

Dr hab. inż. Piotr Kurcok, prof. CMPW PAN  
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych  
Polskiej Akademii Nauk  
Zabrze

[piotr.kurcok@cmpw-pan.edu.pl](mailto:piotr.kurcok@cmpw-pan.edu.pl)

**Ocena pracy doktorskiej**  
**mgr inż. Barbary Liszki**

**pt.: "Funkcjonalizacja powierzchniowa wielościennych nanorurek węglowych metalami  
z wykorzystaniem otrzymanych kompozytów  
w reakcji konwersji tlenku węgla(II) z parą wodną"**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Jarosław Polański**

Podstawą formalną opracowania niniejszej recenzji jest pismo Dyrektora Instytutu Chemii, Uniwersytetu Śląskiego, Pana dr. hab. Mirosława Chorążewskiego, prof. UŚ (pismo z dnia 27.06.2022r.) oraz uchwała Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z dnia 14.06.2022r.

Przedłożona do recenzji praca dotyczy istotnego z punktu widzenia nauk chemicznych zagadnienia jakim jest synteza i modyfikacja nanorurek węglowych oraz badań nad możliwością ich zastosowania jako katalizatora w procesie konwersji tlenku węgla (II) z parą wodną. Nanorurki węglowe, zarówno jedno- jak i wielościenne, to interesujące nanomateriały, które ze względu na swoje właściwości, takie jak duża powierzchnia właściwa, przewodnictwo cieplne oraz wytrzymałość mechaniczna i termiczna są badane jako nośniki katalityczne. Zatem przedstawiona do recenzji praca Pani mgr Barbary Liszki, pt. „*Funkcjonalizacja powierzchniowa wielościennych nanorurek węglowych metalami z wykorzystaniem otrzymanych kompozytów w reakcji konwersji tlenku węgla(II) z parą*

wodną" doskonale wpisuje się w aktualne trendy badań dotyczących syntezy dekorowanych nanorurek węglowych i ich aplikacji jako katalizatorów w procesie konwersji tlenku węgla.

Praca ma charakter pracy zdecydowanie doświadczalnej, chociaż zawiera obszerne opracowanie teoretyczne stanu wiedzy dotyczącej problemów syntezy, charakterystyki i aplikacji dekorowanych nanorurek. **Tytuł rozprawy w pełni odzwierciedla zawarte w niej treści.** Formalnie, recenzowana praca składa się z następujących rozdziałów: *Wprowadzenie* (pięć stron) poprzedzone *Spisem skrótów* (dwie strony), *Część teoretyczna* (czterdzieści pięć stron), *Cel pracy* (pięć stron), *Część doświadczalna A – Metody preparatywne* (dziewięć stron), *Część doświadczalna B – Metody i techniki analityczne* (siedem stron), *Wyniki badań i ich omówienie* (czterdzieści trzy strony), *Podsumowanie i wnioski* (trzy strony), *Spis rysunków* (cztery strony), *Spis tabel* (jedna strona), *Dorobek naukowy* (dziewięć stron) i **Literatura** obejmująca trzysta sześć pozycji (jedenaście stron).

Należy zwrócić uwagę, że w pracy brak streszczeń w języku polskim i angielskim, jednakże poza tym uchybieniem można **stwierdzić, że układ pracy jest zgodny z ogólnie przyjętymi zwyczajami a proporcje zasadniczych jej części prawidłowe.**

Odnosząc się do poszczególnych części pracy stwierdzam co następuje:

We *Wprowadzeniu* Doktorantka w syntetyczny sposób przedstawiła zarówno historię rozwoju, jak i znaczenie nanotechnologii, omawiając głównie miejsce metali i ich tlenków o rozdrobnieniu do rozmiaru nano w katalitycznych procesach produkcji paliwa wodorowego czy w ogniwach paliwowych. Następnie, w części zatytułowanej *Część teoretyczna* Autorka przedstawia studia literaturowe dotyczące budowy oraz syntezy nanorurek węglowych. Omawia także mechanizm wzrostu nanorurek i metody ich modyfikacji egzo- i endohedralnej oraz zastosowanie nanorurek w katalizie. W kolejnym podrozdziale, Doktorantka przedstawia wodór jako paliwo przyszłości omawiając ekonomiczne i chemiczne aspekty jego otrzymywania takimi metodami jak: reforming metanu, gazyfikacja węgla, koksowania czy biomasy, elektroliza wody i inne. Ostatnim zagadnieniem omówionym w części teoretycznej jest gaz syntezowy, a w zasadzie jedna z metod jego otrzymywania, a mianowicie konwersja tlenku węgla z parą wodną (wysoko- i niskotemperaturowa).

Przedstawione w dysertacji studia literaturowe pozwalają stwierdzić, że zarówno **temat jak i zakres recenzowanej rozprawy mają charakter oryginalny i są określone trafnie pod względem naukowym.**

Układ tej części pracy nie budzi zastrzeżeń. Jednakże w trakcie lektury rozdziału nasunęły mi się następujące pytania i uwagi:

- s. 18: proszę o wyjaśnienie określenia „wysoka struktura”;
- s. 20: Autorka pisze ...”dzięki analizie termogravimetrii”; wydaje się, że używa się raczej określenia analiza termogravimetryczna lub termogravimetria;
- s. 21: Autorka stwierdza .... Do stabilizacji zawiesiny nanorurek węglowych w wodzie używa się środka stabilizującego, jakim jest surfaktant, eter polimeru glikolu polietylenowego i p-tert-oktylofenolu (Triton-X)”. Nazwa chemiczna Tritonu jest błędna. (i) poli(glikol etylenowy) jest polimerem zatem określenie „polimer glikolu polietylenowego” jest pleonazmem, (ii) określenie eter w powyższym przypadku jest nieprecyzyjne gdyż nie jest jasne czy jest to mono- czy dieter, (iii) nomenklaturowa nazwa p-tert-oktylofenolu brzmi 4-(1,1,3,3-tetrametylobutylo)fenol ale oczywiście nazwa zwyczajowa jest dopuszczalna;
- s.21: rozwinięta prawidłowa nazwa dla PMPV (a właściwie PmPV) brzmi poli[(m-

fenylenowinylen)-ko-(2,5-dioktoksy-p-fenylenowinylen)];

- s. 25: występują nieścisłości w opisie Rys. 8 – f) to nie grupa trzeciorzędowa ale aminowa III rz., g) aminowa II rz.; ponadto Autorka pisze: „Lekko kwasowe grupy, takie jak laktamowa, imidowa i aminowa powstają w temperaturze poniżej 500 °C.” Zgodnie z chemią organiczną aminy są zasadami;
- s. 28: Doktorantka stwierdza, że „.....morfologia jest uzależniona od zastosowanej temperatury.” Temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej atomów lub cząsteczek w systemie, zatem nie można jej stosować. Można natomiast prowadzić reakcję/proces w określonej temperaturze.

W rozdziale *Cel pracy* Autorka w oparciu analizę literatury **sformułowała w sposób jasny i w pełni zrozumiały cel podjętych badań** tj. opracowanie metody otrzymywania wielościennych nanorurek węglowych z gazu syntezowego, z możliwością kontroli wydajności uzyskanego materiału, budowy oraz średnicy zewnętrznej w zależności od parametrów prowadzenia reakcji oraz funkcjonalizacja powierzchniowa nanorurek węglowych metalami w celu uzyskania kompozytów o potencjalnym zastosowaniu w ogniwach paliwowych czy przemysłowych procesach katalitycznych. Dodatkowo w rozdziale tym Doktorantka zaprezentowała publikacje oraz komunikaty w których prezentowane były wyniki przedstawione w recenzowanej pracy doktorskiej.

Ta część pracy jest poprawna, jednakże proszę o wyjaśnienie związków pomiędzy wynikami prezentowanymi w dysertacji a publikacją nr 4.

Kolejne dwa rozdziały to w rzeczywistości podzielona na dwa odrębne rozdziały A i B *Część eksperymentalna* obejmująca A. *Metody preparatywne* i B. *Metody i techniki analityczne*. W części A Autorka zawarła opisy preparatywne dotyczące syntezy i oczyszczania nanorurek (łącznie z syntezą katalizatora niklowego – Ni/MgO) oraz syntez kompozytów Pt i Ni z nanorurkami węglowymi. Zamieszczono również opis sposobu przeprowadzenia testów katalitycznych reakcji konwersji tlenku węgla(II) z parą wodną z użyciem nanorurek dekorowanych nikiem jako katalizatora procesu. W części B Doktorantka przedstawiła poprzedzony dogłębną dyskusją dotyczącą stosowalności równania Scherrera, sposób przeprowadzenia analiz techniką dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Następnie przedstawiła metodykę badawczą dla analiz technikami: grawimetryczną, skaningowej mikroskopii elektronowej, i wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz omówiła sposób wyznaczenia wielkości kryształów metalu w dekorowanych nanorurkach.

Układ tych części pracy jest poprawny, jednakże chciałem zwrócić uwagę, że w analizie termicznej używamy zwykle określenia „szybkość grzania” w miejsce stosowanego w dysertacji określenia „przyrost” (patrz np. s. 75).

W rozdziale zatytułowanym *Wyniki badań i ich omówienie* Doktorantka sukcesywnie, krok po kroku, prezentuje badania prowadzące do osiągnięcia założonego celu. W pierwszym etapie badań z powodzeniem przeprowadziła syntezę katalizatorów Ni/MgO o zawartości niklu 4, 17 i 44% metodą współstrącania, a następnie kalcynacji i redukcji. W oparciu o wykonane badania temperaturowo programowanej redukcji i dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego materiału tlenkowego potwierdzono występowanie tlenków metali (NiO/MgO) w postaci roztworu stałego co, uniemożliwia całkowitą redukcję NiO do Ni metalicznego. Przeprowadzone badania pozwoliły jednak na określenie optymalnych warunków prowadzenia odpowiednich reakcji otrzymywania katalizatorów Ni/MgO. Ponadto Autorka scharakteryzowała strukturę otrzymanych katalizatorów przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Następnie otrzymane katalizatory niklowe wykorzystwała w reakcji

Boudouarda uzyskując materiał węglowy, który zależnie od temperatury prowadzenia procesu zawierał, bądź nie, nanorurki węglowe. Doktorantka stwierdziła, że wydajność nanorurek, ich typ oraz średnica zewnętrzna istotnie zależą o temperatury oraz zawartości niklu w katalizatorze i dobierając odpowiednio temperaturę procesu (500 vs. 600°C) można otrzymać, po oczyszczeniu, odpowiednio nanorurki typu bambusowego lub rurkowatego. W kolejnym etapie badań Autorka otrzymała metodą osadzania metalu z roztworu soli kompozyty platyny i nanorurek zsyntezowanych w poprzednim etapie pracy. Kompozyty zostały scharakteryzowane metodą XRD, potwierdzając krystaliczność osadzonego metalu, oraz SEM i TEM wykazując gęste i równomierne rozmieszczenie platyny na nanorurkach węglowych. Następnie Doktorantka metodą chemiczną otrzymała krystaliczne kompozyty niklu i komercyjnie dostępnych wielościennych nanorurek zawierające po kalcynacji i redukcji 5 i 20% fazy metalicznej. Badania metodą TEM wykazały, że o ile rozkłady rozmiarów cząstek zawierających 5 i 20% Ni przed redukcją są podobne to po redukcji odpowiednie rozkłady różnią się znacznie. Niemniej analizy TEM kompozytów niklu i nanorurek wykazały dobrą dyspersję fazy metalicznej na nośniku. Aktywność katalityczna tak otrzymanych i scharakteryzowanych kompozytów została potwierdzona w reakcji konwersji tlenku węgla(II) z parą wodną. Przeprowadzone badania wykazały, że reakcja przebiega w wysokich temperaturach. Doktorantka wykazała także, że w temperaturze 400°C, zwiększenie zawartości niklu w kompozycie skutkuje znacznym wzrostem przereagowania tlenku węgla(II) jak i ilością tworzącego się wodoru. Ponadto Autorka wykazała, że w procesie prowadzonym przez 24 godziny, poziom przereagowania substratu oraz tworzenia wodoru i tlenku węgla (IV) jest stały co sugeruje, że oba katalizatory są stabilne w warunkach prowadzenia reakcji. Ta hipoteza została potwierdzona w przeprowadzonych badaniach struktury fazy aktywnej katalizatorów po 24 godzinach prowadzenia procesu.

Układ tej części pracy jest poprawny, jednakże znowu mam kilka drobnych uwag, a mianowicie:

- Należy zwrócić uwagę, że fragment dotyczący kompozytów Pt/CNT jest przedstawiony nieco skrótowo. W zasadzie o ich możliwym zastosowaniu dowiadujemy się dopiero w podsumowaniu.
- s. 89: Autorka stwierdza, że *„Można zatem wywnioskować, że temperatura 700 °C, w której następuje tworzenie NiO w próbce, a następnie jego przemiana do Ni<sup>0</sup> jest najbardziej optymalna dla syntezowanych katalizatorów.”* Coś może być *najlepsze, najbardziej korzystne* albo po prostu *optymalne, nie najbardziej optymalne*;
- s. 91 i 92: W opisie Rys. 29 i 30 „c” można znaleźć Ni/MgO (50%). Skąd wartość 50%?
- s. 94: Na Rys. 31 Autorka prezentuje krzywe TG – wydaje się, że można było w tym miejscu dodać także krzywe DTG – rysunek byłby znacznie bardziej czytelny, łatwiejszy w analizie;
- s. 110: Doktorantka pisze: *„Dla zobrazowania zjawiska przemiany kompozytu z formy tlenkowej do metalicznej wybrano kompozyt tlenku niklu(II) na wielościennych nanorurkach węglowych – NiO/CNT (20%).”* natomiast jak wynika z legendy Rys. 41 i 42 zamieszczonych w tym fragmencie wynika, że dotyczą NiO/CNT (5%). Proszę o wyjaśnienie co jest błędem – 20% czy 5%?

Poza powyższymi nie dostrzegłem istotnych usterek.

Kolejna część pracy zatytułowana **Podsumowanie i wnioski** podsumowuje uzyskane wyniki badań i wykazuje, że założone w pracy cele zostały w znaczącej części osiągnięte. Autorka sformułowała rozsądne i w pełni uzasadnione wnioski. Istotnym osiągnięciem Doktorantki jest opracowanie warunków syntezy nanorurek węglowych różnego typu oraz kompozytów Ni/CNT,

których przydatność w reakcji konwersji tlenku węgla (II) z parą wodną.

Kolejne rozdziały to *Dorobek naukowy* Doktorantki (obejmujący: trzynaście publikacji (w tym dziewięć w czasopismach posiadających współczynnik wpływu), jednego rozdziału w monografii, dziewięciu publikacji w materiałach konferencyjnych oraz 36 komunikatów, ustnych i posterowych, na konferencjach krajowych i międzynarodowych a także inne osiągnięcia takie jak ukończenie studiów podyplomowych i szkoleń, uzyskane certyfikaty i nagrody) oraz *Literatura* zawierająca 306 odnośników literaturowych (cytowania prac publikowanych głównie w angielskojęzycznych czasopismach naukowych, monografii i rozdziałów w monografiach) w zdecydowanej przewadze obejmująca prace z ostatnich dziesięciu lat. Jeśli chodzi o sposób opisu cytowań to jest on poprawny, typowy dla prac z zakresu chemii.

Reasumując uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mająca w dużym stopniu charakter oryginalnej pracy naukowej zawiera istotne elementy poznawcze. Wyjaśnia ona częściowo niektóre problemy dotyczące syntezy nanorurek oraz nanorurek dekorowanych, jak i możliwość zastosowania nanorurek dekorowanych niklem jako katalizatorów w reakcji konwersji tlenku węgla(II) z parą wodną i **wnosi istotny wkład w rozwój nauk chemicznych w zakresie syntezy nanorurek, ich kompozytów z metalami i stosowania ich w katalizie**. Jednocześnie w oparciu o lekturę treści dysertacji można stwierdzić, że **Autorka wykazała się znaczną wiedzą w dziedzinie katalizy oraz chemii nanomateriałów a także poznała i z powodzeniem stosowała nowoczesne techniki badawcze niezbędne w tego typu pracy naukowej**.

Na podstawie szczegółowej analizy przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Barbary Liszka **stwierdzam, że praca ta w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i zwracam się do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr inż. Barbary Liszki do dalszych części przewodu doktorskiego**.



Gliwice 3 września 2022r.