

Prof. dr hab. Artur Michalak
Zakład Chemii Teoretycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków
tel. +48-12-663-2217
fax. +48-12-634-0515
e-mail: michalak@chemia.uj.edu.pl



Kraków, 20 kwietnia 2015



**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Rafała Roszaka
z tytułu**

**„Właściwości adsorpcyjne i katalityczne funkcjonalizowanych
nanomateriałów węglowych – badania teoretyczne”**

Wydział Chemii

Rozprawa doktorska mgr inż. Rafała Roszaka przygotowana została w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod promotorską opieką prof. dr hab. inż. Bogdana Kuchty oraz prof. dr hab. inż. Szczepana Roszaka.

Badania naukowe mgr inż. Rafała Roszaka przeprowadzone w ramach studiów doktoranckich to zaawansowane i nowatorskie, teoretyczne badania kwantowo-chemiczne, związane z niezwykle aktualną tematyką ogniw paliwowych. Autor w swoich badaniach adresuje dwa podstawowe problemy, stanowiące obecnie główną przeszkodę w szerokich zastosowaniach ogniw paliwowych, mianowicie magazynowanie wodoru oraz poszukiwanie właściwego materiału jako optymalnego katalizatora dla katodowej reakcji redukcji tlenu. Elementem bezpośrednio łączącym te dwie grupy zagadnień w recenzowanej pracy jest potencjalne zastosowanie funkcjonalizowanych nanomateriałów węglowych. Pierwsza część pracy dotyczy systematycznych badań adsorpcji cząsteczkowego wodoru na modelowych materiałach węglowych modyfikowanych berylem, litem, magnezem i wapniem, a także dodatkowo funkcjonalizowanych poprzez wprowadzenie szeregu różnych podstawników. Badania te miały na celu znalezienie struktur dla których zwiększona jest pojemność sorpcyjna, poprzez zwiększenie energii oddziaływania z wodorem. Druga część to szczegółowe badania mechanizmu reakcji katodowej – redukcji tlenu - na modelowych materiałach węglowych z wprowadzonym czwartorzędowym atomem azotu, ze szczególnym uwzględnieniem efektów solwatacyjnych. **W mojej ocenie, każda z tych części pracy z osobna mogłaby z powodzeniem stanowić podstawę dobrej rozprawy doktorskiej.**

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorant w swoich badaniach w kompetentny sposób zastosował bardzo szerokie spektrum metod teoretycznych. Mianowicie, w pracy przedstawione są wyniki badań uzyskane na podstawie obliczeń w standardowym pojęciu statycznym, tj. **obliczenia metodami DFT i MP2, jak i symulacje dynamiki molekularnej *ab initio* w ujęciu periodycznym (DFT)**. W analizie wyników zastosowane zostały metody AIM Badera, analiza NBO, ETS-NOCV, wariacyjno-perturbacyjny schemat dekompozycji energii oddziaływań oraz analiza kilku różnych indeksów aromatyczności. Część wyników pracy została otrzymana z zastosowaniem modeli solwatacyjnych, z jednoczesnym uwzględnieniem w modelu *explicite* cząsteczek rozpuszczalnika oraz zastosowaniem modelu *continuum* (CPCM).

Praca doktorska mgr inż. Rafała Roszaka przygotowana została w tradycyjnej formie rozprawy. **Prezentowane wyniki badań Doktoranta zostały w dużej części opublikowane w renomowanych, międzynarodowych czasopismach naukowych. Bezpośrednią podstawę rozprawy stanowią trzy publikacje** opublikowane w *Journal of Molecular Modeling*, *Journal of Physical Chemistry A* oraz *International Journal of Quantum Chemistry* w latach 2012-2015. Prezentowane w rozprawie wyniki badań naukowych Autora przeszły zatem proces recenzji i spełniły wysokie wymagania stawiane w renomowanych czasopismach międzynarodowych, zarówno co do poziomu merytorycznego, jak i językowego oraz edytorskiego; poziom wszystkie publikacji jest zatem, oczywiście, bez zarzutu.

Należy dodać, że dorobek publikacyjny mgr inż. Rafała Roszaka obejmuje jeszcze dwie prace, opublikowane w *Applied Catalysis A* w 2011 r. oraz w *RSC Advances* w r. 2014, nie związane z tematyką rozprawy. **Całość dorobku publikacyjnego to zatem pięć prac w czasopismach międzynarodowych.**

Badania stanowiące podstawę recenzowanej rozprawy prezentowane były także wielokrotnie na konferencjach międzynarodowych; lista prezentacji konferencyjnych mgr inż. Rafała Roszaka jest długa i obejmuje 22 pozycję. Dodam, że miałem kilkakrotnie okazję spotykać Doktoranta na konferencjach z cyklu MDMM oraz MiB; jego prezentacje posterowe przedstawiane były - w mojej ocenie - w sposób w pełni profesjonalny, efektowny, jasny, czytelny i zrozumiały, dodatkowo - z wielkim entuzjazmem.

Tekst rozprawy doktorskiej, napisanej w języku polskim, obejmuje łącznie 211 stron maszynopisu. Tekst pracy podzielony jest na część wprowadzającą (*Wstęp*) oraz trzy główne rozdziały związane z prezentacją wyników pracy. **Zasadnicza część pracy obejmuje 157 stron maszynopisu.** W końcowej części przedstawione są: lista stosowanych skrótów, lista bibliograficzna (**w pracy cytowane są 303 pozycje literaturowe, głównie prace oryginalne**), listy publikacji i prezentacji konferencyjnych oraz spisy rysunków i tabel. Dodatkowo zamieszczony jest dwudziestostronicowy Supplement, w którym prezentowane są rysunki i tabele prezentujące wyniki Autora, uzupełniające wyniki prezentowane w głównej części rozprawy.

Praca napisana jest bardzo starannie, poprawnym językiem. Jak to zwykle bywa w przypadku dłuższych tekstów, Autorowi nie udało się uniknąć kilku drobnych usterek, których nie będę szczegółowo wymieniał. Wspomnę jedynie, że Autorowi kilkakrotnie zdarzyło się odwoływać się do konkretnych atomów i cząsteczek, bez użycia słów „atom” i „cząsteczka”, co bywa rażące. (np. „*drugi wodór*” w sensie „*druga cząsteczka wodoru*”, str. 90, 91 czy „*różna liczba wód*” na str. 132). **Zdecydowanie chciałbym**

jednak podkreślić, że przejrzysty układ treści, bardzo dobra oprawa graficzna oraz - przede wszystkim – precyzja, logika i staranność językowa, powodują, że rozprawę doktorską mgr inż. Rafała Roszaka czyta się z dużą przyjemnością. Sposób przedstawienia problemu oraz dyskusja wyników dowodzi wielkiej dbałości Autora o poprawność i przejrzystość tekstu.

Przejdę teraz do bardziej szczegółowego omówienia poszczególnych części pracy. Rozdział wprowadzający (*Wstęp*, łącznie 36 stron) składa się z czterech podrozdziałów. Trzy pierwsze (*Nanomateriały węglowe, Składowanie wodoru, Ogniwa paliwowe i redukcja tlenu*, łącznie 26 stron) przedstawiają najważniejsze zagadnienia i problemy związane z poruszaną tematyką badawczą. W podrozdziale czwartym (*Metody badawcze*, łącznie 10 stron) przedyskutowane są niektóre elementy stosowanej metodologii. Autor zrezygnował z typowego, systematycznego przedstawienia mechaniki kwantowej i podstaw metod chemii kwantowej (co jest w pełni uzasadnione), skupił się natomiast na tych elementach metodologii, które nie są zwykle opisywane w standardowych podręcznikach chemii kwantowej, a były szczególnie istotne w badaniach przeprowadzonych w ramach doktoratu. W rozdziale tym omówione są zatem kwestie poprawnego obliczania energii oddziaływania, w kontekście adsorpcji molekularnego wodoru, dalej – metody podziału energii oddziaływania oraz modele solwatacyjne *continuum*. Autor przedstawia również zastosowane oprogramowanie i niektóre szczegóły obliczeniowe. **Rozdział wprowadzający napisany jest oryginalnie, w zwarty sposób, bardzo ciekawie, przejrzysto i zrozumiale, czyta się go z wielką przyjemnością.**

W krótkim rozdziale drugim (*Cel pracy*, 2 strony), Doktorant precyzyjnie formułuje cele prowadzonych badań teoretycznych. Trzon pracy stanowi rozdział trzeci (*Dyskusja wyników*, łącznie 114 stron), w którym omówione są wyniki badań Autora. Rozdział ten składa się z dwóch zasadniczych części związanych z dwoma głównymi nurtami przeprowadzonych badań.

Rozdział 3.1 (*Składowanie wodoru*) przedstawia **wyniki systematycznych badań doktoranta nad modyfikacjami materiałów węglowych, mających na celu ich potencjalne wykorzystanie do magazynowania wodoru**. W badaniach tych jako model grafenu wykorzystana została cząsteczka owalenu, $C_{32}H_{14}$. Najwięcej uwagi Autor poświęca strukturom modyfikowanych berylem. W pierwszej części rozważane są nanoklastery berylu na powierzchni grafenu, z uwzględnieniem możliwości osadzenia klastrów berylu po jednej, bądź po obu stronach powierzchni grafenu. Przedstawione są ciekawe wyniki szczegółowej analizy oddziaływania z zastosowaniem teorii AIM oraz analizy wariacyjno-perturbacyjnej dekompozycji energii oddziaływania. **Szczególnie interesującym wynikiem jest obserwacja około trzykrotnego zwiększenia energii oddziaływania grafen-klastrów w przypadku umieszczenia klastrów berylu po obu stronach powierzchni, porównując z układem, w którym klaster umieszczony jest tylko po jednej stronie.**

W dalszej części rozdziału 3.1 przedstawione są wyniki systematycznej analizy materiałów domieszkowanych berylem. Autor kolejno rozważa podstawienie pojedynczego atomu węgla atomem berylu, podstawienie dwóch atomów węgla dwoma atomami berylu oraz podstawienie jednego atomu węgla dwoma atomami berylu. W tym ostatnim przypadku **stwierdzono, że dimer Be_2 może zastąpić atom węgla o hybrydyzacji sp^2 , zarówno w badanych materiałach węglowych, jak i prostych cząsteczkach organicznych. Jest to bez wątpienia jeden z najważniejszych wyników pracy. Innym ważnym wynikiem jest stwierdzenie, że podstawienie atomu węgla fragmentem Be_2 wiąże się z kilkukrotnym**

zwiększeniem energii adsorpcji molekularnego wodoru. Autor przeanalizował także, jak obecność fragmentów Be₂ w strukturze wpływa na własności adsorpcyjne sąsiednich atomów węgla.

Kolejnym etapem przeprowadzonych badań były badania materiałów domieszkowanych berylem i funkcjonalizowanych poprzez wprowadzenie grup wyciągających elektrony. W tej części badań Autora pojawia się **kolejny bardzo ważny wynik pracy, tj. stwierdzenie tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy zaadsorbowaną cząsteczką wodoru a atomami wprowadzonych grup funkcyjnych, co wiąże się za znacznym zwiększeniem energii adsorpcji.**

Dużą część rozdziału 3.1 poświęcono przedstawieniu wyników symulacji metodami dynamiki molekularnej *ab initio* (DFT) adsorpcji cząsteczkowego wodoru na modyfikowanych berylem materiałach, które pozwoliły na porównanie zachowania zaadsorbowanych cząsteczek wodoru. Wyniki przeprowadzonych symulacji MD dostarczyły także wniosków co do maksymalnego domieszkowania badanych materiałów fragmentem Be₂. Wyniki symulacji potwierdziły także wcześniej wspomniane konkluzje z obliczeń statycznych, co do roli wprowadzonych grup funkcyjnych.

W ostatniej części rozdziału 3.1 przedstawione są wyniki badań związanych z modyfikacjami powierzchni materiałów poprzez wprowadzenie innych metali bloku *s*: litu, magnezu i wapnia. Szczególną uwagę poświęcono charakterystyce układów opartych na benzenie, w których atom węgla został podstawiony różnymi kombinacjami dwóch atomów metalu: Be₂, Mg₂, Ca₂, BeCa, BeMg, MgCa; **przeprowadzona została m.in. szczegółowa analiza aromatyczności takich układów, w oparciu o analizę kilku indeksów aromatyczności. W analizie oddziaływań zaadsorbowanej cząsteczki wodoru z powierzchniami modyfikowanymi magnezem i litem zastosowano natomiast analizę ETS-NOCV, która pozwoliła na szczegółową charakterystykę zmian gęstości elektronowej związanych z adsorpcją.**

W rozdziale 3.2 („Redukcja tlenu”) przedstawione są wyniki badań Doktoranta nad mechanizmem elektrochemicznej reakcji redukcji tlenu (reakcji katodowej w ogniwach paliwowych), na materiałach węglowych. Ze względu na duże znaczenie efektów solwatacyjnych, na wstępie tego rozdziału przedstawione są wyniki szczegółowych badań dotyczących hydratacji produktów możliwych reakcji elementarnych, tj. jonów OH⁻ i OOH⁻ oraz rodników OH i OOH, z zastosowaniem modelu ciągłego oraz z uwzględnieniem różnej liczby cząsteczek wody w układzie. W dalszej części przebadana została szczegółowo energetyka reakcji elementarnych w mechanizmie dwuelektronowym i czteroelektronowym, z uwzględnieniem hydratacji. Przebadany został także wpływ domieszkowania borem i azotem. **W rozdziale tym przedstawiona jest imponująca liczba wyników.** Trochę brakuje - moim zdaniem - rysunków, które ułatwiłyby czytelnikowi wyobrażenie sobie dyskutowanych struktur z uwzględnieniem cząsteczek wody. Nie do końca zrozumiała jest, w mojej opinii, Tabela 55, w szczególności różnica w wartościach opisanych jako [2aq] i [4aq] w kolumnie (2H₂O) oraz [3aq] [5aq] w kolumnie (3H₂O), w opisie reakcji (3), [HOgtooh]⁻ → gt-OH + OOH⁻. **Najważniejszym wnioskiem z tej części przeprowadzonych badań jest stwierdzenie, że za selektywność redukcji odpowiada dysocjacja jonu OH⁻ lub OOH⁻ z grupy OOH związanej z materiałem węglowym.** Wykazano także, że mechanizmy dwu- i czteroelektronowe charakteryzują się niskimi i zbliżonymi do siebie barierami aktywacji, co może być przyczyną istniejących w literaturze rozbieżności, co do preferowanego mechanizmu.

Całość rozprawy kończy krótki rozdział podsumowujący (*Podsumowanie i wnioski*, 1 strona), w którym Doktorant omawia najważniejsze konkluzje wynikające z przeprowadzonych badań. Moim zdaniem trochę brakuje tutaj nakreślenia kierunków dalszych badań, w szczególności komentarza na temat możliwego wykorzystania wyników pracy w badaniach eksperymentalnych i zastosowaniach praktycznych.

Podsumowując, moja ocena rozprawy doktorskiej pana mgr inż. Rafała Roszaka jest zdecydowanie pozytywna. Autor podjął bardzo aktualną tematykę badawczą, w kierunku rozwiązania najbardziej istotnych problemów związanych z ogniwami paliwowymi oraz w bardzo kompetentny sposób zastosował szerokie spektrum metod chemii kwantowej. Tym samym, Doktorant zademonstrował w swojej rozprawie umiejętność prowadzenia badań naukowych na bardzo wysokim, światowym poziomie. Uważam, że przedstawione w rozprawie wyniki badań stanowią istotny wkład do nauki.

Uważam zatem, że **przedstawiona rozprawa spełnia z należytą starannością wymagania stawiane zwyczajowo pracom doktorskim, jak i wymagania ustawowe określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z tym wnioskuję o dopuszczenie pana mgr inż. Rafała Roszaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę imponujący zakres obliczeń teoretycznych, przeprowadzonych z zastosowaniem wielu, różnych metodologii, wysoki poziom przedstawionych wyników badań naukowych, ich ambitny i nowatorski charakter, potencjalne znaczenie praktyczne, a także świetnie napisany tekst rozprawy doktorskiej, **wnioskuję także o wyróżnienie pracy.**



Prof. dr hab. Artur Michalak