

Warszawa, 27.05.2020

dr hab. inż. Ludwika Lipińska, prof. ITME
Sieć Badawcza Łukasiewicz-
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
Zakład Syntezy Chemicznej i Grafenu Płatkowego

POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ	
Wpłynęło dnia	04.06.2020
L. dz.	30/WFT:MS/SN/2020
Zał.	—

RECENZJA

Pracy doktorskiej Pani mgr inż. Izabeli Kondratowicz pt. "Synteza i właściwości fizykochemiczne struktur z zredukowanego tlenku grafenu" wykonanej pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Wojciecha Sadowskiego i prof. nadzw. PG dr hab. inż. Kamili Sadowskiej.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedłożona praca doktorska Pani mgr inż. Izabeli Kondratowicz została przygotowana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Wojciecha Sadowskiego oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Kamili Sadowskiej, prof. PG.

Rozprawa doktorska jest podzielona na klasyczne rozdziały: wstęp, cele pracy, przegląd literatury i część doświadczalną z dyskusją wyników i wnioskami. Przegląd obejmuje zagadnienia wytwarzania i właściwości grafenu płatkowego i jego pochodnych, a zwłaszcza tlenku grafenu (GO), jego zredukowanej formy oraz struktur trójwymiarowych: aerożeli i hydrożeli grafenowych. Część teoretyczna kończy się przeglądem metod stosowanych do charakterystyki materiałów grafenowych. Ponadto rozprawa zawiera: wykaz skrótów i symboli, spis tabel i rysunków oraz wykaz dorobku naukowego doktorantki.

Porowate struktury węglowe, w tym grafenowe, badane w pracy: proszek zredukowanego tlenku grafenu (rGO) oraz hydrozele i aerozele rGO mają bardzo duży potencjał aplikacyjny ze względu na silnie rozwiniętą powierzchnię właściwą i dużą objętość porów. Dwuwymiarowy tlenek grafenu z licznymi grupami tlenowymi na powierzchni podczas redukcji w kontrolowanych warunkach, może samoorganizować się w porowatą trójwymiarową strukturę. Taki materiał znajduje zastosowanie w budowie różnego typu elektrod, kompozytów do filtracji wody i w biomedycynie np. jako rusztowania do hodowli komórek macierzystych.

W części teoretycznej, rozdział *Tlenek grafenu* wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy doktorskiej i obejmuje omówienie metod otrzymywania tej postaci grafenu płatkowego i jego właściwości fizykochemicznych. Następny rozdział *Struktury na bazie zredukowanego tlenku grafenu* przedstawia metody redukcji GO, funkcjonalizacji oraz wytwarzania porowatych struktur 3D ze zredukowanego tlenku grafenu. Rozdział *Metody charakterystyki tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu* przedstawia podstawy najważniejszych technik używanych do kompleksowych badań właściwości fizykochemicznych i strukturalnych materiałów grafenowych, które były później stosowane w części doświadczalnej. Są to: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia Ramana, dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), analiza termogravimetryczna (TGA), pomiar powierzchni właściwej i porowatości metodą BET.

Rozdział poświęcony części *eksperymentalnej* składa się z kilku podrozdziałów w których omówione są warunki prowadzenia procesów wytwarzania tlenku grafenu, zredukowanego tlenku grafenu oraz jego funkcjonalizacji w plazmie tlenowej. Właściwości fizykochemiczne produktów syntez były wyznaczane za pomocą technik przedstawionych w części teoretycznej. W ostatnim podrozdziale przedstawiono syntezę aerożeli i hydrożeli ze zredukowanego tlenku grafenu oraz ich charakterystykę. Na zakończenie każdego z podrozdziałów przeprowadzono dyskusję i sformułowano wnioski cząstkowe. Rozprawa kończy się podsumowaniem wyników i bibliografią.

Uwagi szczegółowe dotyczące strony formalnej i językowej pracy

Praca doktorska przygotowana jest bardzo starannie i zawiera wiele bardzo dobrze udokumentowanych wyników badań. Badania mają charakter interdyscyplinarny, a wyniki pracy i przedstawione wnioski uzyskano stosując kilka metod badawczych. Rezultaty pracy doktorskiej wskazują, że cele pracy postawione we wstępie rozprawy zostały zrealizowane, a uzyskane wyniki znacznie poszerzają wiedzę z zakresu wytwarzania i badania porowatych form grafenu płatkowego: hydrożeli i aerożeli.

Od strony redakcyjnej opracowanie rozprawy jest staranne; podkreślić należy wysoką estetykę pracy, w tym rysunków, logiczną strukturę rozdziałów i naturalny tok wywodu. Poziom języka jest dobry; zauważyłam stosunkowo niewiele niedoskonałości, bez znaczenia dla czytelności tekstu. Najpoważniejszą jest nieprawidłowe nazewnictwo zredukowanej formy tlenku grafenu (*ang. reduced graphene oxide*). Doktorantka konsekwentnie również w

tytule stosuje nazwę zredukowany tlenek grafenu w miejsce nazwy **zredukowany tlenek grafenu**, która to forma przyjęła się w polskim środowisku naukowym. *Tlenek grafenu poddawany procesowi redukcji staje się zredukowanym tlenkiem grafenu.*

Ocena merytoryczna rozprawy

Część teoretyczna obejmuje 58 stron tekstu i bazuje na 172 źródłach bibliograficznych. Autorka przedstawia w niej zagadnienia związane z wytwarzaniem grafenu płatkowego na drodze syntezy chemicznej, najpierw utleniania grafitu do tlenku grafenu (zmodyfikowaną metodą Hummersa) a następnie jego redukcji do postaci nazywanej zredukowanym tlenkiem grafenu. Doktorantka trochę dokładniej omawia trzy sposoby redukcji: chemicznej, hydrotermalnej oraz termicznej. Przy prezentowaniu ostatniej popełniła nieścisłość - w atmosferze obojętnej redukcję termiczną GO można prowadzić w znacznie wyższych temperaturach, nawet do 2400°C. Przytoczona w przeglądzie literatury temperatura 500°C nie pozwala otrzymać wysokiego stopnia redukcji, mierzonego stosunkiem C/O. Rozdziały poświęcone GO i rGO są dobrze zilustrowane modelami strukturalnymi tych form grafenowych. Z dużym zrozumieniem zostały przedstawione metody funkcjonalizacji zredukowanego tlenku grafenu.

Po tym wprowadzeniu Autorka przeszła do hydro i aerożeli na bazie rGO, stanowiących przedmiot jej badań. W tej części pracy przedstawiła metody ich wytwarzania oraz zidentyfikowała parametry syntezy mające wpływ na właściwości fizykochemiczne porowatych struktur wytworzonych z rGO. Metody charakterystyki wytwarzanych materiałów zostały bardzo dokładnie omówione. Są one właściwie wybrane do badania grafenu płatkowego i aerożeli grafenowych.

W części eksperymentalnej najpierw wykonano utlenianie grafitu zmodyfikowaną metodą Hummersa i otrzymany GO bardzo dokładnie scharakteryzowano za pomocą SEM, XPS, FTIR, XRD, analizy termicznej i spektroskopii Ramana. Godna podkreślenia jest kompleksowość badań i bardzo szczegółowa interpretacja wyników. Wydaje się, że metoda XRD nie jest najwłaściwsza do oceny grubości płatków jeżeli próbki do badań były przygotowane przez suszenie zawiesiny. W czasie suszenia pojedyncze warstwy GO zlepiają się tworząc uporządkowane stosy, co zawyża wynik grubości. Bardziej odpowiednią techniką do pomiaru grubości płatków jest mikroskopia sił atomowych (AFM). Otrzymany tlenek grafenu był wyjściowym materiałem do otrzymywania porowatych struktur 3D. Wysuszony tlenek grafenu poddawano redukcji chemicznej za pomocą bardzo silnego reduktora hydrazyny, po czym następowała redukcja termiczna w 600°C. W wyniku dwustopniowej

redukcji otrzymano rGO o stosunkowo dużej zawartości tlenu 23%. Prawdopodobnie ilość użytej hydrazyny w stosunku do GO była zbyt mała. Zredukowany tlenek grafenu został poddany funkcjonalizacji w niskociśnieniowej plazmie tlenowej. Autorka udowodniła, że ta technika zmienia charakter powierzchni proszków rGO z hydrofobowego na hydrofilowy w stopniu pozwalającym na otrzymywanie stabilnych wodnych zawiesin. Badania w tej części rozprawy mają nowatorski charakter i mają duże znaczenie praktyczne. Co Autorka chciała wyrazić w zdaniu „*Krótki czas modyfikacji pozwala na zwiększenie charakteru hydrofilowego próbki, przy czym niewielka ilość wprowadzonych grup funkcyjnych tylko nieznacznie pogarsza właściwości termiczne materiału*” (strona 114).

Ostatni podrozdział części eksperymentalnej dotyczy wytwarzania hydrożeli i aerożeli grafenowych dwiema metodami: redukcji chemicznej i hydrotermalnej. W obu metodach materiałem wyjściowym był tlenek grafenu. Optymalizowano warunki syntezy zmieniając środowisko reakcji (pH=2 lub 10), stężenie GO (2, 3, 4 mg/ml) oraz objętość zawiesiny (4, 6, 9 ml). Hydrożele były produktem pośrednim do wytworzenia aerożeli i ze względu na dużą zawartość wody ok. 99% nie mogły zostać scharakteryzowane technikami, które wymagają użycia suchych próbek. Natomiast aerożele pozwalały na przeprowadzenie kompleksowych badań fizykochemicznych i strukturalnych. Z uwagi na dużą ilość próbek (20) Doktorantka jako pierwsze kryterium oceny wybrała powierzchnię właściwą. Próbki o największych wartościach powierzchni właściwej zostały wybrane do dalszych badań charakterystycznych. Takie podejście jest w pełni uzasadnione. Pewne zamieszanie wprowadza oznaczenie tymi samymi symbolami próbek otrzymanych różnymi metodami (tabela 6.15). Ta część rozprawy zyskałaby na przejrzystości przy lepszym oznaczeniu próbek aerożeli. Próbka o największej powierzchni właściwej (otrzymana metodą hydrotermalną, z zawiesiny o stężeniu 2mg/ml i objętości 6ml) została poddana, oprócz analizy SEM, XRD również spektroskopii Ramana, FTIR, XPS oraz analizie termogravimetrycznej. Wyniki analiz zostały poprawnie zinterpretowane. Na podstawie doniesień literaturowych oraz wynikach własnych Doktorantka podjęła próbę wyjaśnienia mechanizmu formowania się hydrożeli wytworzonych metodą chemiczną z użyciem kwasu askorbinowego. Właściwe byłoby zaproponowanie również mechanizmu tworzenia hydrożeli w syntezie hydrotermalnej, ponieważ żele otrzymane tą metodą miały większą powierzchnię właściwą i zostały dokładnie zbadane. Autorka analizowała wpływ warunków żelowania zawiesin GO: stężenia, pH i objętości, na właściwości aerożeli. Porównała obie metody żelownia GO: chemiczną i hydrotermalną. Bardzo dokładna analiza wyników pozwoliła na sformułowanie logicznych wniosków końcowych.

W trakcie analizy części eksperymentalnej pracy nasuwają się pytania, które pragnę przedyskutować z Autorką pracy w trakcie publicznej obrony:

1. Jakie były warunki suszenia nadkrytycznego hydrożeli rGO, rysunek 6.21. nie ujawnia tych informacji.
2. W jaki sposób wyznaczano objętość areożeli? Jaka jest dokładność tego pomiaru? Jak to robią to inni badacze?
3. Dlaczego do żelowania GO metodą chemiczną wybrano kwas askorbinowy?

Podsumowanie recenzji

Na dorobek naukowy pani mgr inż. Izabeli Kondratowicz składa się 7 publikacji z listy JCR obejmujących tematykę pracy, w pięciu jest pierwszym autorem. Ponadto Doktorantka jest współautorką czterech rozdziałów w monografiach dotyczących różnych struktur grafenowych oraz pięciu rozdziałów dotyczących innych nanomateriałów i nanostruktur. Wyniki swoich badań prezentowała na 12 konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych.

Rozprawa doktorska, przedłożona w postępowaniu o nadaniu stopnia doktora w Dziedzinie Naukowej Nauki Ścisłe udowodniła, że Doktorantka posiadała umiejętność samodzielnego prowadzenia prac eksperymentalnych, zaplanowanych i wykonanych różnymi metodami badawczymi oraz interpretacji otrzymanych wyników badań. Uzyskane wyniki wnoszą istotny wkład w rozwój porowatych struktur 3D grafenu płatkowego oraz funkcjonalizacji rGO bez użycia związków chemicznych. Zamieszczone w recenzji uwagi poczynione z obowiązku recenzenta, w najmniejszym stopniu nie podważają wartości poznawczej i naukowej rozprawy. Ocena pracy jest bardzo pozytywna.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Izabeli Kondratowicz pt. „Synteza i właściwości fizykochemiczne struktur z zredukowanego tlenku grafenu” wykonana pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Wojciecha Sadowskiego oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Kamili Sadowskiej, prof. PG spełnia prawne wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z przepisami ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595 z 2003r. z późniejszymi zmianami) i wnioskuje do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wawrzana, 27.05.2020

Ludwik Lipiński