

Recenzja dotycząca spełnienia przez rozprawę doktorską mgr inż. Błażeja Podleśnego warunków określonych w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (j.t. Dz.U. z 2020 r. poz. 85, z późn. zm.).

Mgr inż. Błażej Podleśny uzyskał stopień magistra w 2018 roku na Politechnice Śląskiej na Wydziale Chemicznym. Po ukończeniu studiów magisterskich mgr inż. Podleśny kontynuował naukę i pracę badawczą na studiach doktoranckich, również na Politechnice Śląskiej na Wydziale Chemicznym. Efektem pracy naukowej kandydata jest 6 publikacji w tym, co najmniej dwie w bardzo dobrych czasopismach renomowanych wydawnictw. Wyniki badań prezentowane były również na szeregu krajowych i zagranicznych konferencji naukowych. Mgr inż. Podleśny zdobył doświadczenie w pracy naukowej w ramach dwóch projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki oraz jako kierownik trzech małych projektów statutowych Politechniki Śląskiej. Co istotne, kandydat odbył również blisko dwumiesięczny zagraniczny staż naukowy na Uniwersytecie w Kyushu. Z informacji dostępnych recenzentowi można wnioskować, że kandydat nie ubiegał się uprzednio o nadanie stopnia doktora. Podsumowując, przebieg dotychczasowej kariery naukowej oraz dorobek kandydata oceniam jako bardzo dobry.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowiąca podstawę ubiegania się w aktualnym postępowaniu o nadanie stopnia doktora jest zatytułowana „Rozdział mieszanin nanorurek węglowych metodą dwufazowej ekstrakcji wodnej”. Podstawą pracy doktorskiej mgr inż. Podleśnego są cztery anglojęzyczne, monotematyczne publikacje, które są częścią przedstawionej rozprawy. Rozprawa złożona jest w formie książki ze stroną tytułową, cytatem, podziękowaniami, abstraktami po polsku i po angielsku, oraz zasadniczą jej częścią poprzedzoną spisem treści. Część zasadnicza pracy składa się wykazu użytych symboli i oznaczeń, listy monotematycznych publikacji, wstępu teoretycznego, przedstawienia celu i zakresu pracy, a następnie przedstawienia wyników badań wraz ich omówieniem, podsumowania i wniosków, spisu cytowanej literatury naukowej, przedstawienia dorobku kandydata, oświadczeń współautorów, oraz wydruku oryginalnych publikacji wraz z materiałami dodatkowymi. Nieco dziwne wydaje się zawarcie całkowitego dorobku kandydata jako części rozprawy; nie stanowi on jej integralnej części, ani nie podlega ewaluacji jako jej część. Niemniej, układ pracy jest typowy, poprawny i czytelny, i oceniam go jako bardzo dobry. Wprowadzenie – wstęp teoretyczny – dobrze wprowadza zagadnienia związane nanorurkami węglowymi oraz metodami ich oczyszczania, włączając w to metodę dwufazowej ekstrakcji wodnej (ATPE). Cytowane publikacje naukowe są dobrane poprawnie i obejmują zarówno przełomowe doniesienia w skali światowej, ważne publikacje z dziedziny, jak również specjalistyczne prace, tam gdzie jest to konieczne. Podobnie, daty wydania zastosowanego piśmiennictwa są odpowiednie do charakteru odniesienia – te bardziej specjalistyczne są młodsze, a te bardziej ogólne – z szerokiego zakresu lat publikacji.

Sformułowany przez kandydata cel pracy to analiza procesu separacji jednościennych nanorurek węglowych (SWCNT) za pomocą dwufazowej ekstrakcji wodnej. Tak sformułowany cel pracy jest

bardzo ogólny, i przy braku wyspecyfikowania celów szczegółowych bądź hipotez badawczych nie daje dobrego pojęcia o zamierzeniach i założeniach badań zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej. Chociaż cele badań są wskazane w każdej z prac wchodzących w skład cyklu publikacji monotematycznych, korzystne byłoby ich podsumowanie i połączenie w sposób nadający pracy jeszcze bardziej spójną formę, właściwą dla rozprawy doktorskiej.

Zastosowane metody badawcze są szczegółowo opisane w publikacjach monotematycznych z cyklu stanowiącego podstawę rozprawy. Niemniej, brakuje zebrania i omówienia zastosowanych głównych metod i technik badawczych zastosowanych do analizy specjacji nanorurek w poszczególnych fazach wodnych układów separacyjnych: absorpcji optycznej i fotoluminescencji. Wspomniane metody spektroskopowe są dobrze dobrane; pozwalają na szybką i skuteczną analizę składu zawiesin pod względem chiralności badanych mieszanin nanorurek. W przypadku gdy celem rozdziału było uzyskanie nanorurek o różnym przewodnictwie elektrycznym i różnych właściwościach termoelektrycznych do analizy rozdzielanych mieszanin dobrane inne, odpowiednie metody. Podsumowując, chociaż do badań zastosowano stosunkowo niewielki wachlarz technik eksperymentalnych, to zostały one dobrze dobrane i dały możliwość uzyskania kluczowych informacji o badanych układach.

Część rozprawy doktorskiej dotycząca omówienia wyników badań składa się z czterech podrozdziałów odpowiadających publikacjom monotematycznym z cyklu stanowiącego podstawę rozprawy oraz rozdziału zawierającego podsumowanie i wnioski. Poszczególne podrozdziały są w zasadzie tłumaczeniami odpowiednich publikacji. W każdej z prac zastosowano komercyjnie dostępne nanorurki węglowe, a dodatkowo w pracy czwartej mieszaninę odpadową nanorurek zebraną na przestrzeni lat w laboratorium doktoranta. Szczegółowym celem pierwszej pracy było zbadanie wpływu modulatorów w postaci zasadowych soli nieorganicznych na skuteczność separacji nanorurek węglowych. Motywacją podjęcia tej problematyki była chęć poprawy powtarzalności wyników rozdziału poprzez zastąpienie skutecznej, acz niestabilnej pod względem stężenia w czasie wody amoniakalnej. Jako alternatywne modulatory kandydat zastosował  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  oraz  $K_3PO_4$ . Głównymi wynikami tej pracy było stwierdzenie, że zaproponowane związki mogą efektywnie wspomagać separację SWCNT, oraz opracowanie jednokrokowej metody separacji jednościennych nanorurek węglowych o charakterystyce emisji światła typu (6,5). Ponadto, w pracy wykazano, że pH roztworów i obecność zanieczyszczeń ma istotny wpływ na efektywność procesu separacji.

Pytania i uwagi dotyczące pierwszej publikacji z cyklu:

- Jak istotne, w porównaniu z innymi typami, są nanorurki typu (6,5)? Czy efekt ich selektywnej separacji był przypadkowy? Z przedstawionych badań wynika, że trudna bądź nawet niemożliwa w badanych układach byłaby separacji SWCNT o innej chiralności; czy kandydat podjął próby zmiany charakterystyki układu ATPE w taki sposób, aby sprawdzić, czy jest to możliwe?
- Z czego może wynikać selektywność układu względem enancjomerów typu (6,5) SWCNT?
- Czy możliwe jest, a jeżeli tak, to czy kandydat określił wydajność separacji nanorurek typu (6,5)? Z przedstawionych wyników można wnioskować, że część tego materiału znajduje się również w drugiej fazie wodnej, razem z pozostałymi frakcjami. Dla różnych soli wydajność może być różna.
- Brak szczegółowego wyjaśnienia lub hipotezy dotyczącej wpływu różnych kationów alkalicznych (Li, Na, K) bądź reszt kwasowych ( $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) na podział nanorurek na poszczególne fazy. Czy można przedstawić takie wyjaśnienia lub hipotezę?

- Dlaczego nie zastosowano elektrody do badań pH zawiesin, żeby jednak wyznaczać pH rzeczywistych mieszanin? Czy wyznaczono stopień utlenienia badanych nanorurek (spektroskopia fotoelektronów, analiza elementarna)? Czy wykonanie titracji Boehma byłoby pomocne w celu określenia wpływu powierzchni nanorurek węglowych na pH roztworów?
- Z pracy wynika wiele pytań badawczych, które wskazano na końcu rozdziału. Dlaczego kandydat nie pokusił się o kontynuację badań w tym kierunku?

Druga praca będąca podstawą rozprawy nakierowana była na opracowanie prostej jednokrokowej metody separacji nanorurek, umożliwiającej otrzymanie faz o odmiennych właściwościach przewodnictwa elektrycznego i termoelektrycznych. Badanie te, podobnie jak w poprzedniej pracy, były rozwinięciem tematyki realizowanej wcześniej w zespole badawczym, w którym doktorant realizował badania do pracy doktorskiej. Kandydat przeprowadził dwuetapową optymalizację, najpierw ilości dodanego modulatora rozdziału w postaci  $H_2O_2$ , a następnie ilości rozdzielanego materiału SWCNT. Dzięki optymalizacji protokołu separacji udało się uzyskać nanorurki o odmiennych właściwościach, półprzewodnikowe i metaliczne, oraz zbadać ich właściwości istotne pod kątem zastosowania jako materiały termoelektryczne.

Pytania i uwagi dotyczące drugiej publikacji z cyklu:

- Jaka jest rola  $H_2O_2$  w procesie separacji? W jaki sposób powstający w wyniku rozkładu tlen wpływa na rozdział nanorurek o różnych właściwościach elektronowych?
- Pomimo opracowania prostej metody separacji nanorurek o określonych właściwościach z mieszaniny, oczyszczanie otrzymanych frakcji wydaje dosyć pracochłonne i kłopotliwe, szczególnie w kontekście potencjalnego praktycznego zastosowania tej procedury. Czy biorąc pod uwagę całość procesu, separacja plus oczyszczanie, opracowana metoda jest w dalszym ciągu konkurencyjna w stosunku do metod alternatywnych?
- Na przedstawionych termogramach widać dodatkowy etap spadku masy dla s-SWCNT w okolicy  $300^\circ C$ , który wydaje się stanowić kilka procent ubytku masy materiału. Mogło by to wskazywać na obecność pozostałości polimerów lub środków powierzchniowo-czynnych po separacji.
- Jednościenne nanorurki węglowe przedstawiane zostały jako materiały o dużym potencjale aplikacyjnym w zastosowaniu w urządzeniach umożliwiających przekształcenie energii cieplnej w energię elektryczną poprzez wykorzystanie efektu Seebecka. Niestety, otrzymanych wyników nie skonfrontowano z aktualnym stanem wiedzy i możliwości innych materiałów w tym zakresie.
- W oświadczeniu autora doktorant pisze, że był współautorem koncepcji badawczej do tej pracy, jednak w samej publikacji nie jest wymieniony jako jej współautor.

Trzecia praca z cyklu stanowiącego podstawę rozprawy doktorskiej poświęcona jest zastosowaniu niejonowych środków powierzchniowo-czynnych jako kosurfaktantów w celu poprawy oczyszczania mieszanin nanorurek węglowych o różnej chiralności. Istotnym elementem nowości w tej pracy było wykorzystanie substancji Pluronic F127, będącej kopolimerem glikolu etylenowego i propylenowego. Co istotne, prace badawcze obejmowały szeroko zakrojoną optymalizację wielu parametrów wpływających na separację frakcji nanorurek z układów modelowych, a opracowana procedura okazała się równie skuteczna w bardziej praktycznym układzie z ssDNA. Opracowana procedura separacji umożliwiła ekstrakcję monochiralnej frakcji SWCNT z wykorzystaniem ssDNA jako

środka dyspergującego, co jest istotne z punktu widzenia wykorzystania nanorurek węglowych w badaniach do zastosowań medycznych.

Pytania i uwagi dotyczące trzeciej publikacji z cyklu:

- W badaniach wykorzystano wysokoprzepustową aparaturę do pomiarów fotoluminescencji. Jakie były korzyści z jej zastosowania? Czy w jakiś sposób przyczyniła się do poprawy jakości wyników badań fotoluminescencji?
- W podpisie Rysunku 15 doktorant wykorzystał termin *charakteryzacja*, który jest niepoprawny (<https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/charakteryzacja;3884783.html>). Powinno być *charakterystyka*.
- Jakie potencjalne zastosowania w medycynie mogą mieć nanorurki węglowe typu (7,5) w odróżnieniu od innych typów chiralności?
- Czy oczyszczanie frakcji nanorurek byłoby podobne jak w przypadku drugiej pracy z cyklu?

Czwarta i ostatnia praca z monotematycznego cyklu publikacji jest kontynuacją i rozszerzeniem badań opisanych w pracy trzeciej. Istotną nowością tej pracy było wykorzystanie niejonowego surfaktantu o komercyjnej nazwie Triton X, dla którego wykonano skuteczną optymalizację i uproszczenie procesu separacji nanorurek o chiralności typu (6,4). Co więcej, udało się stwierdzić podobny efekt dla innych komercyjnych surfaktantów niejonowych. Opracowana metoda okazała się również skuteczna w selektywnym wydzieleniu frakcji (6,4) z odpadowych materiałów SWCNT. Dzięki nawiązanej współpracy międzynarodowej, możliwe było również poznanie i opisanie mechanizmu separacji nanorurek zachodzącej w badanych układach. Zastosowanie modelowania metodą dynamiki molekularnej pozwoliło na symulację adsorpcji surfaktantów na nanorurkach węglowych i wyjaśnienie obserwowanych doświadczalnie efektów. Opisane w pracy wyniki pokazujące efektywność zastosowania niejonowych surfaktantów do oczyszczania nanorurek węglowych mają istotne znaczenie w dziedzinie ich separacji, nie tylko w metodzie dwufazowej ekstrakcji wodnej.

- Czy efekt selektywnej separacji typu (6,4) był przypadkowy? W jaki sposób można kontrolować chiralność (nie średnicę) separowanych nanorurek? Czy pojęte zostały próby takich separacji?
- W jaki sposób można wytłumaczyć zależność eksponencjalną średnicy migrujących SWCNT od objętości dodanego Triton X (Figure 3d w publikacji)?

Podsumowując część rozprawy doktorskiej dotyczącej omówienia wyników badań, mogę stwierdzić, że jest ona na dobrym i bardzo dobrym poziomie naukowym. Przedstawione badania mają w głównej mierze charakter eksploracyjny, co jest uzasadnione, biorąc pod uwagę wczesną fazę rozwoju tego obszaru nauki. Istotnym kontekstem pracy naukowej kandydata była możliwość praktycznego zastosowania uzyskanych wyników badań. Mgr inż. Podleśny w swojej pracy doktorskiej zaprezentował możliwości praktycznego wykorzystania opracowanych procedur separacji uzyskując materiały ciekawe z punktu widzenia zastosowań w dziedzinie konwersji energii oraz badań w kierunku zastosowań medycznych.

Rozprawa jest bardzo dobrze przygotowana pod względem edytorskim; jedynie dosyć często zdarzały się błędy łamania tekstu w postaci sierot. Niestety, wiele rysunków w części przedstawiającej wyniki badań wraz z omówieniem jest w postaci anglojęzycznej. Wydawać by się mogło, że kandydat jako główny autor badań, opracowania wyników i szkiców publikacji mógł zmienić opisy osi i inne elementy tekstowe na rysunkach. Nie stwierdziłem nieprawidłowości w ocenianej rozprawie doktorskiej.

W mojej opinii rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną mgr inż. Błażeja Podleśnego ubiegającego się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauk chemicznych. Kandydat opisał ogólny kontekst naukowy podjętych badań, oraz bardziej szczegółowo zagadnienia związane z podziałem nanorurek, które są bezpośrednio związane z tematyką rozprawy. Ponadto, w każdej z publikacji z cyklu monotematycznego, przedstawiony jest aktualny stan wiedzy dla danego zagadnienia jak i podstawy analizy wyników. Mgr inż. Podleśny miał kluczowy wkład w każdą z publikacji z cyklu monotematycznego. W zebranych pracach był głównym wykonawcą prac eksperymentalnych wraz obróbką i analizą danych jak również współautorem koncepcji badań. Co więcej, był również twórcą wstępnych wersji publikacji i pracował nad nimi do osiągnięcia wersji końcowych prac. Zarówno publikacje jak i podsumowanie wyników badań wraz z omówieniem pozwalają stwierdzić, że rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez kandydata.

Podjęta przez doktoranta tematyka badawcza jest aktualna i istotna zarówno z poznawczego punktu widzenia, jak i praktycznego zastosowania uzyskanych wyników. Mgr. inż. Podleśnemu udało się zademonstrować skuteczność metody ATPE z wykorzystaniem prostych i powtarzalnych protokołów separacji nanorurek węglowych. W szczególności, doktorant wykazał, że dobór odpowiednich modulatorów w procesie separacji (sole nieorganiczne, nadtlenek wodoru) umożliwia izolację frakcji nanorurek o pożądanym właściwościach optycznych lub przewodnictwa elektrycznego, a zastosowanie kosurfaktantów izolację monochiralnych frakcji nanorurek. Część badań zrealizowana we współpracy międzynarodowej dostarczyła nowych informacji o interakcji składników faz wodnych z separowanymi nanorurkami. Wszystkie prace zostały opublikowane jako oryginalne prace badawcze w czasopiśmie naukowych; wszystkie w formule *Open Access*. Na szczególne wyróżnienie zasługuje ostatnia, czwarta, praca z cyklu która ukazała się w czasopiśmie wydawnictwa Wiley-Blackwell – *Advanced Science*, które jest czołowym czasopiśmie we wszystkich kategoriach przypisanych dla niej w bazach *Scopus* oraz *Journal Citation Reports*. Reasumując, stwierdzam, że przedstawiona do zaopiniowania rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (j.t. Dz.U. z 2020 r. poz. 85, z późn. zm.). Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy prac stanowiących cykl monotematyczny, a w szczególności publikacji numer cztery, stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Błażeja Podleśnego.

Kraków, 12.05.2023

dr hab. Paweł Stelmachowski, prof. UJ

