



Warszawa, 9 stycznia 2026

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Anna Blacha

„Nanorurki węglowe i grafen na granicy faz oraz w sieci trójwymiarowej: modyfikacje fizykochemiczne dla układów funkcjonalnych”

(Carbon nanotubes and graphene at the interface and in the 3D-network: physicochemical modifications for functional systems)

W 1991 roku, krótko po pierwszych pracach dotyczących fulerenów, Sumio Iijima w czasopiśmie *Nature* publikuje prace *Helical microtubules of graphitic carbon*, w której tak ogłasza światu otrzymanie nowego nanomateriału węglowego: „*Here I report the preparation of a new type of finite carbon structure consisting of needle-like tubes. Produced using an arc-discharge evaporation method similar to that used for fullerene synthesis, the needles grow at the negative end of the electrode used for the arc discharge*”. Nanorurki węglowe to zwinięte w cylinder płaszczyzny grafenowe zakończone na jednym lub obu końcach cylindra czaszami, w skład których wchodzi pierścienie heksagonalne i pentagonalne utworzone przez atomy węgla, co przekłada się na całkowicie zamkniętą powierzchnię bez niewysyconych atomów węgla. Taka nanostruktura charakteryzuje się znacznie większą trwałością w porównaniu do niezwinionych płaszczyzn grafenowych zawierających na krawędziach rzędy niewysyconych wiązań. Od momentu opublikowania pierwszej pracy dotyczącej nanorurek węglowych minęło 35 lat. Współcześnie, wykorzystując *CzatGPT* można dowiedzieć się, że nanorurki węglowe należą do najbardziej interesujących nanomateriałów przede wszystkim ze względu na wyjątkowe właściwości mechaniczne, elektryczne i cieplne. Natomiast do najważniejszych wyzwań w tym zakresie należy wytwarzanie nanorurek o ściśle określonych właściwościach – zwłaszcza ich chiralności, średnicy i czystości, przede wszystkim w skali przemysłowej. Podsumowując, podjęcie tematyki badawczej związanej z nanostrukturami węglowymi jest w pełni uzasadnione, zwracając uwagę na konieczność prowadzenia prac na wysokim poziomie, w celu zapewnienia konkurencyjności na rynku wielu grup badawczych zajmujących się od lat tematyką związaną z materiałami węglowymi.

W ramach realizowanej pracy doktorskiej postanowiono skupić się na kluczowym zagadnieniu dotyczącym praktycznie wszystkich nanomateriałów, to znaczy powiązaniu właściwości fizykochemicznych związanych z możliwością przetwarzania nanomateriału, wynikających z stosowanych metod otrzymywania i modyfikacji, z właściwościami docelowymi związanymi z ich zastosowaniem. Podstawowym celem pracy były badania w zakresie powiązania właściwości hydrofobowo-hydrofilowych nanostruktur, takich jak grafen i nanorurki węglowe z ich morfologią wpływającą bezpośrednio na właściwości elektryczne i termiczne. Znalezienie takich korelacji pozwala na zaprojektowanie metod syntezy nanostruktur węglowych nie tylko w zakresie podstawowych parametrów takich jak rozmiar ale również dotyczących wytworzenia korzystnych defektów prowadzących do pożądanych właściwości użytkowych. Oprócz powyższego, bardzo ogólnego celu pracy, sformułowano również bardziej szczegółowe zadania między innymi związane z określeniem właściwości amfifilowych grafenu i nanorurek węglowych, wpływu morfologii nanorurek węglowych na właściwości termofizyczne, modyfikacji grafenu prowadzącej do uzyskania stabilnych wodnych dyspersji. W tak sformuowanym celu pracy, bezspornie ambitnym ze względu na zakres prowadzonych prac, zabrakło mi wskazania precyzyjnych celów badawczych w odniesieniu do konkretnych danych literaturowych.

Praca doktorska została złożona w formie tzw. spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych i liczy 198 stron. W skład tego zbioru wchodzi 4 publikacje (P1-P4). We wszystkich pracach Doktorantka występuje jako pierwszy autor, co stanowi potwierdzenie wiodącego wkładu w prowadzone badania. W pracach liczba współautorów waha się w przedziale od 7 do 13, co wynika przede wszystkim z zastosowanych technik i prowadzenia badań w ramach współpracy międzynarodowej. Ponadto w pracy przedstawiono szczegółowy podział zadań związany z prowadzonymi badaniami i publikacją uzyskanych w ten sposób wyników w ramach wskazanych publikacji, za każdym razem potwierdzone oświadczeniem autora korespondującego. W ten sposób zostały spełnione wszystkie wymogi formalne przyjęte w przypadku tego typu rozpraw doktorskich.

Przed omówieniem opublikowanych prac, w ramach przeglądu literaturowego, zostały przedstawione najważniejsze zagadnienia dotyczące prowadzonych badań. Ten rozdział został przygotowany wzorowo. Na zaledwie 17 stronach omówiono najważniejsze zagadnienia związane z budową, metodami otrzymywania, modyfikacją i zastosowaniem grafenu oraz nanorurek węglowych, co ważne z uwzględnieniem przeglądu literaturowego, skupiając się na najważniejszych i najnowszych pracach. Ponadto dokonano krytycznej analizy danych literaturowych w kontekście głównych założeń pracy doktorskiej. W następnych rozdziałach

sformułowano cel pracy, omówiono poszczególne opublikowane prace oraz przedstawiono podsumowanie i dalszą perspektywę prowadzonych badań. W pracy zabrakło krótkiego rozdziału przedstawiającego stosowane techniki i metody analityczne wykorzystywane do charakterystyki nanostruktur. Stosowane techniki znajdziemy w publikacjach i w materiałach dodatkowych dołączonych do poszczególnych prac. Jednak taki rozdział podkreśliłby istotny walor poznawczy prowadzonych badań przede wszystkim ze względu na zakres prowadzonych prac i liczbę stosowanych technik.

Przedstawiony do oceny zestaw czterech prac stanowi pod względem tematycznym zwarty materiał będący wynikiem badań w zakresie realizowanych celów pracy doktorskiej. Analizując kolejno ukazujące się prace, możemy obserwować istotny postęp w zakresie realizacji założonych celów pracy. W pierwszej pracy „*The True Amphipathic Nature of Graphene Flakes: A Versatile 2D Stabilizer*” (P1), opublikowanej w *Advanced Materials* (2020, 32, 2000608, liczba cytowań według bazy Scopus: 37), przedstawiono wyniki badań dotyczących określenia właściwości amfifilowych grafenu. To szczególnie interesująca praca ze względu na postawiony problem badawczy dotyczący określenia właściwości hydrofobowo-hydrofilowych grafenu, związany bezpośrednio z możliwościami jego przetwarzania z roztworu. Rozwiązanie tego problemu wymagało opracowania odpowiedniej metodologii badawczej polegającej na doborze odpowiednich próbek modelowych grafenu i przeprowadzenia odpowiednich eksperymentów w układach dwuskładnikowych grafen – rozpuszczalnik i trójskładnikowych grafen – mieszanina rozpuszczalników, zastosowaniu odpowiednich technik analitycznych takich jak metody mikroskopowe przy istotnym wsparciu metod obliczeniowych. Dla próbek grafenu o różnej grubości i powierzchni właściwej, wobec układu rozpuszczalników *n*-dekan/woda, zaobserwowano tworzenie stabilnej emulsji w wyniku wytrząsania, co wskazuje na amfifilowość materiału i podważa wcześniejsze przekonania dotyczące typowo hydrofobowej natury grafenu. W kolejnych etapach badań określono budowę otrzymywanych emulsji. Wykazano, że emulsja składa się z hydrofilowego rdzenia otoczonego hydrofobowym rozpuszczalnikiem. Zaproponowano również mechanizm tworzenia emulsji przy wykorzystaniu metod obliczeniowych. Na podstawie tych badań wykazano, że cząsteczki wody mają tendencję do interakcji z krawędziami nanostruktury czyli nanomateriał wykazuje właściwości hydrofilowe, natomiast powierzchnia grafenu jest hydrofobowa. Ponadto wykazano, że ta asymetryczna adsorpcja cząsteczek rozpuszczalników generuje naprężenia w całej nanostrukturze zależne przede wszystkim od rozmiaru nanostruktury.

W pracy „*The Origin of Amphipathic Nature of Short and Thin Pristine Carbon Nanotubes – Fully Recyclable 1D Water-in-Oil Emulsion Stabilizers*” (P2), opublikowanej w

czasopiśmie *Advanced Materials Interfaces* (2023, 10, 2202407, liczba cytowań według bazy Scopus: 12) przedstawiono wyniki badań dotyczące amfifilowości nanorurek węglowych. W pracy wykorzystano podobną metodologię badań stosowaną wcześniej dla próbek grafenu (P1), wprowadzając istotne modyfikacje wynikające z różnic analizowanych nanostruktur. Badaniu poddano 5 próbek jednościennych i wielościennych nanorurek węglowych wyraźnie różniących się długością, grubością i modyfikacjami wynikającymi z ich przetwarzania. Taki dobór próbek pozwolił na wyraźne różnicowanie zdolności do tworzenia emulsji wobec mieszaniny *n*-dekan/woda. Długie cienkie i grube nanorurki charakteryzowały się hydrofobowymi właściwościami i nie tworzyły stabilnych emulsji w odróżnieniu do pozostałych próbek, dla których zaobserwowano zarówno amfifilowe jak i hydrofilowe właściwości w przypadku krótkich i cienkich utlenionych nanorurek. Analizie poddano budowę otrzymywanych stabilnych emulsji oraz zaproponowano mechanizm ich tworzenia przy wsparciu metod obliczeniowych. Wykazano, że ściany boczne nanorurek o otwartych końcach wykazują właściwości hydrofobowe w odróżnieniu do ich krawędzi, które wykazywały właściwości hydrofilowe. Co ciekawe dla zamkniętych nanorurek zwiększonej hydrofobowości nie wykazywały powierzchnie boczne ale czapy zamykające nanostrukturę. Istotnym wnioskiem z prowadzonych badań jest stwierdzenie, że dla krótkich i cienkich nanorurek węglowych, podobnie jak w przypadku grafenu, właściwy dobór składu mieszaniny prowadzi do otrzymania emulsji Pickeringa. Ponadto dla wybranej próbki nanorurek uzyskano stabilną emulsję zawierającą 5 mg/ml nanomateriału wobec mieszaniny *n*-dekan/woda przy stosunku objętościowym 32/68, którą wykorzystano do uzyskania warstwy przewodzącej charakteryzującej się niską rezystancją.

Trzecia praca, "*Ultra-long carbon nanotube-paraffin composites of record thermal conductivity and high phase change enthalpy among paraffin-based heat storage materials*" (P3), opublikowana w czasopiśmie *Journal of Energy Storage* (2021, 36, 102396, liczba cytowań według bazy Scopus: 94) dotyczyła otrzymywania nanokompozytów złożonych z parafiny i nanorurek węglowych jako potencjalnych materiałów zmiennofazowych (*Phase Change Material, PCM*), zdolnych do przechowywania i uwalniania dużych ilości ciepła przy zmianie stanu skupienia. Do uzyskania kompozytów wykorzystano trzy próbki nanorurek węglowych, dwie komercyjnie dostępne (Nanocyl NC7000TM i TuballTM) oraz jedną otrzymaną w laboratorium metodą c-CVD (catalytic Chemical Vapor Deposition), charakteryzującą się wyraźnie większą średnicą (60-80 nm) i znacznie większą długością 770 μm . Otrzymano serię nanokompozytów o różnym składzie, stapiając parafinę z dodatkiem nanomateriału w ilości w przedziale od 0,5 do 10% wagowych. Dla kompozytu zawierającego

2% nanorurek węglowych otrzymanych stosując metodę c-CVD uzyskano jedną z najwyższych wartości przewodności cieplnej odnotowaną do tej pory dla tego typu nanorurek węglowych. Określono również temperaturę przechłodzenia nanokompozytów. Dodatek nanorurek pozwolił na obniżenie temperatury przechłodzenia do 2,4 °C w porównaniu do czystej parafiny, która wynosi 3,9 °C, co przekłada się przyspieszenie zarodkowania i procesu krystalizacji. Ponadto uzyskane nanokompozyty charakteryzowały się wysoką stabilnością, co sprawdzono prowadząc 50 cykli polegających na przemiennym ogrzewaniu i chłodzeniu nanokompozytu. Do charakterystyki nanokompozytów wykorzystano metody mikroskopowe, spektroskopowe i rentgenostrukturalne.

Ostatnia praca, *"Biomimetically Inspired Highly Homogeneous Hydrophilization of Graphene with Poly(L-DOPA): Toward Electroconductive Coatings from Water-Processable Paints"* (P4), opublikowana w czasopiśmie *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (2022,10, 6596, liczba cytowań według bazy Scopus: 3) przedstawia wyniki prac dotyczących przeniesienia grafenu do wody poprzez modyfikacje nanostruktury węglowej poprzez kowalencyjne związanie z hydrofilowym polimerem. Układ hybrydowy otrzymano prowadząc polimeryzację mieszaniny złożonej z grafenu (CamGraph G3) i monomeru (L-DOPA) wobec dodatku zasady (2-amino-2-(hydroksymetyl)-propane-1,3-diol) stosując wodę (pH = 8,5) jako rozpuszczalnik. W ten sposób na powierzchnię grafenu nałożono warstwę polimeru o grubości od 10 do 20 nm, co widoczne jest na zarejestrowanych obrazach TEM. Otrzymany układ hybrydowy G3@PDOPA tworzył stabilne wodne dyspersje, przede wszystkim dzięki deprotonowanym grupom karboksylowym polimeru o czym świadczy między innymi wartość potencjału zeta (około -25 mV). Trwałe związanie polimeru z powierzchnią nanostruktury potwierdzono, rozpatrując zarówno strukturę polimeru jak również nanostrukturę. Natomiast wykorzystując analizę TGA określono zawartość polimeru w układzie hybrydowym, która wynosiła około 23% wagowych. Otrzymane dyspersje układu hybrydowego G3@PDOPA i mieszaniny z niesfunkcjonalizowanym grafenem G3 wykorzystano do otrzymania szeregu powłok, dla których zmierzono rezystancję. Zaobserwowano wyraźny wpływ składu zastosowanej mieszaniny G3/G3@PDOPA i liczby nałożonych warstw na rezystancję uzyskanych powłok, co stanowi potwierdzenie zamierzonego celu prowadzonych badań.

Analizując całość pracy doktorskiej nasunęło mi się kilka pytań wymagających odpowiedzi w trakcie obrony:

1) Odnosząc się do wyników badań zaprezentowanych w pracy P1, czy oprócz układu rozpuszczalników *n*-dekan/woda podjęto próby zastąpienia wody innym polarnym

rozpuszczalnikiem, eliminując szereg specyficznych mechanizmów rozpuszczania związanych z wykorzystaniem wody.

2) Odnosząc się do wyników badań zaprezentowanych w pracy P1, zabrakło mi w pracy odniesienia do tworzenia stabilnych dyspersji grafenu w rozpuszczalnikach o różnej stałej dielektrycznej. Ponadto czy badając próbki grafenu w roztworze/dyspersji można zastosować metodologię stosowaną dla próbek klasycznych polimerów, określając rozpuszczalnik theta czyli stan, w którym rozpatrujemy idealny roztwór, w którym oddziaływania grafen-grafen równoważone są przez oddziaływania grafen-rozpuszczalnik.

3) Odnosząc się do wyników badań zaprezentowanych w pracy P4, nie jest dla mnie do końca jasny wybór polimeru (monomeru), który wykorzystano do syntezy układu hybrydowego. W pracy układ hybrydowy G3@PDOPA porównywany jest do próbki polimeru PDOPA. W jakich warunkach otrzymano próbkę PDOPA.

4) Odnosząc się do wyników badań zaprezentowanych w pracy P4, zabrakło mi wyników badań dotyczących trwałości dyspersji wodnych układu hybrydowego G3@PDOPA w zależności od pH.

Przedstawione w pracy doktorskiej wyniki badań stanowią potwierdzenie osiągnięcie zamierzonego celu pracy. Bazując na nanostrukturach takich jak grafen i nanorurki węglowe zaproponowano proste rozwiązania pozwalające na efektywne wykorzystanie nanomateriałów w szeregu potencjalnych zastosowaniach związanych z ich właściwościami elektrycznymi i termicznym. Takie podejście stanowi podstawę rozwiązań technologicznych, w których wartość dodaną nie jest tylko wykorzystanie alternatywnego materiału ale przede wszystkim najlepszy sposób jego wykorzystania. Uzyskane wyniki badań zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach takich jak *Advanced Materials*, *Advanced Materials Interfaces*, *Journal of Energy Storage* i *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Każda z tych prac stanowi realizację odrębnego projektu bardzo dobrze przemyślanego zarówno pod względem założeń jak również ich wykonania, zastosowania odpowiednich technik oraz wykorzystania obliczeń teoretycznych. Moja jedyna krytyczna uwaga do pracy dotyczy wyboru formy przygotowania rozprawy. Przedstawiając jedynie rezultaty końcowe w formie opublikowanych prac, nie widzimy całości prowadzonych badań, które do tego doprowadziły.

W trakcie realizacji pracy Doktorantka zdobyła ponadprzeciętną wiedzę i umiejętności z zakresu zagadnień związanych nie tylko z chemią ale również fizyką i inżynierią materiałową. Zapoznała się z licznymi technikami badawczymi przed wszystkim zaawansowanymi metodami analitycznymi stosowanymi do ich charakterystyki strukturalnej i spektroskopowej. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku analizy tego typu nanostruktur nawet

klasyczne metody analityczne wymagają olbrzymiej wiedzy i doświadczenia, ze względu na konieczność uwzględnienia szeregu efektów. Tak szeroki zakres badań wymagał dużej samodzielności w pracy naukowej, właściwego zaplanowania i koordynacji.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Anny Blachy stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego, spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określonym w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Blachy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska nie tylko spełnia wszystkie wymogi zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim ale stanowi przykład wyróżniającej się pracy ze względu na oryginalność i wysoki poziom naukowy prowadzonych badań. W mojej ocenie za najważniejsze osiągnięcie doktoratu uważam opracowanie metodologii badań pozwalającej określić właściwości hydrofobowo-hydrofilowe nanostruktur węglowych. Zaproponowany schemat postępowania został przetestowany dla odpowiednio dobranej grupy próbek grafenu i nanorurek węglowych, co ważne wykazując zróżnicowanie właściwości hydrofobowo-hydrofilowych. Oprócz mojej subiektywnej opinii, za wyróżnienie pracy w tym obszarze przemawiają przede wszystkim wymierne osiągnięcia, takie jak prestiż czasopism, w których opublikowano wyniki badań. Czasopisma takie jak *Advanced Materials* i *Advanced Materials Interfaces*, zaliczają się do absolutnej czołówki czasopism w obrębie nauk chemicznych i inżynierii materiałowej. Wymogi stawiane pracom tam publikowanym to przysłowiowe 110% rzetelności w zakresie warsztatu prowadzonych badań w połączeniu ze znaczeniem uzyskanych wyników w zakresie zaawansowanych materiałów. W świetle tych dokonań wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej również wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Blachy.

Podpisano odręcznie przez autora