

Prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski

Politechnika Śląska Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej
i Elektrochemii

44-100 Gliwice, ul. B. Krzywoustego 6
tel.(32) 237-18-18, fax. (32) 237-22-77
e-mail: andrzej.mianowski@polsl.pl

Gliwice 12.09.2017

R E C E N Z J A

pracy doktorskiej mgr Roksany MUZYKI pt:

Wpływ prekursora grafitowego na skład, morfologię i strukturę termicznie zredukowanych tlenków grafenu

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Grażyna GRYGLEWICZ

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny

Grafit o budowie heksagonalnej jest termodynamicznie najbardziej trwałą odmianą alotropową węgla. Ta właściwość jest szczególnie cenna w bardzo wielu wysoko termicznych procesach przemysłowych.

Nie oznacza to jednak, że jest to substancja zupełnie niereaktywna, nawet słabe bodźce fizyczne mogą przekształcić w sposób odwracalny sieć krystaliczną do odmiany romboedrycznej, a bardzo wysokie ciśnienia kilku tysięcy MPa i wysokiej temperatury (>2200 K) przekształcają strukturę do kryształów diamentu.

Z kolei w środowisku ciekłym silnych utleniaczy interkalować można tlen tworząc trwałe połączenia węgiel-tlen, typowe dla chemii organicznej.

Pierwsze wzmianki o możliwości interkalacji przestrzeni – jak dzisiaj określamy - grafenowych tlenem pojawiły się w 1859 r. Brodie traktował kilkakrotnie proszek grafitowy chloranem potasu w dymiącym stężonym kwasie azotowym. Zasadniczą zmianę wprowadził 40 lat później Staudenmaier, który zastosował większą nadwyżkę utleniacza oraz dodatek stężonego kwasu siarkowego. Umożliwiło to prowadzenie procesu ciągłego bez konieczności dodawania parującego kwasu azotowego. Po kolejnych 40 latach pojawia się modyfikacja Hofmanna. Dopiero utlenianie nadmanganianem potasu w obecności azotanu sodu w stężonym kwasie siarkowym, zaproponowane w 1958 roku przez Hummersona skróciło czas utleniania do zaledwie kilku godzin.

Wytwarzanie tlenków grafenu (GO) nieuchronnie wiąże się więc z czterema wymienionymi nazwiskami.

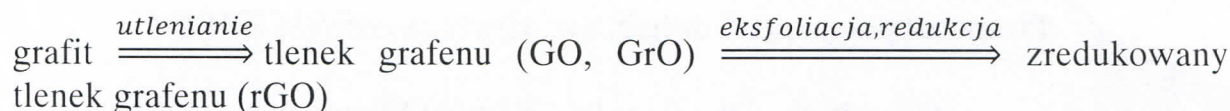
Z kolei w 2004 roku grupa badaczy kierowana przez A. Geimę i K. Novoselovę poinformowała o odkryciu stabilnego w stanie wolnym grafenu – substancji znanej wcześniej tylko w teorii. Odkrycie to spowodowało gwałtowny wzrost zainteresowania tym materiałem, głównie ze względu na jego unikatowe właściwości. Szczególnie istotnym zagadnieniem, które jest intensywnie opracowywane w wielu ośrodkach naukowo-badawczych na całym świecie, jest sposób otrzymywania stabilnego i czystego grafenu na skalę przemysłową. Warto odnotować polskie osiągnięcia w tym zakresie, głównie przypisane ITME

(dr W. Strupiński) otrzymywania grafenu epitaksjalnego, powstałego z SiC i ostatnio również techniką epitaksjalną lecz z powierzchni ciekłego metalu, nazwanym HSMG® (Grafen

Metalurgiczny o Wysokiej Wytrzymałości) który wiąże się z prof. P. Kulą z Pol. Łódzkiej. W drugim przypadku jakość grafenu jest porównywalna z tym grafenem, który był opisany w postępowaniu o nagrodę Nobla. <https://advancedgrapheneproducts.com/hsmg-pl>

Proces eksfoliacji czyli złuszczenia grafitu to proces rozrywania lub wysuwania warstw grafenowych przez osłabienie wiązań van der Waals'a, co można osiągnąć przez odpowiednią obróbkę utlenionego grafitu lub wyjściowej matrycy grafitowej. Najczęściej spotykaną praktyką jest traktowanie wodnej zawiesiny tlenku grafitu ultradźwiękami lub długotrwałym mieszaniem. Eksfoliacja warstw grafenowych powoduje udostępnianie mniej utlenionych wewnętrznych przestrzeni powodując wzrost rzeczywistego stosunku C/O dla tlenku grafenu z 1,9 dla tlenku grafitu do 2,8 dla tlenku grafenu. Proces eksfoliacji poprzedza redukcję tlenku grafitu/grafenu.

Przyjęta w pracy doktorskiej sekwencja procesów utleniania i redukcji opiera się na kolejnych etapach:



Proces utleniania realizowano metodą Hummersona, znaną z literatury w trzech wersjach (A,B,C) oraz modyfikacją własną opatrzoną symbolem D, która jest oryginalnym dorobkiem dysertacji, opublikowanym w chińskim *New Carbon Materials* 32(2017)15-20 (Impact Factor = 1,02).

Z kolei proces eksfoliacji/redukcji do rGO przeprowadzono wg koncepcji własnej w zunifikowanych warunkach izotermicznych w temperaturze 900°C w czasie 5 minut, świadomie pozostawiając udział tlenu 6-8 % atomowych, co odpowiada stosunkowi C/O = 9,9-16,0.

Zakres wykonanych analiz zarówno próbek grafitowych jak i wytworzonych tlenków grafitu/grafenu i jego form częściowo zredukowanych przeprowadzono bardzo starannie i w sposób wyczerpujący przez oznaczenia technikami stosownie do rodzaju substancji: XRD, spektroskopią Ramana, FT-IR, XPS, oraz TGA, SEM oraz ostatnio często stosowaną mikroskopią sił atomowych (AFM) oraz metodą sorpcji azotu w 77 K. Jeżeli spojrzymy na badania prowadzone w innych ośrodkach, to warto porównać wykonane badania w pracy doktorskiej z propozycją oferowanych badań umieszczoną w folderze Laboratorium Grafenowego Pol. Warszawskiej, wydanym w 2015 r.

<http://www.ichip.pw.edu.pl/sites/default/files/files/w.orciuch/r%C3%B3znych%20rodzajach%20grafenu%20i%20jego%20form%20zredukowanych%20metodami%20analizy%20spektroskopowej%20FT-IR%20i%20XPS%20oraz%20TGA%20i%20SEM%20oraz%20AFM%20oraz%20metodą%20sorpcji%20azotu%20w%2077%20K.pdf>

Takie porównanie wskazuje na dojrzałość i trafność wykorzystanych technik analitycznych w dysertacji.

Ponieważ praca jest przedstawiona w sposób bardzo systematyczny i konsekwentny, dlatego w dalszej części ustosunkuje się do poszczególnych jej fragmentów.

Dużym ułatwieniem w zrozumieniu tekstu by pomógł spis stosowanych symboli i skrótów zamiast niepotrzebnych zestawień rysunków i tabel.

Część literaturowa

Rozwój i zastosowanie eksfoliowanego bądź ekspandowanego grafitu jest konsekwencją jego budowy i możliwością ingerencji w przestrzenie między grafenowe, co w ostateczności sprowadza się do zwiększenia charakterystycznej odległości między płaszczyznami (002) z wielkości 0,335 nm do nawet 1 nm.

Jednakże w zależności jakie stosuje się lub nie interkalacje, to dla celów aplikacyjnych ważne są walory wytrzymałościowe otrzymywanych produktów.

Zwrócenie uwagi na ten problem wydaje się być istotne, a zostało pominięte.

Być może fakt ten wynika z przyjętego ciężaru gatunkowego pracy, który koncentruje się na walorach fizykochemicznych badanych grafitów naturalnych i elektrografitów a nie na funkcjonalizacji GO lub rGO.

Należy podkreślić, że przedstawione w tablicach 3.1 oraz 3.2 zestawienia utleniania grafitów są bardzo cenne. W bardzo starannym opracowaniu tej części przedstawiono najważniejsze modyfikacje utleniania grafitu w oparciu o wymienione już metody klasyczne oraz różnorodność w możliwościach dalszej eksfoliacji i redukcji utlenionych jego form.

Warto dodać, że w styczniu 2016 r. ukazała się praca nad dwu etapowym utlenianiem grafitu do GO bez udziału silnie stężonych kwasów, żelazianem (VI) potasu (K_2FeO_4) a następnie częściowej redukcji ditlenkiem wodoru.

Z danych otrzymanych techniką XRD wynika, że z grafitu h otrzymuje się GO z jedynym pikem dla kąta $2\theta = 10^\circ$ dla odległości 001 zwiększającej się w wyniku wprowadzenia tlenu, w zakresie analizowania dyfrakcji do $2\theta = 40^\circ$.

Ciekawe jest, czy może to być technologiczny przełom czy tylko odkrycie laboratoryjne (C. Yu, et al. Facile Access to Graphene Oxide from Ferro-Induced Oxidation. Sci. Rep. 6, 17071; doi: 10.1038/srep17071 (2016)).

Również warte odnotowania są nowe pozycje głównie to otrzymywanie sulfonowanego GO- SO_3H i Gr- SO_3H (N. Oger et al. Carbon 96(2016)342-350), a w zakresie redukcji polski patent PL 222290 (zgłoszono w 2012 r.) metodą termiczną w temperaturze 1050-1200°C wobec pyłu metalicznego, korzystnie cynkowego i otrzymuje się udział tlenu do poniżej 1 %, co przekłada się bardzo wysokim stosunkiem C/O.

Z mojej strony nie jest to zarzut ale ciekawość co o tych nowościach myśli Doktorantka ?

Część doświadczalna

Badano 10 próbek grafitów naturalnych i elektrografitów syntetycznych, dobór surowców jest reprezentatywny ze względu strukturę różnych form krystaliczności grafitów naturalnych i w zakresie udziału popiołu 0,1% do 17,2%. Być może brakuje specyficznych form grafitu grubokrystalicznego występującego jako największe w świecie duże formy pokładowe, w postaci żył czy brył z okolic w Sri Lanka Bogala & Kahataga-Kolongata. Przypuszczam że są to grafity inne niż z Mozambiku, a z pewnością bardziej znane.

Prosiłbym tylko o komentarz w tej kwestii.

Wykonane analizy instrumentalne i zestawienie wyników stanowi zasadniczą część pracy zawartej na 60 stronach (na całkowitą ilość 131 stron) a więc stanowi prawie jej połowę, są przedstawione bardzo rzetelnie i w sposób skondensowany.

Z tego też powodu pominięto pewne szczegóły i z pewnością dużym utrudnieniem stało się sprowadzenie otrzymanych widm i ich interpretacji do jednoznacznego poglądu ze względu na wykorzystane 4 metody (w tym własna o symbolu D) utleniania różniących się 10 próbek grafitowych jak i dalszych możliwości analityczno-instrumentalnych.

Przykładowo techniki XRD zostały zrealizowane w wersji lampy z katodą miedzianą z filtrem folii niklowym i także lampy kobaltowej z filtrem żelazowym.

W tabeli 5.3 podano 0-owy udział struktur romboedrycznych (3R) w grafitach syntetycznych (Gr 6 do 10) tymczasem refleksy (004) są wyraźne w tych próbkach dla kąta $2\theta = 55^\circ$. Wg wzorców (C.D. Zeinapipour-Yazdi, Structure and Symmetry of Graphite, Taylor & Francis Group, LLC and NanoScience Portal Presents, 2008) ich intensywność wynosi 6,5 jednostek przyjmując intensywność dla refleksu 002 - 100 jednostek ($2\theta = 26,74^\circ$ grafit heksagonalny i ortorombiczny, oba o strukturze ABAB).

Oczywiście w stosunku do katalogów czy prezentowanych w literaturze wzorców wartości kątowe refleksów nieznacznie się różnią między sobą a jeżeli sygnały nie były kwantyfikowane, to mogą pojawić się niejasności.

W przypadku analiz XRD otrzymane wyniki posłużyły do obliczenia obszarów koherentnego rozpraszania rentgenowskiego, popularnie nazywanymi wymiarami krystalitów L_c (w oparciu o Θ dla refleksu 002) i L_a (dla 100) wzorem Sherrera oraz odległości między płaszczyznami (002) i dla form utlenionych (001) wzorem Bragga, a także ilość warstw grafenowych w oparciu o wzór (5) w którym wstawia się najintensywniejszy refleks w pakiecie.

O ile w oryginalnej pracy S. Dubera [185] wzór (5) dotyczy jedynie pasma dyfrakcyjnego (002) to w pracy doktorskiej dokonuje się pewnego uogólnienia na zakres umożliwiający wymiarowanie produktów utleniania grafitu i redukcji tlenków.

Jednakże aby zakończyć omawiane rozważania to proszę o rozwianie wątpliwości odnośnie obliczeń parametrów strukturalnych grafitu naturalnego o symbolu Gr1 (tabela 5.4). Z tabeli 5.1 wynika, że zawiera on $A^a = 17,2\%$ a z tabeli 5.2: $54,4\%$ SiO_2 . Kwarc (podobnie jak mullit, kaolinit) wykazuje refleks w okolicy kąta $2\Theta = 25-28^\circ$. Czy bez demineralizacji próbek obliczenia nie będą tylko szacunkowe?

Dalsze analizy i ich interpretacja po pierwsze: wskazuje na bardzo duży wpływ metody utleniania na zbudowanie tlenu w strukturę grafitową. Najkorzystniejsze wydają się być metody utleniania w sekwencji Hummersa, określone jako metody A, B, C i własna D, przy czym badaniami instrumentalnymi wykazano w kilku przypadkach przewagę metody D nad pozostałymi.

Po drugie: otrzymane widma zarówno tlenków grafenu jak i rGO w zakresie technik XPS, FT-IR, spektroskopii Ramana (z dekonwolucją pasm) są zgodne z literaturą, dla przykładu dodam prócz wymienionej już pozycji na str. 3, cytowaną pozycję [125] czy F.T. Johra et al., Facile and safe graphene preparation on solution based form, J.Ind.Eng.Chem., 20(2014)2883-2887, przy czym te przywołania absolutnie nie wyczerpują nie wymienionych, a cytowanych w bardzo solidnie przedstawionym spisie literatury.

Na osobną uwagę zasługują analizy techniką AFM (Atomic Force Microscope) dla rGO. Przedstawione wyniki analiz przedstawiają topografię powierzchni, w skali odległości wyrażonej w nm/ μm . Obserwacje tekstury powierzchni w przekroju **3D** (prawa strona rys.5.41 do 5.46) wzdłuż zaznaczonych linii obrazu topograficznego **2D** (prawa strona rys.5.41 do 5.46) prezentują wizualizację rzutową prostopadłą i równoległą. W powiązaniu z danymi podanymi w tabeli 5.14, gdzie wyliczona ilość płaszczyzn wynosi 8-28, wnioskuje się, że w mieszaninie DMF/woda obecne są trójwarstwowe płatki grafenowe. Szkoda że tego problemu nie wyjaśniono dogłębnie, zawężając konkluzję do bardzo tajemniczo brzmiącego wniosku 10.

Pierwsze wrażenie po lekturze pracy wskazuje na jej wyjątkowość w zakresie precyzyjnego programowania i wykonania badań w zakresie bardzo ważnym, intensywnie badanym w świecie wykorzystaniu specyficznych właściwości z różnych źródeł grafitów w procesie chemicznego utleniania i redukcji otrzymanych tlenków.

Załączona dokumentacja wynikowa i oszczędna w argumentacji interpretacja wskazuje na dużą dojrzałość naukową Doktorantki, i konsekwencję – bowiem cel pracy został osiągnięty. Wspomnianą systematykę w pewien sposób łamią zastosowane 4 możliwości utleniania grafitów wg założeń Hummersa, ale wartością wniesioną jest koncepcja własna D. Zapewne w tej metodzie wykorzystano doświadczenia Pani Profesor Grażyny Gryglewicz w zakresie aktywacji węgla kwasem fosforowym, a dalej zmieniono azotan sodowy na potasowy i szkoda, że nie przedstawiono większej ilości szczegółów, które mogą wniesić zupełnie nowe elementy w skali technologicznej. Prócz zmiany jakościowej w tym zakresie niezmiernie ważne są operacje międzywęzłowe i ich czasy procesowe sączenia, przemywania, suszenia

itd. Także wydaje się być korzystna zmiana w zakresie utylizacji powstałych cieczy poreakcyjnych ze względu na udział potasu i fosforu. Ale to jest tylko mój domysł.

Drugie wrażenie po pewnym wyważeniu wnoszonych wartości, uważam że praca jest wartościową monografią w zakresie merytorycznym, bardzo cennym przewodnikiem w problematyce utleniania w środowisku kwasu siarkowego. Po wnikliwym przeanalizowaniu przedstawionych wyników analiz i poglądów, z dużym prawdopodobieństwem możemy przewidywać jakość produktów utleniania grafitu i następnie redukcji tlenków grafenu, a na podstawie analizy widm Ramana identyfikację faz nieuporządkowanych, co przekłada się również na ocenę defektów strukturalnych w rodzaju dyslokacji.

Zauważone usterki

1. Str. 7, pierwsze zdanie nie jest jasne: ...tworząc przerwę energetyczną i liniową zależność dyspersyjną. To są dwa zagadnienia, przerwa energetyczna wynika ze współczynnika kierunkowego relacji: $\ln(\text{przewodnictwo elektryczne})$ vs. $1/T$, natomiast zależność dyspersyjna nie została opisana w kategorii matematycznej.
2. Str. 28₁₂, winno być $K\text{min}^{-1}$,
3. Str. 31 i 33, ponownie przypominam o braku spisu symboli, zwłaszcza widoczne jest to na tych stronach, a także w rozróżnianiu GO, GrO i rGO.
4. Str. 57, rys. 5.3, jak poprzednio, można było dopisać znaczenie symboli do podanych na rysunku, jest on bardzo ciekawy w swojej treści.
5. Str. 64 i dalsze, na widmach C1s błędnie opisano pik dla 289,1 eV, winno być: O-C=O lub C(O)O.
6. Lapidarność i redakcja wniosków końcowych jest odstająca od merytorycznej zawartości dysertacji.

Stwierdzone usterki są w wyjątkowo marginalnej ilości.

Konkluzja

Wnoszę zatem o dopuszczenie pracy doktorskiej mgr Roksany MUZYKI do dalszych etapów przewodu doktorskiego, gdyż spełnia wymogi stawiane w Ustawie z dnia 21 kwietnia 2017 r. o zmianie ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz niektórych innych ustaw.

