

Wrocław, 11.10.2014

Prof. dr hab. inż. Jacek Machnikowski
Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana **mgr inż. Mateusza Ciszewskiego**

na temat

Badania procesu utleniania i interkalacji grafitu wybranymi pierwiastkami i ich związkami

Utlenianie grafitu przeżywa w ostatnich kilku latach wielki renesans jako metoda otrzymywania nanomateriałów węglowych określanych ogólnie jako materiały grafenowe. Oprócz prawdziwego jednowarstwowego grafenu, ta kategoria materiałów obejmuje struktury złożone z kilku do kilkunastu warstw grafenowych oraz w różny sposób i w różnym stopniu chemicznie modyfikowane (CMG – chemically-modified graphene). Silne utlenienie grafitu do tlenku grafitu, a następnie jego eksfoliacja do tlenku grafenu i częściowa redukcja pozwalają otrzymać nanomateriał złożony z kilku warstw o kontrolowanej zawartości tlenowych grup funkcyjnych. Taki częściowo zredukowany tlenek grafenu jest dla niektórych zastosowań bardziej interesujący niż grafen ze względu na większą reaktywność i łatwość dalszej funkcjonalizacji, hydrofilność, mniejszą skłonność do ponownej agregacji.

Jednym z intensywnie badanych obszarów potencjalnych zastosowań materiałów grafenowych są systemy elektrochemicznego magazynowania energii, w których powszechnie stosuje się materiały węglowe – kondensatory elektrochemiczne i ogniwa litowo-jonowe. Dotychczasowe prace wykazują, że w przypadku kondensatorów częściowo zredukowany tlenek grafenu jest materiałem znacznie bardziej atrakcyjnym niż grafen.

Praca doktorska mgr inż. Mateusza Ciszewskiego dotyczy wymienionych powyżej zagadnień: opracowania efektywnej metody otrzymania tlenku grafitu i jego eksfoliacji połączonej z częściową redukcją, funkcjonalizacji otrzymanego tlenku grafenu tlenkami wybranych metali i oceny właściwości wytworzonych kompozytów jako materiału aktywnego kondensatora elektrochemicznego. W przedstawionym kontekście tematykę pracy doktorskiej uznać trzeba za bardzo aktualną, atrakcyjną naukowo i o potencjalnym znaczeniu praktycznym.

Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji praca obejmuje 166 stron maszynopisu, w tym 14 tabel i 67 rysunków. Układ rozprawy jest klasyczny, kolejne rozdziały to: Wprowadzenie, Przegląd literatury, Cel pracy, Zakres i metodyka pracy, Wyniki, Podsumowanie, Wnioski i Literatura.

Obszerny (62 strony) przegląd literatury (rozdział 2) dotyczy trzech zagadnień: wytwarzania materiałów grafenowych w procesie utleniania grafitu, magazynowania energii elektrycznej w kondensatorze elektrochemicznym oraz syntezy kompozytów materiał grafenowy - tlenek metalu oraz ich zastosowaniu jako materiału aktywnego kondensatora.

Rozdział 4 „Zakres i metodyka badań” zawiera głównie szczegółowy opis wykonanych prac preparatywnych (rozdział 4.3): procesów utleniania grafitu, redukcji tlenku grafitu i syntezy kompozytów tlenku grafenu z tlenkami (choć nie tylko) antymonu, bizmutu, ołowiu i cyny. W procesach utleniania zastosował Doktorant zarówno klasyczne metody Brodie’a, Staudenmaiera i Hummersa jak i zaproponował własne procedury, najczęściej stanowiące kombinację metod klasycznych. Tlenek grafitu otrzymany metodą Staudenmaiera i eksfoliowany ultradźwiękami został wykorzystany w badaniach procesu redukcji do materiałów grafenowych o różnym stopniu utlenienia. Zastosowano w tym celu dużą grupę reduktorów chemicznych (pył cynkowy i żelazowy, sól metaliczny, wodorek litu, tetrahydroboran sodu, tetrahydroglinian litu, hydrazyna) jak i obróbkę termiczną i solwothermalną w mieszaninie glikolu etylenowego i wody. Redukcja chemiczna poprzedzona była eksfoliacją z zastosowaniem ultradźwięków. Znaczącą część rozdziału 4 stanowi opis syntezy kompozytów materiał grafenowy - tlenek metalu. Jako surowce wykorzystano tlenek grafitu GO lub zredukowany tlenek grafenu RGrO i wybrane sole poszczególnych metali. Stosując różne metody, zarówno te opisane wcześniej w literaturze jak i opracowane własne procedury, Doktorant zsyntezował kilkanaście oryginalnych kompozytów.

Skład i struktura produktów utleniania grafitów i redukcji tlenku grafitu/grafenu oraz kompozytów zostały określone, w różnym zakresie, przy zastosowaniu metod analizy elementarnej (CHNS), spektroskopii w podczerwieni techniką FTIR-ATR, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD), spektroskopii Ramana i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W badaniach elektrochemicznych wykorzystano techniki woltamperometrii cyklicznej galwanostaticznego ładowania/wyładowania, i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pomiarów elektrochemicznych zostały wykonane w dwuelektrodowym układzie pomiarowym pracującym w środowisku 6 molowego roztworu KOH.

W przeciwieństwie do opisu prac preparatywnych, informacja na temat sposobu wykonania analiz i badań oraz wyznaczania parametrów strukturalnych i elektrochemicznych zamieszczona w rozdziałach 4.4 i 4.5 jest bardzo skrótowa, zajmuje niewiele ponad 2 strony.

Prezentacja wyników badań (rozdział 5) została podzielona na cztery podrozdziały. Doktorant omawia kolejno wyniki badań fizykochemicznych i strukturalnych utlenionego grafitu (5.1), zredukowanego tlenku grafitu/grafenu (5.2) i kompozytów (5.3). W przypadku tej ostatniej kategorii materiałów, badania ograniczały się do analizy metodą XRD. Osobny obszerny rozdział (5.4) stanowi omówienie wyników badań elektrochemicznych materiałów grafenowych a zwłaszcza wybranych kompozytów. Na 15 rysunkach przedstawiono krzywe galwanostaticznego ładowania/wyładowania, profile woltamperometryczne oraz wykresy Nyquista dla kondensatorów zbudowanych z wybranych materiałów.

W kolejnym rozdziale 6 zawarł Doktorant zwięzłe podsumowanie swoich zamierzeń, metod ich realizacji oraz osiągnięć.

Ocena pracy

Recenzowana rozprawa dotyczy ważnego, intensywnie ostatnio badanego zagadnienia: opanowanie sposobu wytwarzania materiałów grafenowych oraz kontroli ich struktury i właściwości, co pozwoli lepiej wykorzystać ogromny potencjał tej kategorii materiałów w różnych obszarach techniki, technologii czy ochrony środowiska. Ważną częścią pracy jest wykorzystanie otrzymanych materiałów grafenowych do syntezy kompozytów z tlenkami metali i ocena ich właściwości jako materiału elektrody kondensatora elektrochemicznego.

Część przeglądowa pracy jest oparta o 427 cytowanych pozycji literaturowych. W przeważającej części są to prace publikowane w ostatnim dziesięcioleciu w cenionych recenzowanych czasopiśmie, choć w kilku przypadkach odwołuje się Doktorant do prężródół sięgających połowy XIX wieku. Tak duża liczba odnośników literaturowych jest rzadko spotykana w pracach doktorskich. Zdaję sobie sprawę, że przy ogromnej liczbie pojawiających się publikacji i szerokim potraktowaniu zagadnienia, opracowanie spójnego przeglądu literatury nie było sprawą łatwą. Doktorant wywiązał się z tego zadania na ogół dobrze, choć nie uniknął przytaczania wątpliwych poglądów, a niektóre fragmenty mają charakter encyklopedyczny. Nie mam zastrzeżeń co do doboru materiałów źródłowych. Przegląd literatury prezentuje aktualny stan wiedzy i świadczy o dobrym rozeznaniu Doktoranta w obszarze rozprawy. Chciałbym podkreślić bardzo staranną edycję wykazu literatury z podaniem tytułów artykułów.

Wykonane w pracy doktorskiej badania eksperymentalne obejmowały preparatykę materiałów oraz ich charakteryzację metodami fizykochemicznymi i elektrochemicznymi.

Jestem pod wrażeniem ogromu pracy wykonanej przez Doktoranta podczas syntezy materiałów grafenowych i kompozytów. Wykazał się w tym zakresie bardzo dobrą znajomością klasycznych metod, umiejętnością przeprowadzenia złożonych reakcji i dużą inwencją pozwalającą zaplanować i zrealizować nowe warianty procesów. Interesujące jest wykazanie większej efektywności utleniania grafitu metodą Staudenmaiera w porównaniu z najczęściej stosowaną metodą Hummersona. W badaniach redukcji tlenku grafitu podkreślić trzeba zaproponowanie oryginalnych własnych metod, które stały się przedmiotem zgłoszenia patentowego.

Synteza połączeń materiałów grafenowych z innymi substancjami jest przedmiotem intensywnych badań ze względu na szerokie spektrum potencjalnych zastosowań otrzymywanych pochodnych. Doktorant skupił się na syntezie kompozytów z tlenkami antymonu, bizmutu, ołowiu i cyny, które nie wzbudzały dotychczas większego zainteresowania. Dobór metali uzasadnił m.in. nadpotencjałem wydzielania wodoru, co mogłoby mieć znaczenie dla zwiększenia napięcia pracy kondensatora (s. 49-51). Nie bardzo rozumiem to uzasadnienie. W kompozycie metale występują w formie tlenkowej, czy wtedy nadnapięcie też występuje? Argument „nadmapięcia” nie pojawia się przy omawianiu bardziej typowych tlenkowych materiałów elektrodowych (rozdział 2.7.3) ani w dyskusji wyników badań własnych. Pomijając tę uwagę, zakończoną powodzeniem syntezę serii kompozytów materiałów grafenowych z tlenkami antymonu, bizmutu, ołowiu i cyny uważam za najważniejsze oryginalne osiągnięcie w zakresie wykonanych prac preparatywnych.

Dla scharakteryzowania składu i struktury otrzymanych materiałów Doktorant stosował szereg metod analizy instrumentalnej oraz wykonał pomiary elektrochemiczne. Do tej części badań mam dwie uwagi natury ogólnej. Niewystarczający jest opis stosowanej metodyki, co utrudnia ocenę wartości uzyskanych wyników. Zbyt często też interpretacja ogranicza się do jakościowego opisu, choć możliwa jest wyznaczenie parametrów ilościowych. Myślę tu zwłaszcza o badaniach elektrochemicznych i XRD.

Poniżej kilka pytań i komentarzy dotyczących badań elektrochemicznych:

- W pracy zastosowano nietypową metodykę pomiarów galwanostatycznych. Opis wyników wskazuje, że gęstości prądu ładowania dla poszczególnych materiałów były różne, indywidualnie dobrane, od bardzo małych (13 mA/g) do bardziej typowych dla tego typu pomiarów tj. kilkuset mA/g. Z czego to wynikało? Przy bardzo małym prądzie ładowania

znaczącą rolę może odgrywać samorozładowanie kondensatora, uniemożliwiając osiągnięcie założonego napięcia.

- Czy gęstość prądu podczas rozładowania była taka sama jak przy ładowaniu?

- Kształt krzywej galwanostatycznej nie przypomina charakterystyki typowego kondensatora. Bardzo się też różni w zależności od rodzaju kompozytu. Zaskakujące i niespotykane w literaturze są problemy z rozładowaniem kondensatora do 0 V. Jak obliczano pojemność przy tak asymetrycznym kształcie i niedokończonym procesie rozładowania?

- Występowanie plateau na krzywej rozładowania przy różnych wartościach napięcia może być spowodowane bardzo wolno zachodzącymi reakcjami redoks. Na krzywych Nyquista część dyfuzyjna nakład się na półokrąg odpowiadający reakcjom transferu ładunku. Jedną z możliwych przyczyn jest mała powierzchnia kontaktu materiału aktywnego z elektrolitem.

- O jaki opór chodzi w przypadku kompozytów z tlenkiem bizmutu (s. 123) i jak był mierzony. Szkoda, że nie wyznaczono ESR dla kompozytów z krzywych Nyquista.

- Opracowane kompozyty należy traktować jako materiały pseudopojemnościowe. Badania metodą cyklicznej voltamperometrii przeprowadzono przy szybkościach skanowania (20 V/s i 500 V/s), zbyt dużych by oszacować udział reakcji faradajowskich.

- Oprócz rodzaju metalu wpływ na właściwości elektrochemiczne będzie mieć także budowa materiału grafenowego (ilość warstw i stopień redukcji) oraz zawartość, dystrybucja i wielkość cząstek (nanocząstek?) tlenku metalu. Potrzebna jest więc bardziej zaawansowana charakteryzacja kompozytów aby jednoznacznie przesądzać o wyższości któregoś.

Podjęcie próby zastosowania opracowanych kompozytów jako materiału elektrodowego uważam za bardzo cenne. Wyniki badań sugerują aktywność elektrochemiczną poszczególnych osadzonych związków wywołaną reakcjami redoks. Jest to niewątpliwym osiągnięciem Doktoranta, co potwierdzają cztery opublikowane prace (w tym 3 w czasopismach z listy filadelfijskiej). Mam nadzieję, że ta interesująca tematyka będzie kontynuowana, co pozwoli wyjaśnić wiele wątpliwości podniesionych w opinii. Na obecnym etapie badań za zbyt optymistyczne uważam sformułowanie we wniosku 4 o dużym potencjale otrzymanych kompozytów jako materiałów elektrodowych.

Inne uwagi do rozprawy.

W pracy nie znalazłem jasno sprecyzowanego celu. Rozdział 3 (Cel pracy) jest ogólnym przedstawieniem zakresu wykonanych prac.

Opis ścieżek syntezy kompozytów materiał grafenowy – tlenek metalu na s. 77 jest niespójny ze schematem na Rys. 31. W opisie jest mowa o traktowaniu utlenionego grafitu lub zredukowanego chemicznie tlenku grafitu prekursorem metalu. Na schemacie, pierwszym

etapem procesu jest eksfoliacja GO i dopiero GrO jest poddany redukcji do RGrO lub reakcji z odpowiednią solą.

Niejasny jest dla mnie fragment dotyczący redukcji tlenku grafitu w glikolu etylenowym (str. 108 i 109) i Rys. 47. Czy GO był eksfoliowany ultradźwiękami a następnie redukowany, czy też oba procesy zachodziły podczas obróbki hydrotermalnej. W związku z tym RGOEG czy RGrOEG? Widmo XRD tlenku grafitu (GO) na Rys. 47 nie przypomina widm utlenionego grafitu znanych mi z literatury ani zamieszczonych w tej pracy np. na rys. 33 i 42. Ostre piki wskazują, że mamy do czynienia z krystaliczną substancją, ale nie grafitem. Przy zastosowaniu lampy Cu (?) w graficie nie będzie pików przy kątach 2θ 41, 48 i 71°. W konsekwencji komentarz do rysunku (s. 109) uważam za błędny. Szkoda, że nie policzono z pasma przy 24,5° średniej odległości i liczby warstw w produkcie redukcji. Ta uwaga odnosi się także do wielu innych materiałów badanych metodą XRD.

W „Wykazie skrótów związków i substancji” zdefiniowano, choć niezbyt fortunnie, co to jest tlenek grafitu (GO), tlenek grafenu (GrO) i zredukowany tlenek grafenu RGrO. A pojawia się jeszcze zredukowany tlenek grafitu RGO. Wydaje mi się, że w stosowanej terminologii panuje pewien chaos i brak jest konsekwencji.

Podczas lektury pracy zaznaczyłem na marginesie szereg wyrażen niejasnych i niefortunnych, być może niezbyt trafnie oddano sens angielskiego zwrotu. Nie wymieniam ich w recenzji, ale przed publikacją fragmentów pracy warto na to zwrócić uwagę.

Podsumowując, pracę doktorską mgr inż. Mateusza Ciszewskiego uważam za bardzo interesującą, o wysokim stopniu innowacyjności. Praca wnosi do wiedzy w nowej dynamicznie rozwijającej się dziedzinie istotne nowe elementy. Pozostawia też pytania i wątpliwości, które nie znalazły wyjaśnienia. Zauważone niedociągnięcia, choć wpływają na ocenę, nie mogą zmienić zdecydowanie pozytywnej opinii o rozprawie.

Wniosek końcowy

Praca mgr inż. Mateusza Ciszewskiego „*Badania procesu utleniania i interkalacji grafitu wybranymi pierwiastkami i ich związkami*” spełnia w pełni warunki określone dla prac doktorskich przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.