

Warszawa, 11.05.2023

Dr hab. inż. Agnieszka Łękawa-Raus
Politechnika Warszawska,
ul. św. Andrzeja Boboli 8,
02-525 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej

pt. „Rozdział mieszanin nanorurek węglowych metodą dwufazowej ekstrakcji wodnej”

autorstwa mgr inż. Błażeja Podleśnego

Recenzja została przygotowana w odpowiedzi na pismo RDNCh.512.4.2023 z dnia 15.03.23

1. Informacje o kandydacie.

Mgr inż. Błażej Podleśny jest uczestnikiem studiów doktoranckich w Politechnice Śląskiej, Wydział Chemiczny od 2018 roku. W tym samym roku ukończył również studia magisterskie na tym samym Wydziale. Według przesłanej dokumentacji nie ubiegał się wcześniej o nadanie stopnia doktora.

Do tej pory brał udział w 2 projektach zewnętrznych jako wykonawca. Od 03.2018 do 10.2018 w projekcie badawczym *Fundamentals of electrical properties of chirality-defined carbon nanotube macroassemblies* finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki (2015/19/P/ST5/03799; Polonez) oraz od 07.2020-do chwili obecnej w projekcie badawczym *Synthesis of new biphasic systems for isolation of monochiral carbon nanotubes*, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki (2019/33/B/ST5/00631; OPUS).

Dodatkowo był kierownikiem w 3 projektach statutowych PŚ. W 2019 roku w projekcie *Separacja jednościennych nanorurek węglowych za pomocą dwufazowej ekstrakcji wodnej* (BKM-526/RCH2/2019; 04/020/BKM19/0095). W 2020 roku w projekcie *Separacja jednościennych nanorurek węglowych za pomocą dwufazowej ekstrakcji wodnej* (BKM-610/RCH2/2020; 04/020/BKM20/0137). I w 2021 roku w projekcie *Wpływ surfaktantu na separację jednościennych nanorurek węglowych za pomocą dwufazowej ekstrakcji wodnej* (BKM-523/RCH-2/2021, 04/020/BKM21/1027)

W czasie realizacji doktoratu odbył również 3 miesięczny staż w Kyushu University (Japonia) w ramach projektu SYNERGIA finansowanego przez NAWA; czas trwania stażu: 14.09.2019 – 03.11.2019 r.

2. Informacje ogólne o rozprawie doktorskiej

Przedstawiona przez kandydata rozprawa doktorska zatytułowana „Rozdział mieszanin nanorurek węglowych metodą dwufazowej ekstrakcji wodnej” została przygotowana w postaci cyklu publikacji. Na cykl składają się cztery publikacje:

[P1] Podlesny, B.; Shiraki, T.; Janas, D. One-Step Sorting of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Aqueous Two-Phase Extraction in the Presence of Basic Salts. *Sci. Rep.* 2020, 10 (1), 9250.

[P2] Podlesny, B.; Kumanek, B.; Borah, A.; Yamaguchi, R.; Shiraki, T.; Fujigaya, T.; Janas, D. Thermoelectric Properties of Thin Films from Sorted Single-Walled Carbon Nanotubes. *Materials* (Basel). 2020, 13 (17), 3808.

[P3] Podlesny, B.; Olszewska, B.; Yaari, Z.; Jena, P. V.; Ghahramani, G.; Feiner, R.; Heller, D. A.; Janas, D. En Route to Single-Step, Two-Phase Purification of Carbon Nanotubes Facilitated by High-Throughput Spectroscopy. *Sci. Rep.* 2021, 11 (1), 10618.

[P4] Podlesny, B.; Hinkle, K.R.; Hayashi, K.; Niidome, Y.; Shiraki, T.; Janas, D., Highly-Selective Harvesting of (6,4) SWCNTs Using the Aqueous Two-Phase Extraction Method and Non-Ionic Surfactants. *Adv. Sci.* 2023, w druku

We wszystkich powyższych publikacjach doktorant jest pierwszym autorem. Według załączonych deklaracji udział doktoranta wynosił kolejno [P1] 60%, [P2] 55%, [P3] 55% i [P4] 50%.

Cykl publikacji został poprzedzony 67 stronicowym wstępem, który zawiera abstrakt w języku polskim i angielskim, spis treści, wykaz symboli i oznaczeń, listę publikacji, wstęp teoretyczny, cel i zakres pracy, opis wyników badań wraz z dyskusją, podsumowanie i wnioski, spis literatury obejmujący 93 pozycje, opis dorobku naukowego doktoranta, oświadczenia współautorów. Do wstępu zostały dołączone pełne teksty publikacji wraz z materiałami dodatkowymi.

Układ pracy uważam za prawidłowy i pozwalający na ocenę osiągnięcia naukowego doktoranta.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Praca doktorska podejmuje problematykę separacji nanorurek węglowych o jednej określonej chiralności ze zbioru wszystkich zsyntezowanych nanorurek. Nanorurki węglowe są materiałem w którym precyzyjne ułożenie heksagonalnej sieci atomów węgla tzw. chiralność jest skorelowane ze średnicą oraz przerwa energetyczną danej nanorurki. Przerwy energetyczne mogą zmieniać się w szerokim zakresie od zerowych dla nanorurek fotelowych do przerw 2-3eV, które mogą być wykorzystane w budowie nanokomponentów elektronicznych. Zastosowanie nanorurek w wielu obszarach wymaga aby materiał był spójny pod względem wielkości przerwy energetycznej. Niestety jak do tej pory synteza nanorurek o precyzyjnie kontrolowanej geometrii jest bardzo ograniczona. W stosunkowo łatwy i precyzyjny sposób jesteśmy w stanie syntezować nanorurki jednościenne, można również w pewnym zakresie kontrolować ich długość, ale możliwości kontrolowania chiralności są bardzo ograniczone. W związku z powyższym obok prac poświęconych kontroli chiralności w trakcie syntezy materiału wielu badaczy w ostatnich latach skupiło się na opracowaniu procesów separacji nanorurek o konkretnych chiralnościach. W ten obszar badawczy wpisuje się praca doktorska mgr inż. Błażeja Podleśnego. Jest to więc tematyka aktualna, ciesząca się dużym zainteresowaniem międzynarodowego środowiska naukowego.

O zainteresowaniu tym obszarem świadczy fakt publikacji artykułów [P1-P4] w uznanych międzynarodowych czasopismach *Advanced Science* i *Scientific Reports*. Dane naukometryczne dla wszystkich przedstawionych publikacji [P1-P4] są bardzo wysokie i wynoszą: łączny IF = 30,521, średni IF = 7,630, łącznie 620 pkt. MEiN. Również spis literatury przedstawiony w pracy obejmuje aż 93 pozycje pomimo, że sam „przewodnik po pracy” jest stosunkowo krótki. Spis literatury składa się z samych prac anglojęzycznych opublikowanych w większości w uznanych międzynarodowych czasopismach.

W przedstawionej pracy doktorskiej doktorant skupił się na jednej z metod separacyjnych - dwufazowej ekstrakcji wodnej (*ang. ATPE – aqueous two-phase extraction*). We wstępie porównał opisywane w literaturze metody separacyjne nanorurek wskazując, że proces ATPE jest najbardziej obiecującą z nich ze względu na możliwość separacji nanorurek względem charakteru przewodnictwa, indeksu chiralności oraz enancjomeryczności. Dodatkowo odczynniki potrzebne do przeprowadzenia

procesu są komercyjnie dostępne i w miarę niedrogie. W metodzie ATPE wykorzystywana jest woda a część reagentów jest biodegradowalna przez co proces powinien być przyjazny dla środowiska. Proces nie wymaga też stosowania dodatkowej aparatury.

W związku z powyższym jako cel pracy doktorant postawił analizę „procesu separacji jednościennych nanorurek węglowych za pomocą dwufazowej ekstrakcji wodnej, co pozwoliło na zrozumienie mechanizmu różnicowania oraz opracowanie prostych protokołów selektywnej ekstrakcji nanorurek węglowych.”

Doktorant skupił się na rozwoju nowych protokołów ATPE przy użyciu układu ekstrakcyjnego DEX-PEG, w którym DEX to dekstran stanowi fazę dolną bardziej hydrofilową a PEG – poli(glikol etylenowy) fazę dolną mniej hydrofilową. W celu migracji wybranej chiralności do odpowiedniej fazy roztwór wzbogaca się odpowiednimi surfaktantami i modulatorami. Prace doktoranta skupiły się na doborze surfaktantów i modulatorów w celu uzyskania separacji wybranych nanorurek. Jak wskazuje autor zadbano o to by wszystkie stosowane protokoły były metodami jednokrokowymi, próbki miały tę samą objętość i we wszystkich wykorzystano zawiesiny nanorurek w wodnych roztworach soli kwasów żłciowych.

Oceniając powyższe myślę, że cel pracy został postawiony prawidłowo, a wszystkie założenia dotyczące przeprowadzanych eksperymentów świadczą o dużej spójności tematyki przedstawionej w rozprawie doktorskiej.

W pierwszej publikacji do układu DEX-PEG wprowadzono zawiesinę nanorurek HiPco w wodnym roztworze cholanu sodu, surfaktant SDS oraz testowane modulatory - zasadowe sole nieorganiczne K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 i K_3PO_4 , lub referencyjnie wodę. Wykorzystując techniki spektroskopii absorpcyjnej UV-VIS-NIR oraz dwuwymiarowego mapowania wzbudzenia i emisji fotoluminescencji badano chiralności nanorurek znajdujących się w fazie górnej lub dolnej dla próbki referencyjnej, a następnie próbek z modulatorami. Wykazano, że odpowiedni dobór objętości każdego z testowanych modulatorów pozwala na separację chiralności (6,5) w fazie dolnej. Następnie postawiono tezę, iż pH roztworu jest odpowiedzialne za proces separacji, jednak teza ta nie została udowodniona gdyż efektywna izolacja zachodziła przy różnych poziomach pH.

Publikacja ta w jasny sposób pokazuje działanie poszczególnych modulatorów, a dobrane techniki badawcze pozwalają precyzyjnie określić osiągnięte wyniki. Zdecydowanie w publikacji tej brakuje jednak próby dalszego wyjaśnienia zachodzących zjawisk. Żadna z kolejnych hipotez poza pH nie była testowana. Biorąc pod uwagę cel pracy doktorskiej, który obejmuje zrozumienie mechanizmów separacji doktorant mógł chociaż wskazać konkretne metody, które mogłyby wyjaśnić zachodzące zjawiska w podsumowaniu i wnioskach z pracy doktorskiej.

W publikacji [P2] zastosowano podobny układ DEX-PEG z surfaktantami: cholanem sodu oraz SDS oraz nanorurki o średnicach $1,8 \pm 0,4$ nm. Jako modulatora użyto 30% roztwór H_2O_2 w wodzie. Celem było odseparowanie nanorurek metalicznych i półprzewodnikowych. Pozyskane frakcje poddano wielostopniowemu procesowi oczyszczania oraz wykonano z nich cienki filmy nanorurkowe. Następnie zbadano ich przewodność elektryczną oraz współczynnik Seebecka w funkcji temperatury. Obliczono również termoelektryczny współczynnik mocy. Analiza wyników wskazała, że wbrew oczekiwaniom to metaliczne nanorurki wykazały lepszy termoelektryczny współczynnik mocy.

Chociaż analiza elektryczna nie została wskazana jako cel rozprawy doktorskiej, w publikacji [P2] stanowi bardzo kluczową część pracy. Część ta niestety wymagałaby zdecydowanie więcej badań. Dlaczego wybrano tak niewielki zakres temperatur? Czy te same próbki testowane były kilkakrotnie? Dodatni współczynnik Seebecka świadczy o domieszkowaniu nanorurek typu „p” co często dzieje się

w powietrzu lub na skutek kontaktu z czynnikami silnie utleniającymi. Bardzo prawdopodobne jest że próbka wygrzana do temperatury 100°C mogła zmienić swoje właściwości zwłaszcza przewodność elektryczną po ponownym ochłodzeniu. Dlatego pomiar powinien być przeprowadzony wielokrotnie. Warto było przeprowadzić go również po uprzednim wygrzaniu w piecu lub w zmienionych warunkach wilgotności. Dodatkowo warto byłoby używać standardowych wielkości elektrycznych i obliczyć temperaturowy współczynnik rezystywności zamiast posługiwać się procentowym wzrostem/spadkiem przewodności. Pozwoliłoby to na porównanie z innymi materiałami – innymi metalami i półprzewodnikami. Do pełnej analizy termoelektrycznej brakuje również współczynnika efektywności termoelektrycznej. Na koniec warto zwrócić uwagę na nazewnictwo i wyraźną różnicę między przewodnictwem, a przewodnością elektryczną w języku polskim. Różnica ta nie występuje w języku angielskim. W tym kontekście „electrical conductivity, S/m” to zdecydowanie przewodność elektryczna, a nie przewodnictwo. Warto byłoby również doprecyzować o jaki współczynnik mocy chodzi (w tym wypadku termoelektryczny).

W kolejnej publikacji [P3] zastosowano bazowy układ DEX-PEG (DEX o wyższej masie cząsteczkowej niż w poprzednich pracach) oraz zawiesinę nanorurek w 2% cholanie sodu. Zastosowano nowe rodzaje nanorurek CoMoCAT wzbogacone w chiralność (6,5) oraz EX150x o dowolnych chiralnościach. W tym procesie zamieniono surfaktant SDS na niebadany wcześniej tym kontekście kopolimer glikolu etylenowego i propylenowego Pluronic F127 (PL127). Wykazano, że odpowiedni dobór ilości cholanu sodu oraz PL127 pozwoliło na separację chiralności (6,5) oraz (7,5). W powyższej publikacji zastosowano również nanorurki zawieszane w jednoniciowym kwasie deoksyrybonukleinowym ssDNA wykazując, że w tym układzie odpowiedni dobór stężenia PL127 również umożliwia ekstrakcję monochiralnych nanorurek.

W ostatniej publikacji testowano mieszaniny jonowych i niejonowych surfaktantów. Do bazowego układu DEX-PEG dodano zawiesiny nanorurek CoMoCAT (wzbogacone w chiralność (6,5)) w 2% roztworze wodnym cholanu sodu lub deoksycholalu sodu (DOC). Jako przeciwsurfaktant zastosowano Triton TX100 - surfaktant znany w badaniach nad nanorurkami, ale do tej pory niestosowany w metodzie ATPE. W badaniach wykorzystujących DOC uzyskano rozdzielanie frakcji względem wielkości średnic, ale nie uzyskano monochiralnej frakcji. Po użyciu cholanu sodu i odpowiednim doborze stężenia Tritonu odseparowano nanorurki (6,4). Metodę tę przetestowano również do separacji nanorurek HiPco oraz SG76 wzbogaconych w chiralność (7,6). W obydwu przypadkach uzyskano separację chiralności (6,4). Chiralność (6,4) odseparowano również z materiału odpadowego powstałego w poprzednich procesach separacyjnych. Następnie podobny wynik uzyskano stosując inne niejonowe środki powierzchniowo czynne: Tween-20, Brij-35 i Genapol X-080. Prace eksperymentalne zostały poparte modelowaniem, które stanowczo zwiększają wartość merytoryczną pracy. Nie jest jednak jasne czy modelowanie zostało wykonane przez doktoranta. Wskazywałby na to opis na stronie 51, ale oświadczenie nie doprecyzowuje tej kwestii. Warto byłoby określić jakie prace zostały wykonane przez innych autorów.

Wszystkie powyższe prace przedstawiają ciekawe wyniki badań, niewątpliwie zwiększając wiedzę naukową na temat metody ATPE. Zdecydowany niedosyt pozostawia jednak ostatni rozdział: Podsumowanie i wnioski. W pracy doktorskiej powinna to być sekcja podkreślająca umiejętności doktoranta do wyciągania wniosków, stawianie kolejnych hipotez i proponowania dalszych kierunków badań. Tutaj potraktowana jest bardzo skrótowo na wzór podsumowań publikacyjnych.

Dodatkowe uwagi merytoryczne i edytorskie

Jak wspomniano powyżej tematyka badawcza jest aktualna i cieszy się dużym zainteresowaniem środowiska naukowego. Warto byłoby jednak podkreślić, że zastosowanie takich metod w praktyce będzie trudne. Jako ciekawe ćwiczenie warto byłoby obliczyć ile musiałby kosztować 1g nanorurek np. (6,5), biorąc pod uwagę aktualną cenę nanorurek jednościennych i średnią ilość monochiralnej frakcji, którą można wyekstrahować z każdego grama zmieszanych chiralności. Warto uwzględnić tu również koszt odczynników i procesu.

Podobne wątpliwości budzi też proces oczyszczania, który wg protokołu przedstawionego w [P2] jest bardzo wielostopniowy i musi trwać co najmniej tydzień.

W dalszej części chciałabym zwrócić uwagę na fakt używania różnych rodzajów nanorurek węglowych. W zależności od publikacji używane są nanorurki HiPco, CoMoCAT i nanorurki o dużych średnicach. Czy zmiana typu nanorurek mocno wpływa na proporcje używanych surfaktantów? Jak bardzo na proces separacji wpływają ich parametry takie jak długość, czystość, defekty? Jakie są możliwości ekstrahowania innych chiralności półprzewodnikowych i metalicznych.

Dodatkowe uwagi do pracy.

- skróty HiPco, CoMoCAT nie zostały wyjaśnione w pracy

- gatunek jest określeniem pochodzącym z nauk biologicznych i wydaje się bardziej adekwatne gdyby odnieść go do alotropów węgla. Proponuję nie używać go do określenia chiralności nanorurek gdyż jest on raczej mylący.

- zdanie „Sytuację pogarsza fakt, że używane przez społeczeństwo urządzenia elektryczne, są często nieefektywne energetycznie, produkując sporą dawkę ciepła odpadowego.” Jest nieprecyzyjne. Każde rzeczywiste urządzenie charakteryzuje się sprawnością poniżej 1.

4. Podsumowanie

Przedstawiona rozprawa doktorska skupia się na zagadnieniach o cieszącym się aktualnie dużym zainteresowaniem międzynarodowego środowiska naukowego. Zaproponowane badania stanowią znaczący wkład w rozwój metod separacji nanorurek węglowych. Publikacja przedstawionych badań w międzynarodowych czasopismach o wysokim IF świadczy o dużej nowości i oryginalności zaproponowanych badań. Część teoretyczna pracy wskazuje na wysoki poziom wiedzy doktoranta w zakresie nanotechnologii i nanomateriałów węglowych oraz znajomość literatury przedmiotu. Życiorys naukowy obejmujący udział w projektach, staż naukowy w Japonii, 6 publikacji naukowych, 6 wystąpień konferencyjnych również wskazuje na duże zaangażowanie doktoranta w pracę naukową. Pomimo wskazanych niedociągnięć uważam, że praca zasługuje na wyróżnienie. Z danych przedstawionych w pracy wynika, że zgodnie z wytycznymi obowiązującymi w dyscyplinie nauki chemicznej na Politechnice Śląskiej w Gliwicach praca może być obroniona w terminie nieprzekraczającym 5 lat od daty rozpoczęcia doktoratu. Kandydat posiada znaczący dorobek naukowy obejmujący przynajmniej 4 publikacje z listy JCR, których IF łącznie przekracza 10.

Agnieszka Złotowa-Kaus