



**WYDZIAŁ
CHEMII**

Uniwersytet Łódzki

Łódź, dnia 30.07.2020

Dr hab. Grzegorz Jacek Celichowski
Profesor nadzwyczajny
grzegorz.celichowski@chemia.uni.lodz.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marceliny Adamskiej zatytułowanej

„Otrzymywanie i charakterystyka grafenu oraz nanokompozytów grafen/tlenek metalu”

Wykonanej pod kierunkiem:

Prof. dr hab. inż. Urszuli Narkiewicz i Dr inż. Anny Jędrzejewskiej
*Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Wydział Technologii
i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie*

Wybór tematyki pracy

Badania dotyczące nanostrukturalnych form węgla, które możemy podzielić na cztery podstawowe grupy: fulereny, nanorurki węglowe, grafen i nanodiamenty są najdynamiczniej rozwijającą się dziedziną nanotechnologii. Każda z tych grup nanomateriałów modyfikowana jest obecnie na wiele sposobów tworząc liczna rodzinę węglowych nanostruktur badanych przez setki zespołów naukowych z całego świata. Należy podkreślić, że prace dotyczące nanostrukturalnych form węgla wyszły już z zaciszy laboratoriów i z powodzeniem prowadzone są przez firmy komercyjne a wiele opracowanych rozwiązań znajduje już zastosowania aplikacyjne. Jednym z najważniejszych wykorzystywanych materiałów tego typu są kompozyty polimerowo-grafenowe i polimery napełniane nanorurkami węglowymi. W tym świetle tematyka pracy Pani mgr inż. Marceliny Adamskiej jawi się jako bardzo aktualna i posiadająca duży potencjał aplikacyjny. Jak sama autorka wspomina kompozyty grafenu i tlenków metali mają szanse znaleźć zastosowanie jako elektrody w akumulatorach co czyni je bardzo atrakcyjnym materiałem do badań naukowych i wdrożeniowych.

Cel i teza rozprawy.

Celem pracy jaki postawiła sobie autorka rozprawy było wytworzenie i scharakteryzowanie właściwości materiałów kompozytowych łączących grafen z tlenkami metali. Do badań wybrano bardzo specyficzną i rzadko jak dotąd stosowaną do tego typu układów formę grafenu w postaci chemicznie „rozciętych” i utlenionych wielościennych nanorurek węglowych.

Autorka pracy postawiła tezę że: „nanokompozyty grafen/tlenek metalu, w których grafen będzie otrzymany z nanorurek węglowych, syntezowane metodą solwotermalną, będą wykazywały zadowalającą homogeniczność struktury i składu chemicznego oraz odpowiednie właściwości termiczne, elektryczne i magnetyczne.”



Teza ta wydaje się być poparta wynikami poszukiwań literaturowych i wskazuje ciekawy kierunek badań. Jednak jako recenzent odczuwam pewien niedosyt ponieważ nie określono nawet w sposób przybliżony warunków brzegowych, których osiągnięcie można by uznać za „zadawalające”. Gdyby autorka odniosła się choćby hipotetycznie do parametrów jaki oczekuje się od tego typu materiałów we wspomnianej aplikacji (materiał na elektrody do akumulatorów) nadała by to pewne ramy oczekiwanym parametrom wytwarzanych kompozytów.

Struktura i strona edytorska rozprawy.

Praca ma klasyczny układ jaki można oczekiwać od rozprawy doktorskiej, liczy 170 stron i zawiera następujące elementy:

- 4 strony wykazu skrótów i oznaczeń, który w pełni spełnia swoje zadanie
- Streszczenie w języku polskim i angielskim w którym zabrakło jednak choć krótkiego omówienia wyników badań i przedstawienia wniosków końcowych.
- Spis treści w formie klasycznej spełniający swoje funkcje
- Wstęp wprowadzający do zagadnień opisywanych w pracy
- Część literaturowa licząca 42 strony. Jest to zdecydowanie najslabszy element recenzowanej rozprawy. Praktycznie nie zawiera ilustracji (dwa proste schematy) a w przypadku niektórych omawianych tematów byłyby one bardzo przydatne. Zawiera również dużo błędów i niezręczności językowych, które zostaną omówione w części recenzji dotyczącej zagadnień merytorycznych.
- Cel pracy, który omówiłem powyżej
- Część doświadczalna licząca 80 stron. Z edytorskiego punktu widzenia nie budzi zastrzeżeń. Właściwie jedynym słabym punktem są zamieszczone na rys. 8-10 skale, które są tak małe, że trudno je odczytać i w związku z tym wykorzystać do analizy informacji zawartej na zdjęciach.
- Podsumowanie i wnioski zamykają część opisową pracy.
- Spis rysunków i tabel
- Bibliografia zawierająca imponujące 278 pozycji. Jednak pomimo swojej obszerności zawiera ona tylko 23 pozycje, które ukazały się w latach 2015-2020. Czyli mniej niż 10% zaprezentowanej literatury pochodzi z ostatnich 5 lat. Oczekuje komentarza w tej sprawie ze strony doktorantki, bo świadczy to albo o braku aktualności prowadzonych badań, w co wątpię, albo o nie zaprezentowaniu najnowszych osiągnięć innych zespołów badawczych co byłoby sporym niedociągnięciem.
- Spis dorobku naukowego doktorantki zamyka pracę.

Podsumowując zaprezentowana struktura prace w pełni odpowiada oczekiwaniom stawianym pracą doktorskim. Szkoda tylko, że wydrukowana jest jednostronnie co niepotrzebnie zwiększa jej objętość nie wspominając już o rozrzutnym podejściu do zużycia zasobów naszej planety.



Zawartość merytoryczna rozprawy

Z merytorycznego punktu widzenia we wstępie brakuje systematycznego zestawienia pokazującego jakiego typu nanostruktury są wytwarzane i badane. Na tym tle wprowadzone powinny być nanostruktury węglowe, z nich wyprowadzone nanowstążki grafenowe (GNR) i te jako główny materiał pracy powinny być omówione w sposób wyczerpujący, czyli pokazany powinien być aktualny stan wiedzy w tej dziedzinie (tzn. „state of the art.”) w oparciu o najnowsze publikacje (z ostatnich trzech lat?). Część informacji jest zawarte w tekście wstępu ale w moim odbiorze dość chaotycznie. Następnym problemem to całkowity brak ilustracji pokazujących strukturę omawianych nanomateriałów węglowych, ich budowę chemiczną oraz zapisy reakcji chemicznych jakie towarzyszą wytwarzaniu i przekształcaniu nanostruktur węglowych.

Autorka pracy stosuje wymiennie terminy: grafen i tlenek grafenu co ilustruje przykładowo fakt że w opisie rys. 41-42 (st.56) autorka pisze „przedstawiono zdjęcia TEM czystego tlenku grafenu oraz tlenku grafenu funkcjonalizowanego nanocząstkami żelaza.” a np. na st. 88 umieszcza zdanie „W celu identyfikacji grup funkcyjnych w próbkach kompozytów grafen/Fe₂O₃ zastosowano spektroskopię w podczerwieni” opisując ten sam materiał.

Zdaniem recenzenta, gdyby w części teoretycznej zamieścić systematyczne zestawienie struktur nanomateriałów węglowych i jasno zdefiniować jaką nazwą określamy jaką strukturę to pozwoliłoby to uniknąć dalszych nieporozumień.

Pytanie jak powinien być nazwany materiał powstający z rozcięcia nanorurki węglowej w procesie chemicznego jej utlenienia? Autorka na kolejnych stronach sugeruje że materiały te mogą ulec redukcji np. w procesie hydrotermalnym.

W części teoretycznej, w rozdziale 8 autorka opisuje metody aparaturowe stosowane do charakteryzowania wytwarzanych nanomateriałów. Zdaniem recenzenta opisywanie podstaw działania i budowy aparatury powszechnie stosowanej nie wnosi wiele do pracy i powinno być pominięte. Natomiast warto skoncentrować się na opisaniu jakie konkretnie informacje można uzyskać stosując wymienione metody instrumentalne do scharakteryzowania badanych materiałów. Prezentowane opisy sprzętu wykonane są w oparciu o literaturę z lat 80 i 90 ubiegłego wieku np. na st. 43 opis spektrometru z pryzmatem KBr to już głęboka historia. Na str. 45 opis dyfraktometru wykonano na podstawie lit z 1980 r. poz. Lit. 197. Mikroskop elektronowy skaningowy opisano na podstawie Skryptu z 1980 r (poz lit. 189).

W opinii recenzenta praca doktorska powinna pokazywać najnowsze osiągnięcia zarówno z dziedziny prowadzonych badań jak i stosowanej aparatury.

Część literaturowa pracy zawiera znaczną ilość błędów językowych, źle przetłumaczonych terminów obcojęzycznych i liczne niezręczne sformułowania. Poniżej zestawilem listę wybranych sformułowań wymagających wyjaśnień lub poprawy:

St. 11:

(pochłania tylko 2,3 padającego światła).

St. 13:

kształt został zidentyfikowany jako główne narzędzie do projektowania właściwości materiałów które wówczas były uznawane za główny przykład materiałów dla nanotechnologii.

Sformułowania: „nanomateriały”, nanotechnologia, czy po prostu „nano” zaczęły być stosowane nagminnie

St.14:



W sytuacji, gdy tylko jeden wymiar struktury jest ograniczony mamy styczność ze strukturą typu dwuwymiarowego (2D),

St. 15.

Mimo tego monowarstwy grafenu zostały jednoznacznie wskazane przy pomocy mikroskopu dopiero 40 lat później, przez zliczanie liczby linii zagięcia

St. 16.

Poniżej opisano metody otrzymywania grafenu, na podstawie różnych wymagań, od czystości (definiowanej przez brak wrodzonych wad) po liczbę warstw

St. 17.

chemiczne osadzanie oparów

Wskazane jest zatem monitorowanie struktury, na przykład, metodą spektroskopii ramanowskiej, uważanej za wspólny mianownik do porównywania materiałów ...

St. 18.

W tabeli 1 podsumowano względne zalety i wady głównych metod syntezy pod względem wykonalności ...

produkcja zaledwie kilkudziesięciu mikronów w rozmiarze ,nie nadaje się do masowej produkcji

St.19.

Inna zgłoszona metoda, polega na wytworzeniu GNR na złożonych powierzchniach przy użyciu monomerów prekursorowych

tworząc związek interkalacyjny grafitu (GIC)

GIC zawierają warstwowe związki o różnych stadiach...

aby utworzyć materiał wysoce uporządkowany grafit pirolityczny (HOPG)

St. 20.

pojedyncza warstwa grafenu wzrasta na pojedynczym krystalicznym węglu krzemu

St. 21.

Inną ważną wadą jest potrzeba drogich materiałów podłoża dla wzrostu grafenu (grafen wytwarza się też na miedzi, która nie jest przesadnie droga – proszę o komentarz)

Obecnie realną drogę do uzyskania pojedynczych arkuszy na bazie grafenu w znacznych ilościach stanowi chemiczna konwersja grafitu do tlenku grafenu

St. 22.

Poza tym resztkowe jony Na^+ i NO_3^- są trudne do usunięcia ze ścieków powstałych w wyniku syntezy i oczyszczania tlenku grafenu – brak znaku ładunku przy anionie azotanowym, czy rzeczywiście trudno usuwa się tego typu jony ze ścieków?

Odkrycie grafenu oraz nanowstążek grafenowych wyznaczyło nowy wymiar **nanoskalowej nauki węglowej**

St.23.

a następnie modyfikowali powierzchnię plazmowym argonem.

stosując do rozpakowania MWCNTs metodę „chemikaliów”.

Defekty i fragmentacja prowadzą do powstania ugrupowań aldehydowych, karboksylowych i epoksydowych

St. 24.

Powstawanie stabilnych zawiesin grafenu jest tematem wielkiego zainteresowania, często podejmowanym w ostatnich latach.

Powstawanie GNR z CNT jest szczególnie interesujące, szczególnie gdy stosowane są reaktywne związki chemiczne



wymagając zwykle homogenizacji ultradźwiękowej lub innego źródła energii, przy dużej mocy przez długi czas

Za zaletę uważana jest wysoka wydajność GNR dostarczaną przez niektóre z metod, natomiast jak w przypadku innych metod, wadą jest wytwarzaniem wysoce wadliwego grafenu w wyniku szeroko zakrojonych procesów utleniania/redukcji i wysokich wymagań energetycznych

rozpakowanie katalityczne przy użyciu napromieniowania palladu

St. 25. Ponadto grafen wykazuje znakomitą przewodność gazu i ciepła

Wykazuje dużą reaktywność, jest zdolny do reagowania z wodorowymi regionami grafenu w arkuszach grafenu – co jest zdolne do tej reakcji?

Nic więc dziwnego, że elektronika oparta na grafenie jest wielką obietnicą dla przyszłych zastosowań.

St. 29.

Sprzęt pomiarowy używany do badań umożliwi szacowanie stężeń substancji z dokładnością atomową

a odkrycie grafenu jest ostatnim długim ciągiem postępów w nauce węgla

chemiczne osadzanie oparów diamentu

Amorficzne i diamentopodobne węgle (DLC)

Powłoki ochronne i antyrefleksyjne do narzędzi tribologicznych,

St. 30.

Znajdują zastosowania w wyświetlaczach emisji polowych

Nanocząstki posiadają doskonałe właściwości fizyczne i chemiczne w porównaniu z konwencjonalnymi materiałami – po pierwsze nic nie jest doskonałe (Pewne stare powiedzenie mówi że doskonały jest tylko Bóg i żona) a po drugie nie istnieje „doskonałość” bezwzględna fakt że coś ma dużą powierzchnię właściwą powoduje, że z jednej strony może być świetnym katalizatorem ale z drugiej strony bardzo łatwo się np. utlenia

Jako wschodząca gwiazda w rodzinie węgla-grafen i tlenek grafenu przyciągnęły w ostatnich latach dużą uwagę.

St. 32.

Chandra i współpracownicy dekorowali tlenek grafenu nanocząstkami Fe_3O_4 za pomocą wiązań kowalencyjnych.

Metody oparte na fazie stałej charakteryzują się wysoką temperaturą

St. 33.

Procesy hydrotermalne prowadzone są w niskich temperaturach z wykorzystaniem całej objętości reaktora. Dzięki tej metodzie możliwa jest kontrola nad nukleacją, a w efekcie otrzymywane są nowe rodzaje produktów. – jeśli procesy są „termalne” to niska temperatura powinna być porównana do innych metod, niska temperatura potocznie rozumiana to np. $-10^{\circ}C$

St. 34.

Wiązania powstałe pomiędzy jonami Fe^{3+} i Mn^{2+} redukują szybkość tworzenia się ich w roztworze, co wpływa na właściwy wzrost zarodków – jakie mogą występować wiązania pomiędzy wspomnianymi kationami?

Mikroskopia elektronowa potwierdziła,

adsorpcja oranżu metylowego z wodnego roztworu nanokompozytu przebiega...

Do walorów tej metody zalicza się także produkcję materiałów o dużej czystości, w bardzo krótkim czasie. – czyli w jakim i krótkim w porównaniu do czego?



St. 35.

wprowadzenie mikrofal podczas syntezy w celu zwiększenia kinetyki powstawania...

Ponadto nie ma kontaktu mieszaniny reakcyjnej z elementami grzejnymi reaktora, dzięki czemu użycie mikrofal pozwala na otrzymanie materiału w warunkach wysokiej czystości. Cecha ta jest bardzo istotna z uwagi na wysoką korozyjność wody w warunkach podkrytycznych – w reaktorach hydrotermalnych również nie musi być kontaktu ponieważ niektóre z nich są wewnątrz całkowicie wykonane z teflonu

Na kolejnych stronach znajduje się rozdział 8 dotyczący metod charakterystyki. On również zawiera nieścisłości językowe i niefortunne sformułowania ale nie będę ich już tutaj szczegółowo wymieniał. Liczę na to, że doktorantka jeszcze raz samodzielnie dokładnie go przejrzy i poinformuje w odpowiedzi na recenzję o poprawkach lub zmianach jakie należałoby tam nanieść.

Również w ramach odpowiedzi na recenzję proszę aby doktorantka przygotowała krótką, klikuzdaniową informację o budowie chemicznej i/lub strukturalnej dotyczącą wytwarzanych nanokompozytów można uzyskać za pomocą danej metody. Cennym by było podanie również jakie są ograniczenia opisywanych metod pomiarowych.

Część doświadczalna została opisana z podaniem dużej ilości szczegółów, które z dużym prawdopodobieństwem pozwoliłyby odtworzyć prowadzone prace w innym laboratorium co jest niewątpliwą zaletą tej pracy. Jedynym trudnym do przeniesienia wydaje się proces homogenizacji ultradźwiękowej ponieważ inne laboratoria prawdopodobnie nie dysponują identycznym homogenizatorem. Cenne byłoby przeprowadzenie kalibracji energii dostarczonej do homogenizowanej próbki. Chciałbym aby podczas obrony doktorantka wspominała jak wyglądają metody takiej kalibracji.

W opisie efektów działania ultradźwięków na otrzymane nanostruktury węglowe pada kilka „niezręcznych” określeń St. 61. Np. Siły ultradźwięków wywołują na powierzchni nanorurek losowe cięcia... lub ... otrzymany w wyniku działania na nie kwasem, a następnie mocą ultradźwięków oraz Pary atomów tlenu wiążą się i łamią wewnętrzne wiązanie C-C w CNTs. (wiązania rozgrywamy raczej niż łamiemy). Podczas tych opisów nie pada pojęcie kawitacji, a zjawisko to jest kluczowe w procesie dyspergowania jak i przyczynia się do destrukcji materiałów podczas ich sonifikacji. Mile widziany byłby komentarz dotyczący udziału zjawisk kawitacyjnych, choćby przygotowany w oparciu o literaturę przedmiotu.

Zarówno prezentowane widma ramanowskie jak i FT-IR nie mają opisanej skali Y.

Sposób prezentacji widm FT-IR, ze względu na sztuczne zacieśnienie skali Y praktycznie uniemożliwia interpretację widm. Ponieważ wszystkie próbki przygotowywane były w taki sam, ilościowy, sposób to widma niosą cenna informację porównawczą. Na st. 70. Grupę metylenową należałoby zapisać $-CH_2-$ a nie $-CH_2$.

Na St. 78 autorka pisze „W przypadku przygotowanych materiałów, nie udało się osiągnąć tak wysokich wartości powierzchni właściwej, co potwierdza brak całkowitego „rozpakowania” wielościennych nanorurek węglowych. Czy na podstawie badań BET można stwierdzić, że obserwowane zjawisko pochodzi od nierozpakowanych nanorurek a nie od wtórnie zaglomerowanych powstających nanostruktur węglowych?. Szkoda że autorka nie zamieściła dla porównania rozkładu wielkości porów (rys. 31) dla niemodyfikowanych MWCNTs.

Na st. 89. Autorka pisze „Wydłużony czas reakcji w autoklawie przyczynił się do obniżenia wartości gęstości badanych materiałów.” Podobne sformułowania dotyczące wpływu czasu

Katedra Technologii i Chemii Materiałów

Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego

ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź, tel., fax. (+48) (42) 635-58-32,

www.chemia.uni.lodz.pl/ktchm/



reakcji na różne parametry kompozytów pojawiają się również w innych miejscach. Na jakiej podstawie autorka wyciąga ten wniosek? Czas jest tylko jednym z parametrów różniących warunki panujące w oby typach syntezy: hydrotermalnej i mikrofalowej. Przecież wydłużenie czasu teoretycznie daje możliwości na wzrost lepiej wykształconych krystalitów tlenków a to powinno zaowocować wzrostem gęstości a nie jej zmniejszeniem. Oczywiście to tylko czysta spekulacja intelektualna ale mająca zachęcić do rozpatrzenia innych parametrów takich jak np. sposób dostarczania energii i jej „intensywność”

Przedstawione wyniki badań TG i DTG dostarczają bardzo ciekawych informacji na temat badanych materiałów. Jednym z bardziej interesujących jest fakt, że ubytek masy podczas ogrzewania niektórych kompozytów jest znacznie mniejszy niż można było by się spodziewać biorąc pod uwagę jego skład chemiczny. Autorka rozważa dwa scenariusze choć nie porównuje ich bezpośrednio. Jeden mówi o „zabezpieczeniu” powierzchni nanostruktur węglowych przez przyłączone do nich nanocząstki tlenków i w ten sposób utworzona warstwa barierowa mogłaby nie dopuszczać tlenu do węgla zabezpieczając go przed utlenieniem. Druga wskazuje na potencjalny błąd mogący powstać podczas przygotowywania mieszanin. Mam pytanie czy możliwe jest zaprojektowanie eksperymentu który rozstrzygał by ten dylemat?

Na st. 96 autorka pisze „na powierzchni wafla krzemu” jest to zdecydowanie niepoprawne tłumaczenie mamy po prostu płytki krzemowe.

Na st. 98 autorka pisze „Obserwowany wzrost oporności jest związany z obecnością nierozwiniętych nanorurek węglowych w próbkach” jak pogodzić ten wniosek z faktem, że jak widać w tab. 7. czyste nie modyfikowane (czyli nie rozwijane) MMCNT mają rezystancje zdecydowanie niższą niż „rozwijane” podczas dalszych modyfikacji ?

W podsumowaniu na st. 138 autorka pisze „Powyższe wyniki otwierają drogę do dalszych badań nad wykorzystaniem kompozytów grafen/tlenek metalu jako potencjalnego zamiennika anod w aktualnie stosowanych bateriach litowo-jonowych.” Po pierwsze, jeżeli ta aplikacja była główną motywacją do prowadzonych prac, to na podstawie literatury można było określić parametry do których autorka chciała by dążyć. Po drugie warto by zaproponować jeszcze inne potencjalne zastosowania wytworzonych nanokompozytów. Wtedy być może inne parametry odgrywałyby kluczową rolę i inne składy kompozytów mogły by być optymalne do tych zastosowań.

Jeżeli chodzi o wnioski końcowe to mam następujące wątpliwości:

Czy wniosek; „Zaproponowane metody utleniania MWCNTs umożliwiły otrzymanie nowego materiału węglowego - grafenu powstałego z rozwinięcia nanorurek węglowych.” jest prawdziwy? Czy rzeczywiście otrzymano po raz pierwszy tego typu materiał i nie był on już wcześniej opisany w literaturze?

Czy „Fotografie TEM również poświadczą powstanie tlenku grafenu”. Czy z fotografii TEM możemy odczytać informację o utlenieniu grafenu do tlenku grafenu?

Wydaje się że następujące zdania znajdujące się we wnioskach wzajemnie sobie przeczą: „Dodanie cząstek tlenku metalu do materiałów węglowych obniża ich przewodnictwo elektryczne.

Funkcjonalizowanie grafenu tlenkami metali powoduje obniżenie rezystancji materiałów.”

Proszę o komentarz.



Ocena końcowa

W recenzowanej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marcelina Adamska zawarła obszerny materiał eksperymentalny, dobrze zilustrowany zaprezentowanymi wynikami badań. Końcowe wnioski trafnie opisują i podsumowują przeprowadzone prace. Pewien niedosyt budzi brak prób głębszego wyjaśnienia procesów zachodzących podczas dwóch konkurencyjnych metod wytwarzania odpisywanych nanokompozytów.

Dobry odbiór części eksperymentalnej szczęśliwie kompensuje zdecydowanie słabszą część literaturową pracy.

Należy podkreślić, że jak do tej pory doktorantka nie opublikowała jeszcze wyników prezentowanych prac. Były one jednak we fragmentach prezentowane na konferencjach w postaci wystąpień i posterów. Doktorantka deklaruje, że materiał ten przygotowujący jest do publikacji w postaci dwóch niezależnych artykułów.

Pani mgr inż. Marcelina Adamska jest współautorką dwóch publikacji (z czego jedna jest odnotowana w bazie Scopus i posiad 21 cytowań), jednakże prace te dotyczą co prawda nanorurek węglowych ale nie łączą się bezpośrednio z tematyką rozprawy doktorskiej.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, stwierdzam, że oceniana przeze mnie rozprawa spełnia wymagania określone w tekście Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym. Wnoszę więc do Wysokiej Rady wniosek o podjęcie pozytywnej decyzji w sprawie dopuszczenia mgr inż. Marceliny Adamskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Grzegorz Celichowski Prof. UŁ

