Supporting Information* publikowanego z darmowym dostępem w Internecie, co powodowane jest potrzebą zmniejszenia zawartości prac. Uważam, że w typowo eksperymentalnej (patrz motto) rozprawie doktorskiej nie jest to chyba do końca udane rozwiązanie. Dlatego część eksperymentalna (zwłaszcza dotycząca badanych modyfikacji nanorurek) powinna znajdować się jak najbliżej miejsca w którym dyskutuje się uzyskane wyniki, co znacznie ułatwiłoby przyswajanie treści. Zatem chyba bardziej wygodnym byłoby przyjęcie sekwencji: wstęp literaturowy dotyczący konkretnej modyfikacji, metoda, wynik. I tak dalej. Ale to uwaga jedynie natury "technicznej", bo być może taki układ pracy został na autorze wymuszony o czym nie wiem (np. wymogami lub regulacjami wewnętrznymi).

Część wstępna rozprawy napisana jest w sposób klarowny, autor wykazuje się bardzo dobrą znajomością tematyki. Wątpliwości wzbudzać może jedynie stwierdzenie o typie

hybrydyzacji węgla w strukturach zawierających zakrzywione powierzchnie (np. str. 9, czy przy opisie rysunku 1). Moim zdaniem bardziej poprawnym byłoby używanie typu $sp^{2+\epsilon}$ a nie jak to pisze autor sp^2 . Tym bardziej, że na stronie 35 pracy autor wspomina o zmianie reaktywności rurek powodowanej zmianą ich krzywizny co, rzecz jasna, wynika ze zmiany właściwości atomów węgla struktury - dyktowanych wielkością ϵ .

Kolejna uwaga dotyczy dość rozbudowanej tabeli 3 (strona 22). Autor dokonał rzeczywiście dogłębnego przeglądu literatury zbierając w niej wartości przewodnictwa kompozytów stosujących nanorurki, jednakże tabela ta ciągnie się aż przez 9 stron, co czyni ją dość trudno przyswajalną dla czytelnika. Moim zdaniem to ona właśnie, zamiast opisu eksperymentu, powinna znajdować się w uzupełnieniu na końcu pracy. A może należało pomyśleć o jakiejś formie wykresu słupkowego? Swoją drogą we wstępie brakuje rozdziału opisującego zastosowania (nawet perspektywiczne) odmian alotropowych węgla, natomiast w całej pracy - zwłaszcza w części omawiającej wyniki, odczuwalna jest zbyt mała ilość odniesień do rezultatów innych autorów.

W części dotyczącej funkcjonalizacji nanorurek (strona 34) warto może było wspomnieć o dość popularnej funkcjonalizacji za pomocą DNA, ta bowiem zmienia dyspersyjność nanorurek, oraz rozszerza profil badawczy ich właściwości jak i zastosowań w biosensorach, transporterach molekularnych czy w medycynie. W podrozdziałach dotyczących modyfikacji, które napisane są w sposób udowadniający znajomość materii, szczególną uwagę zwraca staranność i wnikliwość autora. Bardzo estetyczne schematy z wypadkowymi strukturami grup funkcyjnych są jednolite dla wszystkich rodzajów modyfikacji, co sprawia, że podrozdziały te, mimo mnogości możliwych do wytwarzania struktur powierzchniowych, w łatwy sposób umożliwiają czytelnikowi uchwycenie różnic w rodzaju powstających grup pod wpływem danego modyfikatora. Tutaj warto może było rozwinąć fragment o doniesieniach literaturowych opisujących modyfikacje hydrotermalne za pomocą H_2O_2 , bowiem odbywa się podczas nich nie tylko funkcjonalizacja, ale również może zachodzić jednoczesne otwieranie i oczyszczanie nanorurek. Podsumowując cały fragment pracy związany z opisem funkcjonalizacji, brakuje w nim także odniesienia do wyników innych autorów jeśli chodzi o wpływ funkcjonalizacji na właściwości przewodzące. Rozważania takie pojawiają się jedynie na stronie 46 kiedy autor omawia reakcje cykloaddycji. Wartościowym uzupełnieniem fragmentu dotyczącego modyfikacji (jak i całej pracy) byłoby zebranie (a może uzyskanie własnych?) wyników obliczeń teoretycznych i dyskusja nad zagadnieniem: rodzaj grupy - jej wpływ na właściwości przewodzące nanorurek.

Zdaję sobie sprawę że uzyskanie wyników takich obliczeń (jak wskazują rezultaty podobnych obliczeń dotyczących wpływu lokacji grupy na kwasowość) nie jest łatwe, a wyniki będą uzależnione od rodzaju (długości) rurki, typu heteroatomów czy grupy funkcyjnej, miejsca ulokowania, itd. Niemniej być może moja uwaga będzie inspiracją dla autora do przeprowadzenia takich badań w przyszłości.

Mimo drobnych uwag poczynionych powyżej uważam, że we fragmencie dotyczącym omówienia literatury autor wykazał się jej dogłębną znajomością podając czytelnikowi konkretny i zwarty wstęp.

Część druga pracy czyli "Wyniki i Dyskusja" rozpoczyna się od przedstawienia charakterystyki badanych nanorurek. W tym miejscu niepokój recenzenta wzbudza stwierdzenie pojawiające się na stronie 48, i dotyczące nanorurek NC700. Autor stwierdza, że rurki te, zgodnie z informacjami od producenta, mogą zawierać około 10 % wagowych tlenku glinu. Zgodnie z opisem ze strony 49 tlenek ten miałby być usuwany za pomocą traktowania nanorurek stężonym HCl i 30 % NaOH. Problem jednak w tym, że odmiana γ Al_2O_3 nie rozpuszcza się ani w jednym ani w drugim odczynniku. Dowodem na usunięcie Al_2O_3 mają być widma TG zamieszczone na rysunku 18, na którym jednakże widm takich nie zamieszczono (są tam zdjęcia SEM). Widma natomiast znajdują się na rysunku 19 i widać na nich, że nie uzyskuje się po oczyszczaniu wartości TG równej zero, co może wynikać z niedoskonałości zastosowanej metody. Jednak w związku z tym, może warto było ten fragment bardziej przedyskutować, a celem rozstrzygnięcia problemu Al_2O_3 uciec się do wykonania pomiarów XRD? Swoją drogą producentowi nigdy nie warto ufać, i chętnie dowiem się czy doktorant weryfikował podawane parametry pomiarami niezależnymi (np. swego czasu badałem komercyjne węgle aktywne przeznaczone do oczyszczania wody, które zawierały, bagatela, 25 % popiołu, a po ich zalaniu wodą pH roztworu wynosiło 14. Producent natomiast twierdził, że zawartość popiołu to ok. 1%).

Na szczególną pochwałę w tym rozdziale zasługuje opracowanie przez doktoranta autorskiej metody oczyszczania nanorurek (metoda elektrochemiczna z zastosowaniem nadtlenu wodoru), natomiast w pracy nie odnalazłem szczegółów dotyczących stosowanej i omawianej wielokrotnie metody Boehma (BT). Chętnie poznam też zdanie autora na temat możliwości wbudowywania się w strukturę siarki i jej form tlenowych podczas modyfikacji za pomocą HNO_3 i H_2SO_4 (strona 55). Istnieją doniesienia literaturowe mówiące, że uprzednio zaadsorbowany podczas tego typu modyfikacji kwas siarkowy, może desorbować się z powierzchni węglowych w zakresie temperatur ok. 300 °C, co dość dobrze koresponduje

z maksimum na krzywej z rys. 24. Może warto było w tekście pracy przedyskutować te aspekty?

Kolejne podrozdziały (strony 56 i 58) dotyczą modyfikacji nanorurek celem wprowadzenia grup aminowych. Jako osiągnięcia autora należy wymienić dokonanie modyfikacji metody przedstawionej w pracy [148], oraz krytyczne odniesienie się do wyników pracy [210]. Rozdział dotyczący halogenowania (strona 65) kończy się konkluzją autora o konieczności podjęcia dalszych badań (XPS czy choćby EDX). Ja dodałbym do tego jeszcze badania TPD, które mogłyby znacząco uzupełnić obraz wyłaniający się z dotychczasowych wyników.

Największe wrażenie robi na mnie rozdział 2.4, poświęcony tuszom przewodzącym. Ta część badań rozprawy zawiera, moim zdaniem, najciekawsze wyniki, z czego na szczególne wyróżnienie zasługują: zakończone pełnym sukcesem zastosowanie otwartych nanorurek w miejsce CNBs, oraz analiza wyników uzyskanych w układzie do praktycznej demonstracji własności przewodzących (rysunek 38). Podobnie bardzo pozytywnie oceniam wyniki zamieszczone w rozdziale 2.5. a dotyczące budowy prototypowego przewodu USB, jak i analizę jego działania. Parametry uzyskanego kabla są porównywalne do wykonanego z miedzi. W tym miejscu jednak, pozwolę sobie lekko przygasić entuzjazm autora (jak i swój) i zapytać o próbę oszacowania kosztów konstrukcji takiego kabla (ze wszystkimi etapami przygotowania nanorurek). Zdaję sobie natomiast sprawę, że koszty te mogą zależeć od skali, i w skali nano, w której do łączenia fragmentów układów scalonych mogą i są stosowane pojedyncze nanorurki, koszty mogą być zupełnie inne, niż w skali makro. Zwłaszcza jeśli przeprowadzi się bilans zysków i strat wynikających z zastąpienia metalu rurką.

Finalnie dodam, że jeśli chodzi o błędy to praca w zasadzie pozbawiona jest błędów edytorskich czy literowych, i napisana jest bardzo starannie. Nieliczne błędy znalezione przeze mnie z obowiązku wymieniam poniżej:

- na stronie 69 - artefakt "0" w ostatniej linii,
- cytowanie na stronie 80 rysunku 41 zamiast rysunku 42,
- wspomniane powyżej błędne cytowanie rysunku 18 zamiast rysunku 19.

Wspomniane błędy jednak nie umniejszają wartości pracy, którą oceniam jako bardzo dobrą.

Podsumowanie

Rozprawa doktorska mgr inż. Artura Hermana zawiera wartościowe wyniki i stanowi istotny wkład w badania nad nanorurkami węglowymi. Tym samym wpisuje się w aktualne i niezwykle użyteczne obszary badawcze. Autor bezspornie wykazał, że zna się na przedmiocie prowadzonych badań. Mimo moich uwag, które mają często charakter dyskusyjny i/lub techniczny, uważam, że doktorant potrafi nadać swoim badaniom charakter aplikacyjny. To bezspornie najważniejsze osiągnięcia pracy. Co za tym idzie, stwierdzam, że rozprawa mgr inż. Artura Hermana spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 roku (wraz z późniejszymi poprawkami) podanymi w Ustawie "Prawo o szkolnictwie wyższym" i wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie Doktoranta do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Biorąc pod uwagę staranność z jaką napisana została rozprawa, jej aplikacyjny charakter oraz znaczący dorobek Doktoranta wnoszę również o wyróżnienie pracy mgr inż. Artura Hermana.



prof. dr hab. Artur P. Terzyk

Toruń, 31.08.2017.