



prof. dr hab. Piotr Skurski
profesor zwyczajny
tel. 058 523 5121
piotr.skurski@ug.edu.pl

UNIwersytet Gdański, Wydział Chemii
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
Katedra Chemii Teoretycznej
Pracownia Chemii Kwantowej

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Rafała Roszaka zatytułowanej
„Właściwości adsorpcyjne i katalityczne funkcjonalizowanych nanomateriałów
węglowych – badania teoretyczne”**

Nanomateriały węglowe stanowią obecnie obiekt zainteresowania wielu grup badawczych. Mimo pojawiających się ostatnio doniesień o potencjalnie bardziej obiecujących, szczególnie z punktu widzenia zastosowań w elektronice, właściwościach innych układów (np. czarnego fosforu), funkcjonalizowane i domieszkowane materiały węglowe pozostają ciągle bardzo atrakcyjne. Możliwości zastosowań wydają się być przy tym tak szerokie, że nawet ich krótkie omówienie wykraczałoby poza ramy niniejszej recenzji. W nurcie tej problematyki mieści się rozprawa doktorska mgra Rafała Roszaka wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Kuchty i prof. dr hab. Szczepana Roszaka na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych PW stanowi niewątpliwie znakomite środowisko do prowadzenia badań właściwości nowych nanomateriałów, a doświadczenie i wiedza obu wymienionych promotorów gwarantuje wysoką jakość uzyskiwanych wyników i rzetelność formułowanych wniosków.

Rozprawa doktorska mgra Rafała Roszaka przedstawiona została na 211 stronach, z czego zasadniczy tekst pracy obejmuje 157 stron. Dysertacja oparta jest wyłącznie na wynikach uzyskanych metodami obliczeniowymi, których większość została już opublikowana w formie trzech artykułów zamieszczonych w renomowanych czasopismach o międzynarodowej cyrkulacji. Oznacza to, że prezentowane w pracy wyniki oraz formułowane na ich podstawie wnioski zostały już poddane ocenie recenzentów. Jak wskazuje tytuł, badania Doktoranta dotyczyły właściwości adsorpcyjnych i katalitycznych nanomateriałów węglowych, należy jednak zaznaczyć, że ważnym elementem pracy było też projektowanie nowych funkcjonalizowanych i domieszkowanych materiałów oraz wskazanie kierunków, w których warto te modyfikacje kontynuować.

Rozprawa została podzielona na liczący 40 stron *Wstęp*, jasno i zwięźle określony *Cel pracy*, zamieszczoną na 113 stronach *Dyskusję wyników*, krótkie *Podsumowanie*, wykazy cytowanej literatury i stosowanych skrótów oraz dość obszerny *Suplement*.

Konstrukcja *Wstępu* jest bardzo logiczna – Doktorant omawia wady pozyskiwania energii z paliw kopalnych (głównie ropy naftowej), wskazuje wodór jako alternatywny materiał pędny, wspomina o trudnościach związanych z jego zastosowaniem, a następnie stwierdza, że kluczem do sukcesu jest użycie modyfikowanych nanomateriałów węglowych. Zwięźłą charakterystykę takich nanomateriałów (również w wersjach domieszkowanych i funkcjonalizowanych) zawiera kolejna część *Wstępu*. Następnie

Doktorant przechodzi do opisu najważniejszych stosowanych obecnie metod składowania wodoru – zarówno takich, które można by określić jako *fizyczne* (metoda kriogeniczna, wysokociśnieniowa), jak i *chemiczne*. Spośród tych drugich, Doktorant ze zrozumiałych względów wyróżnia metody składowania adsorpcyjnego oraz stosowane do tego celu materiały (węglowe, zeolitowe, polimerowe, MOF oraz COF), których użyteczność ocenia konfrontując ich właściwości (m.in. pojemność sorpcyjną) z wymaganiami amerykańskiego Departamentu Energii (DOE). Ponadto, Doktorant charakteryzuje zasadę działania ogniw paliwowych, skupiając się na zagadnieniu redukcji tlenu i efektywności wykorzystywanych do tego celu (w roli katalizatorów) domieszkowanych materiałów węglowych.

Omówienie stosowanych w pracy metod badawczych Doktorant zamieścił, dość nietypowo, w końcowej części *Wstępu*. Autor całkowicie pomija opis metod SCF, MP2, DFT czy CC, odsyłając czytelników do podręczników chemii kwantowej, koncentruje się natomiast na charakterystyce dekompozycji energii oddziaływania oraz krótkim opisie modeli ciągłego rozpuszczalnika. Doktorant formułuje słuszne zarzuty pod adresem metod DFT, jak również zgłasza swoje ograniczone zaufanie do wyników uzyskiwanych w drugim rzędzie rachunku zaburzeń MP (w aspekcie przewidywanych wartości energii oddziaływania w słabych kompleksach). Wybór poziomu obliczeń musi jednak brać pod uwagę wielkość układu oraz możliwości dostępnych maszyn cyfrowych, dlatego Doktorant rozsądnie decyduje się na obliczanie energii oddziaływania metodą MP2 (z korektą błędu superpozycji bazy) oraz na jej dekompozycję w uproszczonym schemacie wariacyjno-perturbacyjnym. Moje zastrzeżenia związane z tą częścią pracy dotyczą braku informacji o stosowanych bazach funkcyjnych (mimo, że dwukrotnie w tym rozdziale Doktorant podkreśla ich znaczenie). W efekcie, przechodząc do dalszej lektury, czytelnik nie ma kompletnie żadnych wskazówek dotyczących tego, jakie bazy zostały wybrane i co skłoniło Doktoranta do ich wyboru. Stosowne informacje pojawiają się dopiero na początku dyskusji wyników.

Cel pracy jest ambitny – jest nim zaprojektowanie nowych materiałów węglowych, użytecznych do adsorpcyjnego składowania wodoru oraz katalizowania elektrochemicznej redukcji tlenu. Celem jest zatem nie tylko interpretacja znanych zjawisk, ale zaproponowanie nowych obiektów molekularnych o zadanych właściwościach, co w mojej opinii znacząco podnosi wartość całej rozprawy. Doktorant zdaje sobie sprawę, że niefunkcjonalizowane materiały węglowe nie nadają się do realizacji tego celu, dlatego poszukiwania muszą uwzględniać struktury modyfikowane. Zgodnie z intuicją, nowe funkcjonalizowane materiały powinny wykazywać większą energię oddziaływania z wodorem, co przełoży się na większą pojemność sorpcyjną w temperaturach pokojowych.

Zamieszczona na 113 stronach *Dyskusja wyników* obejmuje: (i) układy złożone z nanoklasterów berylu osadzone na powierzchni grafenu (modelowanego owalenem), gdzie rozważano adsorpcję niewielkich zespołów atomów Be na jednej lub obu powierzchniach materiału, posługując się koncepcją jądrowych i niejądrowych atraktorów (użyteczność jedno- i obustronnie modyfikowanych powierzchni okazała się być niewielka, gdyż energia adsorpcji wodoru nie uległa znaczącej zmianie w porównaniu z grafenem pozbawionym modyfikacji); (ii) układy grafenowe domieszkowane atomami berylu, dla których zaobserwowano lokalne deformacje strukturalne (bez istotnych zmian w energii adsorpcji wodoru, poza przypadkiem zamiany dwóch sąsiednich węgli na atomy Be); (iii) grafeny domieszkowane berylem poprzez zastąpienie jednego atomu C dwoma atomami Be, które z uwagi na niewielkie deformacje strukturalne Doktorant uznał za godne dalszych badań pod kątem funkcjonalizacji (jak się okazało – słusznie,

gdyż niektóre podstawniki elektroujemne zwiększają istotnie energię adsorpcji cząsteczek wodoru). Układy z fragmentem Be₂, jako obiecujące, były w dalszej kolejności badane technikami dynamiki molekularnej ab initio. Symulacja adsorpcji wodoru nad tego typu periodycznym materiałem węglowym, uzupełniona walidacją, doprowadziła do interesujących obserwacji dotyczących m.in. pojemności sorpcyjnej oraz możliwości migracji molekuł H₂ pomiędzy centrami Be. Doktorant sprawdził ponadto, czy inne dimery metali bloku s mogą stanowić alternatywę dla domieszek w postaci dimerów berylu. Ze względów topologicznych, jak również z uwagi na strukturę elektronową, użyteczny wydaje się być jedynie magnez. Weryfikacji poddane zostały również domieszki w postaci atomów litu dla materiałów funkcjonalizowanych chemicznie. Mimo, że ponownie stwierdzono możliwość uzyskania znaczącego wzrostu energii adsorpcji wodoru dzięki użyciu odpowiednio dobranych podstawników, uzyskiwane na tej drodze całkowite wartości tej energii nie były zadowalające.

Druga, wyraźnie wyróżniona część *Dyskusji wyników*, poświęcona jest opisowi wysiłków Doktoranta zmierzających do wyjaśnienia pewnych aspektów mechanizmu elektrochemicznej redukcji tlenu na materiałach z azotem czwartorzędowym. Analizowany był wpływ hydratacji na wspomniany mechanizm, jak również wpływ domieszkowania na selektywność procesu. Do tego celu stosowano metodę DFT oraz dobrano bazy funkcyjne, uzasadniając to przeprowadzonymi testami. Moja wątpliwość dotyczy niemal swobodnego umożliwienia programowi obliczeniowemu dokonywania redukcji bazy. Oczywiście jest, że eliminacja funkcji o najniższych wykładnikach poprawia zbieżność, ale czy ten proces był przez Doktoranta każdorazowo kontrolowany? Innymi słowy, czy Doktorant sprawdzał, że interesujące go układy, których energie porównywał, były badane rzeczywiście w tych samych bazach? (niekontrolowane usuwanie funkcji dyfuzyjnych może prowadzić do odmiennych baz w zależności od układu).

Doktorant rozpoczyna tę część od dokonania dość skrupulatnej energetycznej i entalpowej analizy hydratacji anionów OH⁻ i OOH⁻, rodników OH i OOH oraz cząsteczki H₂O₂, a więc produktów procesu ORR w środowisku zasadowym. Na marginesie – zaskakujące jest, że poprawny teoretyczny opis hydratacji tak niewielkich i jednocześnie ważnych układów nie został do tej pory podany w literaturze – na szczęście praca Doktoranta uzupełnia ten brak. Badając kolejne etapy mechanizmu ORR Doktorant wskazuje, że jest on bardziej złożony niż sugerował dotychczasowy opis literaturowy. Należy docenić, że wszelkie pojawiające się problemy zostały w tej części uczciwie omówione, m.in. zakończone niepowodzeniami poszukiwania niektórych punktów siodłowych. Doktorant dostrzegł również silną zależność swoich wyników od wyboru bazy funkcyjnej. W efekcie badań przeprowadzonych dla owalenu domieszkowanego różnymi atomami, Doktorant sformułował wniosek, iż najbardziej obiecującym materiałem powinien być grafen z domieszkowaniem BNN.

Zasadniczy tekst pracy kończy rozdział *Podsumowanie i wnioski*, który mieści się zaledwie na jednej stronie, ale nie mam do tego zastrzeżeń, gdyż zawiera on krótkie i rzeczowe wnioski streszczające w zasadzie wszystkie najważniejsze uzyskane w pracy wyniki. Rozprawę uzupełnia *Lista stosowanych skrótów*, wykaz cytowanej literatury (303 pozycje), spis publikacji i komunikatów Doktoranta, spis rysunków (74 pozycje), spis tabel (85 pozycji) oraz *Suplement*.

Poza powyższymi stwierdzeniami i nielicznymi pytaniami, mam następujące uwagi pod adresem rozprawy:

1. Zamieszczona na początku dysertacji prezentacja sytuacji na rynku paliwowym jest niezbyt aktualna. Doktorant formułuje opinie bez podania źródeł, a nieliczne cytowane materiały lub raporty (np. dotyczące emisji zanieczyszczeń podczas spalania biopaliw)

pochodzą sprzed 20 lat. W związku z tym, prosiłbym Doktoranta o krótki komentarz dotyczący aktualnej sytuacji w tym obszarze (zwłaszcza w kwestii biopaliw).

2. Termin „dekorowanie” (w odniesieniu do niekowalencyjnego pokrywania powierzchni materiału) brzmi po polsku nieco sztucznie, uważam, że zdecydowanie lepiej brzmi „funkcjonalizacja niekowalencyjna”. Ewentualnie można by pozostać po prostu przy słowie „pokrywanie”.

3. Określenie „pusty orbital” nie jest zbyt fortunate. Zazwyczaj mówi się o orbitalach, które nie są obsadzone, albo o orbitalach wirtualnych. Zresztą autor jest tego świadomy i stosuje te pojęcia w dalszej części dysertacji.

4. Na stronie 20, omawiając porowate materiały zeolitowe, Doktorant miał zapewne na myśli kationy rubidowe, a nie „rubinowe”.

5. Sformułowany głównie na podstawie Tabeli nr 15 wniosek dotyczący wiarygodności uzyskiwanych energii adsorpcji (str. 61) powinien raczej dotyczyć wyłącznie kwestii wysycenia bazowego, a nie, jak chciałby Doktorant, całej zastosowanej „metodologii”, ponieważ przedstawiono wyniki dla różnych korelacyjnie konsystentnych baz, ale otrzymane tą samą metodą (MP2). Czy Doktorant zgadza się z taką opinią?

6. Pojawiające się w pracy sformułowania „pierwszy wodór”, „drugi wodór” w odniesieniu do kolejnych przyłączanych cząsteczek H₂, uważam za zbyt kolokwialne. Takie kolokwializmy pojawiają się także w odniesieniu do innych obiektów, np. cząsteczek wody, co niestety prowadzi Doktoranta na manowce niefortunnych sformułowań typu „przy różnej liczbie wód” (zamiast „przy różnej liczbie cząsteczek wody”).

7. Doktorant dość sprawnie posługuje się językiem polskim, chociaż ma pewien problem z odmianą rzeczowników rodzaju żeńskiego. Mianowicie, w wielu miejscach rozprawy pojawia się ten sam błąd polegający na stosowaniu końcówki „e” zamiast końcówki „ę” w bierniku (np. „niższą emisję” (zamiast „emisję”), „stanowią konkurencje” (powinno być „konkurencję”). Zwracam na to uwagę ze względu na dużą częstotliwość występowania takich omyłek w recenzowanej pracy.

8. W języku polskim należy stosować przymiotnik „unikatowy”, a nie „unikalny”, który jest rusycyzmem (str. 8).

Przedstawione powyżej uwagi krytyczne obniżają oczywiście wartość pracy, ale tylko w bardzo niewielkim stopniu. Moja ocena dysertacji jest jak najbardziej pozytywna. Uważam, że rozprawa mgra Rafała Roszaka jest dojrzałym, wartościowym studium, spełniającym standardy prac doktorskich oraz stawiane przed nimi wymagania. Zamierzenia i cele badawcze pracy zostały zrealizowane, a Doktorant uzyskał szereg oryginalnych, znaczących i interesujących wyników, które potrafił wykorzystać do budowy i weryfikacji ogólniejszych wniosków i hipotez. Recenzowana rozprawa zawiera elementy naukowej nowości i istotności, zarówno w części metodologicznej, jak i w uzyskanych wynikach obliczeniowych, które wzbogacają stan wiedzy o modyfikowanych nanomateriałach węglowych, natomiast wnioski z opisanych w rozprawie badań mogą posłużyć do planowego projektowania nowych materiałów o pożądanym właściwościach sorpcyjnych względem wodoru.

W konkluzji chciałbym poinformować Radę Naukową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, że mgr Rafał Roszak w swojej pracy doktorskiej spełnił wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym. W związku z tym, wnoszę o dopuszczenie mgra Rafała Roszaka do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Piotr Skurski

Gdańsk, 9 marca 2015