



POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
dr hab. inż. Piotr Bujak

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;
e-mail: pbujak@ch.pw.edu.pl



Warszawa, 16 października 2019

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Anny Kolanowskiej

„Modyfikowane fizykochemicznie nanorurki węglowe: otrzymywanie i właściwości elektromagnetyczne”

Klasyczna chemia materiałów stanowi połączenie trzech etapów badań: otrzymywania i dokładnej analizy strukturalnej materiału, badań właściwości fizykochemicznych oraz najważniejszego etapu związanego z przeprowadzeniem typowych testów materiałowych związanych z zastosowaniem. Zachowanie właściwej równowagi pomiędzy tymi trzema etapami połączone ze strategią prowadzącą do osiągnięcia pożądaných właściwości materiału stanowi podstawę do zakwalifikowania prowadzonych badań do chemii materiałów. Biorąc pod uwagę rosnącą z roku na roku liczbę otrzymanych nowych nanomateriałów oraz rozszerzający się zakres ich wykorzystania, określenie chemia nanomateriałów można uznać za w pełni uzasadnione. Podstawą chemii nanomateriałów jest możliwość kontroli szeregu właściwości poprzez kontrolę: rozmiaru, kształtu, składu, struktury i powierzchni nanomateriału. Ponadto budując nanostrukturę atom po atomie możliwe jest wpływanie na właściwości związane z przetwarzaniem materiału, co stanowi klucz do nowych zastosowań. W licznej grupie nanomateriałów węglowych opierających się na wiązaniach węgiel-węgiel, których hybrydyzacja może zmieniać się od sp^2 do sp^3 , nanorurki węglowe składające się ze zwiniętych w cylinder płaszczyzn grafenowych, charakteryzujące się niespotykanym dla innych nanostruktur stosunkiem średnicy do długości, zajmują szczególne miejsce. Wynika to przede wszystkim z możliwości powiązania trójwymiarowej nanostruktury węglowej z szeregiem właściwości: wytrzymałością mechaniczną, przewodnictwem elektrycznym i cieplnym.

Opierając się na powyższych wymaganiach, pracę doktorską Pani mgr inż. Anny Kolanowskiej *Modyfikowane fizykochemicznie nanorurki węglowe: otrzymywanie i właściwości elektromagnetyczne* można w pełni zakwalifikować do współczesnej chemii

nanomateriałów, co warto podkreślić obejmującą nie tylko etap otrzymywania, ale również etap wykorzystania nanomateriału węglowego do projektowania inteligentnych ubrań.

Celem przedstawionej pracy doktorskiej było otrzymanie ultra-długich nanorurek węglowych o wysokiej czystości charakteryzujących się wysokim przewodnictwem elektrycznym. Biorąc pod uwagę typowo aplikacyjny aspekt prowadzonych badań, przewodnictwo elektryczne należy rozpatrywać w skali makroskopowej próbki. Dlatego ważnym etapem prowadzonych badań było nie tylko skupienie się na etapie otrzymania nanorurek, ale również przeprowadzenie badań prowadzących do modyfikacji ich powierzchni w celu uzyskania stabilnych dyspersji, kluczowych w etapie nanoszenia powłok. Przeznaczeniem otrzymanych nowych nanomateriałów było uzyskanie ścieżek i elektrod do elektrokardiografii oraz jako zaawansowanych materiałów pochłaniających, radar-absorbent material (RAM) i ekranujących, electromagnetic interference (EMI) shielding material. Cel pracy został jasno sformułowany i wpisuje się w najnowsze trendy badawcze dotyczące poszukiwania nowych nanomateriałów węglowych łączących niską masę materiału z wysokim przewodnictwem i pożądanymi właściwościami magnetycznymi.

Wstęp literaturowy stanowiący wprowadzenie do prowadzonych badań został przygotowany wzorowo, co świadczy o dojrzałości naukowej Pani mgr inż. Anny Kolanowskiej. Po pierwsze wstęp został przedstawiony na 46 stronach z 180 stron stanowiących całość pracy, co świadczy o zachowaniu właściwej proporcji pomiędzy częścią teoretyczną i praktyczną pracy doktorskiej. Po drugie we wstępie zostały przedstawione zagadnienia dotyczące otrzymywania i modyfikacji powierzchni nanorurek węglowych, stosowanych metod ich badania oraz zastosowań tego typu materiałów węglowych. Po trzecie względnie krótki i zwarty wstęp powstał na podstawie analizy obszernego materiału literaturowego, 474 odnośników literaturowych obejmuje zarówno kluczowe prace jak i najnowsze doniesienia związane z tematyką doktoratu. Podsumowując, wstęp pracy w sposób prosty i przejrzysty pozwala czytelnikowi nie związanemu bezpośrednio z prowadzonymi badaniami zapoznać się z tematyką nanorurek węglowych, niezbędną do właściwej interpretacji wyników przedstawionej pracy doktorskiej.

Pierwszy rozdział części badawczej pracy został poświęcony optymalizacji warunków otrzymywania i oczyszczania ultra-długich nanorurek węglowych. Zmiana temperatury reakcji w przedziale od 680 do 850 °C i źródła węgla (etanol, toluen, n-butanol, alkohol benzylowy) wpływała na masę otrzymywanych próbek, dopasowanie regularności nanorurek, średnice nanostruktur, czystość próbek związanych z obecnością amorficznego

węgla i żelaza pochodzącego od zastosowanego prekursora katalizatora. W ten sposób określono optymalną temperaturę (760 °C) i źródło węgla (toluen) do dalszych prób optymalizacji związanych z badaniem wpływu czasu syntezy (1-24 godzin) na długość nanorurek. Ze wzrostem czasu reakcji od 4 godzin do 24 godzin zaobserwowano wzrost długości nanorurek w przedziale od 110 do 860 μm . Przeprowadzona optymalizacja pozwoliła na uzyskanie nanorurek wysokiej czystości, praktycznie nie zawierających amorficznego węgla. Tego typu nanomateriał praktycznie nie wymaga dalszego oczyszczania w porównaniu do handlowych nanorurek węglowych Nanocyl NC7000TM, które zawierały amorficzny węgiel, metaliczne nanocząstki oraz tlenek glinu. Analizując ten etap prowadzonych badań zainteresowałem się zaproponowanym mechanizmem wzrostu nanorurek węglowych. Czy oprócz obrazów TEM, próbki charakteryzujące się różną długością w przedziale od 110 do 860 μm , były analizowane przy zastosowaniu innych metod, spektroskopii Ramana i EDX tak aby określić zmianę innych parametrów ze wzrostem nanorurek?

Drugi obszerny rozdział pracy został poświęcony modyfikacji nanorurek węglowych. Do badań jako surowiec wyjściowy wykorzystano otrzymane nanorurki węglowe oraz dostępny handlowo nanomateriał. Badania prowadzone w tym zakresie można podzielić na badania związane z typowymi niekowalencyjnymi oddziaływaniami, badania związane z typowo chemiczną funkcjonalizacją powierzchni nanorurek oraz badania dotyczące otrzymywania kompozytów nanorurki/mieszane układy tlenkowe.

Bazując na typowych niekowalencyjnych oddziaływaniach, próbki nanorurek węglowych wykorzystano do otrzymania dyspersji nanomateriałów węglowych przy zastosowaniu surfaktantów. Prosta modyfikacja polegająca na zastosowaniu dostępnych handlowo surfaktantów: SDS, SDBS, CTAB, Triton X-100 pozwoliła na otrzymanie stabilnych dyspersji nanorurek węglowych.

Typowo chemiczne modyfikacje powierzchni nanorurek prowadzono przy zastosowaniu szeregu reagentów. Pierwszą metodą wykorzystaną do modyfikacji nanorurek stanowiącą również punkt wyjścia do kolejnych modyfikacji było utlenianie przy zastosowaniu dwóch czynników; mieszaniny nitrującej oraz roztworu H_2O_2 wobec siarczanu(VI) żelaza(II). Stopień sfunkcjonalizowania polegający na wprowadzeniu grup karboksylowych i hydroksylowych został określony dwoma metodami przy wykorzystaniu TGA oraz miareczkowania. Porównując wyjściowe materiały, znacznie cieńsze i krótsze handlowe nanorurki ulegają znacznie łatwiej funkcjonalizacji w porównaniu do otrzymanych znacznie grubszych i dłuższych nanorurek. Otrzymane sfunkcjonalizowane nanorurki zostały

scharakteryzowane poprzez określenie składu (EDX), potencjału zeta oraz mikroskopii TEM. Wprowadzenie grup karboksylowych stało się punktem wyjścia do wprowadzenia grup aminowych na powierzchni nanorurek. W pierwszym etapie w reakcji z chlorkiem tionylu, grupy karboksylowe przeprowadzono w chlorki kwasowe, następnie przy zastosowaniu NaN_3 wykorzystując przegrupowanie Curtiusa i hydrolizę wprowadzono grupy aminowe. Niezależnie od zastosowanej wyjściowej próbki nie zaobserwowano całkowitej konwersji grup karboksylowych. Wychodząc z dostępnych handlowo nanorurek, kolejna modyfikacja powierzchni polegała na wprowadzeniu atomów chlorowców przy zastosowaniu szeregu reagentów. Stopień funkcjonalizacji został określony przy wykorzystaniu TGA i EDX.

Wprowadzenie atomów chloru do struktury nanorurek stanowiło punkt wyjścia do przeprowadzenia złożonej modyfikacji polegającej na wykorzystaniu reakcji Ullmanna. Jako substraty do reakcji Ullmanna wykorzystano, fenol, anilinę, jodobenzen stosując jako układ katalityczny $\text{CuI}/1,10\text{-fenantrolinę}/\text{Cs}_2\text{CO}_3$. Ze względu na kluczową rolę rozpuszczalności na przebieg reakcji sprzęgania, przetestowano szereg różnych rozpuszczalników: toluen, acetonitryl, DMSO, DMF. W trakcie badań udowodniono, że geometria odczynnika chlorującego, dimeru ICl_3 prowadziła do addycji 1,4 elementarnej strukturalnej jednostki heksagonalnej nanorurki. Natomiast drugi etap, reakcja Ullmanna, prowadziła do funkcjonalizacji nanorurek w najwyższym stopniu (1,12-3,51 mmol na 1 g nanorurek) w przypadku zastosowaniu DMF jak rozpuszczalnika. Reakcje Ullmanna wykorzystano również do hydrofilowania nanorurek węglowych stosując 1,3,5-trihydroksybenzen uzyskując stopień funkcjonalizacji 0,96 mmola na 1 g nanorurek. Prowadząc charakterystykę powierzchni niesfunkcjonalizowanych nanorurek, kąt zwilżania i zachowanie kropli świadczyło o typowej hydrofobowej powierzchni, natomiast sfunkcjonalizowana powierzchnia prowadziła do penetracji kropli wewnątrz materiału, co przy kącie zwilżania bliskim zeru świadczy o efekcie superhydrofilowym. Kolejna modyfikacja nanorurek polegała na reakcji formylowania. Stosując $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ i TiCl_4 uzyskano najwyższy stopień funkcjonalizacji nanorurek polegający na wprowadzeniu grup aldehydowych, na poziomie 1,24-4,00 mmola na 1 g nanorurek.

Inna modyfikacja nanorurek prowadzona w ramach realizowanej pracy doktorskiej, polegała na otrzymaniu materiałów kompozytowych z ferrytami, układami mieszanych tlenków takich jak $\text{Co}_x\text{N}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Uzyskane układy hybrydowe identyfikowano przy wykorzystaniu spektroskopii Ramana. Badania właściwości magnetycznych otrzymanych układów hybrydowych polegały na rejestracji krzywych histerezy magnetycznej, wyznaczając

podstawowe parametry (M_s , M_r , H_c). Badania prowadzono wychodząc z czterech próbek nanorurek węglowych uzyskując szereg układów hybrydowych z różnymi układami tlenkowymi w konsekwencji prowadząc do wielu zależności parametrów magnetycznych od składu. Na przykład dla wszystkich próbek modyfikowanych $ZnFe_2O_4$ uzyskane próbki charakteryzowały się paramagnetycznymi właściwościami, natomiast w przypadku $Co_xN_{1-x}Fe_2O_4$ różnice właściwości magnetycznych były wyraźne w zależności od zastosowanego wyjściowego materiału węglowego. Brakuje w tej części pracy porównania najlepiej w formie tabeli lub wykresu właściwości magnetycznych badanych próbek od składu. Takie podejście pozwoliłoby sformułować ogólne wnioski z prowadzonych badań w tym zakresie.

Trzeci rozdział pracy został poświęcony omówieniu wyników typowych materiałowych badań, dotyczących określenia właściwości elektrycznych i elektromagnetycznych powłok uzyskanych z otrzymanych sfunkcjonalizowanych nanorurek węglowych.

Ze względu na przeznaczenie otrzymanych nanomateriałów do projektowania inteligentnych ubrań, pomiarów rezystancji powierzchniowej dokonano dla warstw nanomateriału o ściśle określonych wymiarach (powierzchnia, grubość) naniesionych na potencjalny materiał tekstylny (bawełna, poliester). W pierwszym etapie badań, przeprowadzono badania wpływu długości niemodyfikowanych nanorurek węglowych na rezystancje. Ze wzrostem długości nanorurek od 100 do 300 μm obserwujemy wyraźny spadek oporności nanomateriału, potem spadek jest znacznie mniejszy przy znacznie większym wzroście długości do 800 μm . Badania prowadzone w tym zakresie dowodzą jednoznacznie, że obserwujemy w tym przypadku dwa efekty, pierwszy związany z długością nanorurek, drugi znacznie trudniejszy do zdefiniowania związany z możliwością przygotowania właściwych dyspersji i wyeliminowania niekorzystnego aglomerowania nanorurek. Uzyskanie powłok wysokiej jakości uzależnione jest od otrzymania stabilnych dyspersji, co związane jest z pożądanymi modyfikacjami nanostruktury. Badania rezystancji prowadzono dla szeregu zmodyfikowanych nanorurek wychodząc z handlowych nanorurek Nanocyl NC7000TM i otrzymanych w laboratorium (stosując próbki charakteryzujące się największą długością nanostruktur). Analizując uzyskane wyniki wyraźnie widoczne jest prowadzenie typowych niekowalencyjnych prostych modyfikacji nanorurek poprzez zastosowanie handlowo dostępnych środków powierzchniowo czynnych. Uważam, że jest to jeden z najważniejszych wniosków z prowadzonych badań przedstawionych w pracy doktorskiej. Przede wszystkim ze względu na liczbę prowadzonych typowo chemicznych modyfikacji dla

porównania oraz ze względu na znaczne obniżenie kosztów przy wykorzystaniu tego typu podejścia. Analizując wyniki uzyskane dla powłok przy wykorzystaniu nanomateriałów typowo chemicznie modyfikowanych interesujące wyniki uzyskano również dla dwustopniowej modyfikacji wykorzystując reakcje Ullmanna z 1,3,5-trihydroksybenzenem. W tym przypadku uzyskano najniższą wartość rezystancji materiału przy największej stabilności uzyskanych dyspersji wykorzystywanych do nanoszenia powłok.

Podsumowując wpływ przeprowadzonych modyfikacji na właściwości związane z przetwarzaniem nanomateriału oraz właściwości uzyskanych powłok pojawia się kilka pytań dotyczących dalszych badań w tym zakresie. Po pierwsze czy były prowadzone badania polegające na wykorzystaniu możliwości otrzymania chlorków kwasowych nanorurek do funkcjonalizacji poprzez otrzymanie estrów z prostymi glikolami i poliglikolami. Takie podejście pozwoliłoby wprowadzić hydrofilowe łańcuchy o różnej długości do struktury nanorurek. Po drugie czy były prowadzone badania dyspersji nanorurek węglowych w rozpuszczalnikach o różnej polarności.

Dopełnieniem prac prowadzonych w tym zakresie było zaprojektowanie i uzyskanie koszulki zawierającej elektrody i elektroprzewodzące ścieżki oparte na wykorzystaniu nanomateriału, pozwalającego na praktycznie bezprzewodowy pomiar EKG. Uzyskany sygnał był stabilny, nie wymagał filtracji i wzmocnienia nie zależnie od warunków użytkowania (siedzenia, chodzenia, snu) ubrania, nie wpływając na komfort noszenia w porównaniu do zwykłej koszulki. Porównując koszulkę przed i po nałożeniu układu pomiarowego, przyrost masy wynosił zaledwie 0,4 g. Ponadto nie zaobserwowano różnic w pomiarach EKG po praniu zaprojektowanej koszulki. W dobie różnorodnych urządzeń, opasek i zegarków monitorujących aktywność fizyczną, zaproponowane rozwiązanie ze względu na precyzyjny pomiar EKG może stanowić alternatywę dla rozwiązań stosowanych nie tylko w branży sportowej, ale przede wszystkim medycznej.

Drugi obszar zaawansowanych badań materiałowych dotyczył analizy właściwości elektromagnetycznych powłok uzyskanych z dyspersji nanorurek modyfikowanych przy zastosowaniu środków powierzchniowo czynnych oraz nanokompozytów złożonych z nanorurek i mieszanych tlenków. Zmieniając długość nanorurek oraz skład poprzez dodanie nieorganicznych dodatków testowano oddziaływanie materiału z promieniowaniem elektromagnetycznym. W ten sposób uzyskano nowe konkurencyjne materiały RAM oraz nowe materiały ekranujące EMI. Warto zaznaczyć, że w przypadku uzyskanych materiałów RAM

tłumienie można regulować w przedziale 10-14 dB w zależności od wymagań, natomiast dla dostępnych handlowo układów RAM o najwyższej wydajności tłumienie wynosi 12 dB.

Przedstawiona praca doktorska stanowi spójne połączenie badań prowadzonych w różnych obszarach. Zaczynając od optymalizacji preparatyki nanorurek i ich modyfikacji obejmującej funkcjonalizację poprzez zastosowanie środków powierzchniowo czynnych, chemicznych modyfikacji oraz otrzymania kompozytów z nieorganicznymi układami. Poprzez analizę strukturalną otrzymanych nanomateriałów oraz określenie ich właściwości elektrycznych i elektromagnetycznych prowadzonych dla nanoszonych powłok. Kończąc na typowych materiałowych badaniach polegających na zaprojektowaniu konkretnego urządzenia w postaci koszulki, którą testowano do pomiaru EKG.

Pani mgr inż. Anna Kolanowska prowadząc badania w tak rozległym zakresie musiała się zapoznać z niespotykaną dla wielu realizowanych prac doktorskich, liczbą technik obejmujących preparatykę i technologię materiałów oraz liczbą metod analitycznych niezbędnych do prowadzenia badań. Oceniając wysoko poziom prowadzonych badań chciałbym zwrócić uwagę, że prowadząc badania z nanomateriałami tego typu, Pani mgr inż. Anna Kolanowska musiała spotkać się z wieloma problemami, których rozwiązania nie znajdziemy w dostępnej literaturze. Zwracając się do czytelnika nie związanego z chemią nanomateriałów, chciałbym zwrócić uwagę na przysłowiową kuchnię nanomateriałów, której poznanie jest bardzo trudne i żmudne natomiast jest niezbędne do uzyskania pożądaných wyników. Dlatego ostatnie moje pytanie do Pani mgr inż. Anny Kolanowskiej to właściwie prośba o przedstawienie najważniejszego osobistego osiągnięcia realizowanej pracy doktorskiej niekoniecznie związanego z opublikowanymi wynikami natomiast odnoszącego się do kuchni nanomateriałów węglowych.

Skupiając się na wskaźnikach bibliometrycznych publikowanych prac zapominamy często w jakich warunkach prowadzono badania i jakim zapleczem dysponowano. Szczególnie w chemii nanomateriałów prowadzenie badań na wysokim poziomie wymaga zastosowania wielu technik i metod, co wymusza współpracę z innymi grupami badawczymi. Kończąc w 2002 roku studia w Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej los Katedry Technologii Węgla i Ropy Naftowej był przesądzony, tym bardziej miło mi wrócić tutaj po latach wiedząc, że materiały węglowe mają się dobrze w Gliwicach, przede wszystkim dzięki ludziom, którzy nie boją się wyzwań i potrafią zaszczerpić nową tematykę badawczą tak, aby rozwijała się z roku na rok, dotrzymując kroku wielu grupom badawczym zajmującym się nanorurkami węglowymi od lat.

Stawiam wniosek o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Kolanowskiej do dalszych etapów przewodu mającego na celu przyznanie stopnia naukowego doktora. Biorąc pod uwagę wysoką jakość pracy doktorskiej, przede wszystkim zakres prowadzonych badań oraz zgromadzony dorobek naukowy, na który składają się publikacje naukowe w uznanych czasopismach naukowych (*Carbon, Progress in Organic Coatings, RSC Advances*) i patenty, stawiam również wniosek o wyróżnienie rozprawy.

Piotr Bujda