

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani **mgr Roksany Muzyki**

na temat

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

Materiały grafenowe to kategoria nanomateriałów obejmująca oprócz prawdziwego jednowarstwowego grafenu, struktury złożone z kilku warstw oraz w różny sposób i w różnym stopniu chemicznie modyfikowane (CMG – chemically-modified graphene).

Proces polegający na utlenieniu grafitu do tlenku grafitu GrO, a następnie jego eksfoliacji do tlenku grafenu GO i redukcji, prowadzonych jednoetapowo lub sukcesywnie, jest chyba najbardziej perspektywiczną metodą wytwarzania materiałów grafenowych w skali masowej. Pozwala otrzymać nanomateriał złożony z kilku do kilkunastu warstw grafenowych o kontrolowanej zawartości tlenowych grup funkcyjnych. Taki częściowo zredukowany tlenek grafenu (rGO) może być dla niektórych zastosowań bardziej atrakcyjny niż monowarstwowy grafen, ze względu na większą reaktywność i łatwość dalszej funkcjonalizacji, hydrofilność oraz mniejszą skłonność do ponownej agregacji.

Optymalizacja sposobu wytwarzania nanomateriałów grafenowych oraz uzyskanie pełnej kontroli ich struktury i właściwości pozwoli lepiej wykorzystać ogromny potencjał tej kategorii materiałów w różnych obszarach techniki, technologii czy ochrony środowiska. Praca doktorska Pani mgr Roksany Muzyki dotyczy więc zagadnienia aktualnego, atrakcyjnego naukowo i o dużym znaczeniu praktycznym. Przeprowadzone badania, zgodnie z podanym na s. 37 celem pracy, są ukierunkowane na „...określenie wpływu prekursora grafitowego na skład, morfologię i strukturę materiałów grafenowych otrzymanych w procesie termicznej eksfoliacji-redukcji tlenku grafitu.”

### **Charakterystyka rozprawy**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska obejmuje 131 stron maszynopisu, w tym 23 tabele i 60 rysunków. Cytowanych jest 201 pozycji literaturowych. Układ rozprawy jest klasyczny, kolejne rozdziały to: Wstęp, Część literaturowa, Cel pracy, Część doświadczalna, Wyniki badań i dyskusja, Podsumowanie, Wnioski i Literatura cytowana. Manuskrypt uzupełniają wykazy rysunków i tabel oraz dorobku naukowego Doktorantki.

W części literaturowej, po syntetycznym przedstawieniu sposobów otrzymywania grafenu oraz podstawowych informacji o rodzajach i strukturze grafitu, Autorka omawia szczegółowo opisane w literaturze metody utleniania grafitu, modele struktury tlenku grafitu, procesy chemicznej i hydrotermalnej redukcji tlenku grafitu/grafenu oraz termicznej eksfoliacji/redukcji tlenku grafitu. Ostatni rozdział części literaturowej jest poświęcony wpływowi natury prekursora grafitowego na strukturę otrzymanych materiałów grafenowych.

Rozdział 4 „Część doświadczalna” zawiera charakterystykę surowców grafitowych, zastosowanych procesów utleniania grafitów i eksfoliacji/redukcji tlenku grafitu oraz opis metod analitycznych charakteryzacji grafitów i materiałów grafenowych. Materiałami wyjściowymi dla badań było 5 grafitów naturalnych i 5 syntetycznych. Po wstępnej selekcji do właściwych badań wybrano 2 grafity naturalne: płatkowy GP i łuskowy GŁ oraz grafit syntetyczny GS, które wykazywały najwyższy w swojej grupie stopień uporządkowania struktury wyznaczony metodami XRD i spektroskopii Ramana. Dodatkowo analizowano skład pierwiastkowy (CHNSO) oraz zawartość i skład substancji mineralnej.

W procesach utleniania zastosowała Doktorantka cztery metody. Trzy z nich (A, B i C) to znane z literatury warianty klasycznej metody Hummersona (utlenianie w środowisku  $H_2SO_4$  z  $HNO_3$  (lub  $NaNO_3$ ) oraz  $KMnO_4$ ). Metoda D to własna procedura, w której wykorzystano jako utleniacz mieszaninę  $H_2SO_4$  z  $H_3PO_4$ ,  $KNO_3$  oraz  $KMnO_4$ . W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymano 12 prób tlenków grafitu GrO, które zostały poddane szczegółowej analizie fizykochemicznej oraz stanowiły substraty dla procesów eksfoliacji/redukcji.

Zredukowane tlenki grafenu rGO zostały otrzymane w jednoetapowym procesie wysokotemperaturowej eksfoliacji/redukcji tlenków grafitu. W tym celu naważki 10 g GrO w stalowej retortce wstawiano na 5 min. do pieca nagrzanego uprzednio do  $900^\circ C$ .

W badaniach składu i struktury tlenków grafitu i zredukowanych tlenków grafenu wykorzystano analizę elementarną (CHNSO), spektroskopię w podczerwieni techniką FTIR, rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS), dyfrakcję promieni rentgenowskich (XRD), spektroskopię Ramana, analizę termogravimetryczną oraz skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Charakteryzację rGO uzupełniały analizy struktury metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) i tekstury porowatej metodą sorpcji  $N_2$  w 77K.

Prezentacja i dyskusja wyników badań (rozdział 5) została podzielona w rozprawie na trzy części. Doktorantka omawia kolejno wyniki badań fizykochemicznych i strukturalnych grafitów (5.1), tlenków grafitu (5.2) i zredukowanych tlenków grafenu (5.3).

W zwięzłym podsumowaniu wyników badań, (rozdział 6) Doktorantka skupiła się na ocenie efektywności zastosowanych metod otrzymania tlenku grafitu i opisie zależności: struktura grafitu a właściwości termicznie eksfoliowanego i zredukowanego tlenku grafenu.

## **Ocena pracy**

Część przeglądowa rozprawy została opracowana w oparciu o analizę 184 pozycji literaturowych. Nie mam zastrzeżeń co do doboru materiałów źródłowych. Autorka korzysta z

aktualnej literatury publikowanej w ostatnim dziesięcioleciu w recenzowanych czasopismach o ustalonej renomie. Nie pomija także źródłowych prac archiwalnych dotyczących np. procesu utleniania grafitu. Przegląd literatury jest zwięzły (28 stron) i ściśle ukierunkowany na zagadnienia będące przedmiotem rozprawy. Uważam to za dużą zaletę, biorąc pod uwagę ogromną liczbę prac na temat materiałów grafenowych publikowanych w ostatnich latach. Przegląd literatury został opracowany starannie, prezentuje aktualny stan wiedzy i świadczy o dobrym rozeznaniu Doktorantki w obszarze rozprawy. Stanowi odpowiednie wprowadzenie dla zaplanowania i wykonania części doświadczalnej pracy.

Wykonane w pracy doktorskiej badania eksperymentalne obejmowały preparatykę materiałów oraz charakteryzację ich składu, struktury i tekstury z wykorzystaniem metod analizy instrumentalnej. Metodyka procesów i analiz została przedstawiona w sposób przejrzysty i dostatecznie wyczerpujący. Wysoko oceniam stronę analityczną pracy, dobór metod analizy nanomateriałów, sposób wykonania pomiarów i analizy złożonych widm. Na podkreślenie zasługuje szczególnie ilościowy opis składu i struktury tlenków grafitu i zredukowanych tlenków grafenu na podstawie analizy widm XPS, XRD i Ramana. W przypadku widm niejednorodnych strukturalnie materiałów nie jest to zadanie proste, a wyniki analizy są często niejednoznaczne. Doktorantka dobrze poradziła sobie z tym problemem. Zastosowany sposób analizy widm i ich interpretacja są zgodne z aktualnym stanem wiedzy. W konsekwencji dokonana ocena przydatności grafitów i metod utleniania dla wytwarzania zredukowanych tlenków grafenu nie budzi większych wątpliwości.

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

- Zaproponowanie oryginalnej metody utleniania grafitu z wykorzystaniem kwasu fosforowego i azotanu potasu obok kwasu siarkowego i nadmanganianu potasu (metoda D). Tlenki grafitu otrzymane tą metodą charakteryzowały się największą zawartością grup tlenowych, a zredukowane tlenki grafenu najwyższym stopniem redukcji i rozwinięciem tekstury mezoporowatej.
- Wykazanie, że przy stosowanej procedurze grafit naturalny płatkowy może być najbardziej odpowiednim surowcem do wytwarzania materiałów grafenowych. Cechą wyróżniającą ten surowiec jest największa średnica krystalitów,  $L_a = 82$  nm, a nie jest przeszkodą wysoka zawartość substancji mineralnej (zawartość popiołu  $A^a$  blisko 10 %). Zredukowane tlenki grafenu otrzymane z grafitu płatkowego wykazywały większy stopień redukcji i mniej zdefektowaną strukturę w porównaniu z rGO z grafitu łuskowego i syntetycznego.

Mam również kilka uwag, po części dyskusyjnych, i wątpliwości dotyczących niektórych fragmentów rozprawy.

Trochę rozczarowały mnie wnioski z przeprowadzonych badań. Uważam, że mało zdecydowanie eksponują najważniejsze osiągnięcia pracy.

W badaniach materiałów węglowych metodą XRD stosuje się zazwyczaj lampę miedzianą, tymczasem analizy GrO i rGO wykonano lampą chromową. Wprawdzie nie

powinno to mieć wpływ na wartości wyznaczonych parametrów struktury ale przesunięcie położenia pików utrudnia jakościową ocenę widm. Jakie było uzasadnienie zastosowania lampy chromowej?

W pracy przeprowadzono szczegółową analizę widm Ramana w celu wyznaczenia parametrów charakteryzujących strukturę badanych grafitów, tlenków grafitu i grafenu. Czy sposób dekonwolucji był analogiczny jak na przykładzie zaczerpniętym z literatury zamieszczonym na Rys. 5.21? Szkoda, że symulacji pasm składowych nie zamieszczono na rysunkach, tak jak zrobiono w przypadku widm XPS.

Efektywność utleniania wyznaczono w pracy na podstawie przyrostu masy próbki, raczej niefortunnie określanej jako wydajność procesu utleniania, i zawartości tlenu w tlenku grafitu (s. 51-52). Chociaż przyłączanie tlenu jest głównym efektem procesu, w tak drastycznych warunkach reakcji nie da się całkowicie uniknąć bardzo głębokiego utlenienia grafitu do ditlenku węgla. Wyraźnie większy przyrost masy grafitu utlenianego metodą D tłumaczyłbym ograniczeniem powstawania CO<sub>2</sub>, dzięki zastosowaniu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i KNO<sub>3</sub> zamiast HNO<sub>3</sub> lub NaNO<sub>3</sub>. Można to uznać za jedną z zalet opracowanej metody. Po drugie, warto byłoby uwzględnić w obliczeniach, że w przypadku grafitu płatkowego znaczący ubytek masy jest spowodowany usunięciem ok. 10 % substancji mineralnej. Pobieźna analiza wskazuje, że korekta wartości spowoduje poprawę liniowej tendencji zmian na Rys. 5.3, a wniosek o szczególnie dużej reaktywności grafitu płatkowego będzie bardziej oczywisty.

Na s. 63 oraz 84/85 jest dyskutowany skład elementarny otrzymanych tlenków grafitu i grafenu wyznaczony metodami analizy elementarnej (% mas.) i XPS (% at.). Bezpośrednie porównywanie wartości uzyskanych każdą z tych metod jest wątpliwe. Bardziej poprawne byłoby przeliczenie wyników analizy elementarnej na % atomowe, a najbezpieczniej jest ograniczyć się do porównania stosunku atomowego C/O.

Na podstawie badań metodą mikroskopii sił atomowych (pkt. 5.3.8) grubość płatków wybranych tlenków grafenu poddanych sonifikacji została oceniona na 4 nm, co ma odpowiadać występowaniu trzywarstwowych pakietów. Mam wątpliwości czy zastosowana kompilacja wartości uzyskanych metodami XRD i AFM jest uprawniona. Proszę o bliższe wyjaśnienie podczas obrony pracy.

W tekście pracy pojawiają się niejasne lub błędne sformułowania. Kilka przykładów:

- Szkoda, że informacja na s. 13 o głównych zastosowaniach grafitu nie została starannie przemyślana przed zamieszczeniem w pracy. W takiej formie jest raczej dezinformacją.
- s. 20 „Autorzy modelu Ajayana z 2009 roku postulują następujące proporcje ugrupowań tlenowych w tlenku grafitu: 115 (grup hydroksylowych i epoksydowych): 3 (grup laktonowych O-C-O): 63 (węgla C sp<sup>2</sup>): 10 (laktonów, grup estrowych i karboksylowych): 9 (ketonów i grup karbonylowych) (Rys. 3.5).” - fragment jest dla mnie niezrozumiały.
- s. 23/24 „Mniej skutecznymi w redukcji tlenku grafenu w porównaniu z NaBH<sub>4</sub> okazały się NaBH<sub>3</sub>(CN) i NaBH(OAc)<sub>3</sub>. Otrzymane zredukowane tlenki grafenu charakteryzowały się

stosunkiem C/O w zakresie 2,2-2,5, podczas gdy przy zastosowaniu NaBH<sub>4</sub> wynosił 8,6 – 9,5. Chung i in. [121] stosowali NH<sub>3</sub>BH<sub>4</sub>, który jest łagodniejszym czynnikiem redukującym niż NaBH<sub>4</sub> w efekcie uzyskując produkt o wyższym stosunku C/O wynoszącym 14,2.”

Końcowy fragment tekstu wskazuje, że stosując łagodniejszy czynnik redukujący uzyskano głębsze usunięcie grup tlenowych. Dlaczego? Konieczny byłby jakiś komentarz.

- s. 58 „Z analizy składu pierwiastkowego tlenków grafitów (Tabela 5.6) wynika, że z wyjątkiem metody B, tlenki otrzymane z grafitu syntetycznego metodami A, C i D są mniej podatne na utlenianie niż grafity naturalne.” - to nie tlenki a grafit syntetyczny jest mniej podatny na utlenianie metodami A, C i D.

- s. 101 „Najniższe wartości parametru I<sub>2D/G</sub> wyznaczone dla zredukowanych tlenków grafenu otrzymanych z grafitu syntetycznego utlenionego metodami A i D są zbudowane z pakietów o najmniejszej liczbie warstw grafenowych spośród wszystkich zredukowanych tlenków.” – chyba błędna konstrukcja zdania?

Nie oczekuję odpowiedzi na te uwagi podczas obrony, lecz odpowiedniej korekty podczas ewentualnego przygotowania fragmentów pracy do publikacji.

Podsumowując, rozprawę doktorską Pani mgr Roksany Muzyki oceniam zdecydowanie pozytywnie. Doktorantka wykonała poprawnie obszerne badania, a uzyskane wyniki prawidłowo zinterpretowała wykazując bardzo dobrą znajomość zagadnienia. Praca wnosi do wiedzy w dynamicznie rozwijającym się obszarze nauki istotne nowe elementy. Opracowana metoda utleniania grafitu jest niewątpliwie oryginalnym osiągnięciem. Rozprawa jest napisana poprawnie stylistycznie ze stosunkowo niewielką ilością błędów.

Zamieszczona na końcu rozprawy informacja pozwala stwierdzić, że Pani mgr Roksana Muzyka jest pracownikiem Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze o sporym doświadczeniu badawczym i znaczącym dorobku naukowym. W latach 2010-2017 była współautorką 11 artykułów w czasopismach z bazy JCR i 16 w innych specjalistycznych czasopismach oraz wielu komunikatów konferencyjnych. 8 artykułów jest związanych tematycznie z problematyką rozprawy doktorskiej, pozostałe dotyczą różnych zagadnień z zakresu technologii węgla i ochrony środowiska.

### **Wniosek końcowy**

Rozprawa mgr Roksany Muzyki „*Wpływ prekursora grafitowego na skład, morfologię i strukturę termicznie zredukowanych tlenków grafenu*” spełnia w pełni warunki określone dla prac doktorskich w art. 13 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

