

Prof. dr hab. Barbara Trzebicka

Zabrze, 5 lutego 2024

**RECENZJA****rozprawy doktorskiej mgr. inż. Grzegorza Stando****"Development of high-performance composites based on non-functionalized carbon nanostructures"**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. inż. Grzegorza Stando wykonana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Dawida Janasa, prof. Politechniki Śląskiej. Praca jest napisana w języku angielskim i zawiera streszczenie w języku polskim. Ma formę monografii i klasyczny dla rozpraw doktorskich układ – zawiera wstęp literaturowy, opis eksperymentów oraz dyskusję wyników wraz z ich podsumowaniem. Praca wykorzystuje 297 odnośników literaturowych.

Praca została podzielona na 4 części. Cel i zakres pracy przedstawiony na początku rozprawy formułuje w skrócie zamierzenia badawcze. Rozdział 2 stanowi wstęp literaturowy, gdzie przedstawiono zagadnienia związane z tematami diskutowanymi w pracy doktorskiej i obecny stan wiedzy w tym zakresie. Część trzecia „Metodology” zawiera opis stosowanych materiałów oraz eksperymentalnych procedur otrzymywania makroskopowych obiektów z nanomateriałów grafenowych, zarówno komercyjnych, jak i syntezowanych w laboratorium wykorzystywanych w pracy oraz opis metod wykorzystanych do otrzymywania i charakterystyki materiałów węglowych. Wyniki badań i ich dyskusję umieścił Autor w rozdziale czwartym.

Na końcu pracy doktorant przedstawił swój dorobek naukowy z uwzględnieniem publikacji, projektów i komunikatów.

Materiały grafenowe ze względu na nowe i oczekiwane właściwości są w ostatnim dwudziestoleciu przedmiotem bardzo intensywnych badań w wielu wiodących laboratoriach. Obejmują one zarówno badania podstawowe nanowęgla jak fulereny, nanorurki, nanopłatki grafenowe, grafen jedno- i wielowarstwowy, jego formy zmodyfikowane i zredukowane a także ich wykorzystanie. Z użyciem nanowęgla opracowano szereg nowych materiałów kompozytowych, tj. warstw transportujących nośniki ładunku elektrycznego, sensorów, elementów organicznych ogniw słonecznych, materiałów ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne, powłok antystatycznych i wielu innych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska obejmuje badania różnych form nanomateriałów węglowych, ich termicznej i chemicznej modyfikacji oraz wytwarzania kompozytów z ich udziałem. Badania mają powiązać charakter powierzchni makroskopowych obiektów uzyskiwanych z nanomateriałów węglowych z ich przydatnością w procesach osadzania polimerów, poli(metakrylanu metylu) i polianiliny, oraz miedzi z właściwościami mechanicznymi, elektrycznymi i termicznymi kompozytów. Istotnym zagadnieniem badawczym było znalezienie odpowiedzi, jak zmienia się charakter powierzchni materiałów uzyskanych z nanostruktur grafenowych po usunięciu zanieczyszczeń aromatycznych w wyniku wygrzewania a następnie ustalenie jakie węglowodory osadzają się na takich warstwach i jak zmieniają ich właściwości.

Tematyka pracy doktorskiej wpisuje się więc doskonale w aktualne światowe trendy i wyzwania związane z badaniami materiałów węglowych.

Układ **części literaturowej** pracy pozwala w sposób wyczerpujący zapoznać się z zagadnieniami związanymi z nanomateriałami węglowymi, ich właściwościami i zastosowaniem a także wytwarzaniem z nich obiektów makroskopowych. Omówione zostały metody funkcjonalizacji nanomateriałów węglowych wykorzystywane, aby poprawić ich kompatybilność w celu wytworzenia ich kompozytów z innymi materiałami. W szczególności Autor przedstawił syntetycznie właściwości i wytwarzanie kompozytów polianiliny z nanorurkami węglowymi oraz kompozytów miedzi z nanomateriałami węglowymi. W części literaturowej zawarto ponadto opis zagadnień dotyczących zwilżalności powierzchni z uwzględnieniem sposobów jej wyznaczania oraz modeli teoretycznych służących do jej opisanie. Przedstawiono także przegląd danych dotyczących kątów zwilżania różnych materiałów węglowych i krytyczną ich ocenę w aspekcie chropowatości powierzchni i jej zanieczyszczenia substancjami obecnymi w powietrzu.

Informacje zawarte w tej części stanowią wprowadzenie do części eksperymentalnej i są wykorzystywane w dyskusji wyników. Należy zaznaczyć, że Doktorant korzystał z najnowszych prac publikowanych w uznanych czasopismach anglojęzycznych. Większość cytowań pochodzi z ostatniej dekady, a dobór pozycji literaturowych jest poprawny i zgodny z podjętą tematyką pracy.

W rozdziale **Metodologia** Autor omawia różne procedury badawcze zastosowane do wytworzenia szeregu nanomateriałów węglowych i metody zastosowane do ich scharakteryzowania. Były to materiały zakupione (fuleren C<sub>60</sub>, jednościenne nanorurki węglowe (SWCNT), nanopłatki grafenowe, komercyjne wielościenne nanorurki węglowe (NC-MWCNT), grafit pirolityczny (HOPG)) oraz materiały wytworzone w laboratorium (jednowarstwowy grafen (SLG), jednościenne nanorurki komercyjne utlenione zmodyfikowaną metodą Hummersa (O-SWCNT), wielościenne nanorurki węglowe uzyskiwane metodą CVD i wielościenne nanorurki utlenione lub dopowane azotem (N-MWCNT)).

Makroskopowe obiekty do badań otrzymano z roztworów nanomateriałów w procesie filtracji próżniowej (VFF) lub stosując metodę dyspersyjną (DF), poprzez pokrywanie szkła fulerenem oraz w wyniku syntezy warstwy grafenowej na miedzi. Makroskopowe powierzchnie wygrzewano, aby usunąć zanieczyszczenia a następnie osadzano na nich węglowodory.

Filmy SWCNT i O-SWCNT pokryto warstwą poli(metakrylanu metylu) (rozd.3.7.1). W rozdziale 3.7.2 opisano przygotowanie kompozytów poprzez elektropolimeryzację polianiliny (PANI) na elektrodach z dyspersyjnych filmów nanowęgli. Elektrody do polimeryzacji PANI wykonywano z SWCNT, różnych mieszanin nanopłatek grafenowych i SWCNT oraz O-SWCNT. Dużo miejsca w badaniach zajmują kompozyty nanomateriałów węglowych z miedzią. Ich syntezę opisano w rozdziale 3.7.3. Proces elektroosadzania miedzi prowadzono na powierzchniach filmów dyspersyjnych uzyskanych z różnych rodzajów nanorurek oraz z mieszanin SWCNT z nanopłatkami grafenowymi, z O-MWCNT oraz MWCNT dopowanych azotem.

W rozdziale 3.9 Autor podał metody, które wykorzystywał do charakterystyki materiałów węglowych w formie proszków i makroskopowych obiektów oraz metody badania właściwości otrzymanych w ramach pracy kompozytów.

Czwarta część rozprawy „**Results and Discussion**” obejmuje omówienie własnych prac Autora dotyczących odpowiednio badania charakteru powierzchni warstw makroobiektów węglowych (rozd. 4.1), utleniania SWCNT i charakterystyki warstw uzyskanych z ich dyspersji

(rozd. 4.2) oraz kompozytom wytworzonym przy wykorzystaniu otrzymanych makroobiektów węglowych (rozd. 4.3).

Na wstępie Autor skupił się na określeniu charakteru powierzchni makroskopowych obiektów z nanomateriałów węglowych C60, SWCNT, SLG/Cu i HOPG. Aby określić rodzaj powierzchni tych obiektów wykonał pomiary kąta zwilżania przed i po ich wygrzewaniu. W wyniku procesu wygrzewania kąt zwilżania spadał a charakter powierzchni zmieniał się z hydrofobowego na hydrofilowy. Wygrzewanie nie miało wpływu na kształt widm Ramana materiałów, zaś XPS nie wykazał zmiany składu chemicznego ich powierzchni. Te badania pozwoliły Autorowi wnioskować, że charakter powierzchni grafenowych zależy głównie od osadzonych na nich węglowodorów. Opisany w rozdz. 4.1.2 wpływ różnych węglowodorów, uwzględnienie chropowatości powierzchni oraz obliczenia modelowe pozwoliły w efekcie zaproponować mechanizm zachodzących zmian. Analizy przeprowadzono stosując różne węglowodory tj. benzen (atomy węgla  $sp^2$ ), cykloheksan (atomy węgla  $sp^3$ ) a także pochodne benzenu zawierające różną liczbę grup metylowych lub różniące się liczbą pierścieni aromatycznych. Ich wpływ był różny w zależności od struktury i geometrii materiału węglowego. Doktorant wykazał, że hydrofobowość materiałów 1D, 2D i 3D maleje ze wzrostem liczby pierścieni aromatycznych w molekułach węglowodoru. Zaobserwował także, że zmiana właściwości wygrzanych powierzchni zawierających nanostruktury 0D i 1D na hydrofobowe pod wpływem długiej ekspozycji w powietrzu następuje wolniej niż dla powierzchni zawierających nanostruktury 2D czy 3D.

Na podstawie pomiarów FTIR i XPS powierzchni węglowych w rozdziale 4.1.2.1 Doktorant zaproponował mechanizm ich hydrofobizacji w powietrzu. Wykazał, że na wygrzewanych powierzchniach węglowych zachodzi na początku adsorpcja wody, a następnie woda zastępowana jest przez cząsteczki węglowodorów, co powoduje hydrofobizację. Doktorant uzupełnił swoje badania mierząc i wyznaczając na podstawie obliczeń modelowych energię swobodną powierzchni węglowych.

W rozdziale 4.2 opisano otrzymywanie funkcjonalizowanych przez utlenianie zmodyfikowaną metodą Hummersa jednościennych nanorurek węglowych O-SWCNT oraz dyspersyjnych filmów utworzonych z nich. Materiały te Autor porównywał z odpowiednimi materiałami niefunkcjonalizowanymi. Na podstawie pomiarów widm Ramana ustalono, że większa hydrofilowość makroobiektów z O-SWCNT oraz większe zaburzenia struktury powodowane

są przez wyższą temperaturę, większą ilość czynnika utleniającego i dłuższy czas reakcji. Doktorant zbadał przewodnictwo filmów SWCNT funkcjonalizowanych i niefunkcjonalizowanych. Określił wpływ warunków funkcjonalizacji na przewodnictwo elektryczne, przedstawił charakterystykę termoelektryczną materiałów i zbadał wpływ czasu funkcjonalizacji, temperatury procesu i zawartość czynnika utleniającego na ich zwilżalność.

Znaczna część pracy doktorskiej poświęcona jest opracowaniu i zbadaniu właściwości kompozytów otrzymanych z wykorzystaniem makroobiektów węglowych (rozdz. 4.3). Kompozyty otrzymywano wykorzystując znajomość zjawiska hydrofobizacji powierzchni filmów nanowęglowych. Na różnych filmach węglowych osadzano polimery (PMMA, PANI) lub miedź.

Kompozyty PMMA wytwarzano przez osadzanie polimeru na filmach filtracyjnych z SWCNT i O-SWCNT. Badano masę osadzonego polimeru obserwując jej większy przyrost na wygrzewanych powierzchniach z SWCNT w porównaniu z wyjściowymi filmami. Utlenienie nanorurek, zarówno ze względu na obecność grup funkcyjnych jak i znaczną liczbę defektów strukturalnych, obniżało ich powinowactwo do PMMA ograniczając ich zdolność do adsorpcji polimeru.

Kompozyty PANI i dyspersyjnych filmów SWCNT, jak również mieszaniny utlenionych SWCNT i nanopłatków grafenowych Doktorant otrzymał w wyniku elektropolimeryzacji aniliny. Zbadał wpływ struktury filmów węglowych na przebieg procesu i masę osadzonego polimeru. Ze względu na superhydrofilowy charakter, dużą powierzchnię właściwą oraz wysokie przewodnictwo film SWCNT wykorzystał do określenia wpływu warunków elektropolimeryzacji na tworzenie się różnych typów PANI. Warunki określone dla tworzenia się przewodzącej formy PANI – soli emeraldyny, zastosował w badaniach filmów pozostałych makroobiektów z nanowęgli. Wykazał, że większa zawartość grup funkcyjnych w filmie z O-SWCNT hamuje proces elektropolimeryzacji i obniża przewodnictwo. Dla filmów mieszanych G+SWCNT Doktorant zaobserwował, że stosunek nanowęgli w mieszaninie wynoszący 1:1 zapewnia największy przyrost masy polianiliny. Wyznaczył wartości przewodnictwa elektrycznego materiałów oraz ich parametry mechaniczne. Uzyskane wyniki skłoniły Doktoranta do podjęcia prac nad skonstruowaniem i przetestowaniem dwuwarstwowych kondensatorów z wykorzystaniem filmów z SWCNT, co pozwoliłoby wykazać ich możliwości aplikacyjne.

Ostatni rozdział części „Results and discussion” (rozdz. 4.3.3) Autor poświęcił kompozytom dyspersyjnych filmów SWCNT i MWCNT zarówno handlowych jak i syntezowanych w laboratorium, oraz mieszanin nanorurek jednościennych z nanopłatkami grafenowymi,

nanorurkami utlenianymi i dopowanymi azotem z miedzią, którą osadzano w wyniku pulsacyjnego elektroosadzania z wysokostężonych roztworów laboratoryjnych. Dokładna charakterystyka wyjściowych materiałów węglowych przed i po wygrzewaniu pozwoliła następnie na wyjaśnienie różnic w procesie osadzania miedzi na różnych podłożach węglowych i wskazanie najlepszych. Dobre wyniki uzyskano dla podłoży otrzymanych z czystych nanorurek jednościennych z usuniętym spoiwem oraz dla SWCNT zmieszanych z niewielką ilością utlenionych nanorurek wielościennych. Doktorant pokusił się także o przeprowadzenie badań nad usuwaniem miedzi z rzeczywistych zanieczyszczonych wód z wykorzystaniem wybranych podłoży węglowych. Obiecujące rezultaty uzyskał dla dyspersyjnych filmów nanorurek jednościennych.

W wyniku analizy pracy zwróciłam uwagę na pewne jej elementy, co do których potrzebny byłby komentarz Doktoranta lub uzupełnienie.

W pracy brak informacji dotyczących parametrów wykorzystywanych nanomateriałów komercyjnych, a także materiałów węglowych syntezowanych w laboratorium. Informacje o wymiarach wyjściowych nanocząstek węglowych, powierzchni właściwej, zawartości pierwiastka C, a także wyniki obrazowania oraz badań spektroskopowych tych materiałów mają istotne znaczenie dla właściwości powierzchni filmów oraz właściwości kompozytów wytworzonych z ich udziałem.

Dlaczego do badań XPS nie wykorzystano jako modelowej struktury grafenowej, grafenu jednowarstwowego przeniesionego z powierzchni miedzianej za pomocą PMMA jak w przypadku analizy Ramana? Zamiast tego zaproponowano HOPG (wysokouporządkowany grafit pirolityczny).

W odniesieniu do wygrzanych próbek ekspozycyjnych na dłuższe działanie zanieczyszczeń powietrza przedstawionych w rozdziale 4.1.2.1. i na rys. 27 Doktorant wnioskuje, że powodem znacznie wolniejszej transformacji charakteru materiałów nanowęglowych 0D i 1D niż 2D i 3D z hydrofilowego do hydrofobowego jest występująca w tych pierwszych tendencja do agregacji, co przyczynia się do większej chropowatości powierzchni i większej powierzchni właściwej. Należy zwrócić uwagę, że także warstwowe struktury grafenowe wykazują dużą tendencję do agregacji i tworzenie tzw. re-stacking layered aggregates w związku z oddziaływaniami Van der Waalsa. Czy zatem nie odgrywa tu dużej roli topologia powierzchni filmów, w tym porowatość/kapilarność cechująca zarówno pojedyncze nanostruktury jak i powierzchnie makroobiektów węglowych.

Doktorant opisał jak przebiega proces zmiany charakteru powierzchni makroskopowych filmów uzyskanych z nanowęgla z hydrofobowego na hydrofilowy pod wpływem ogrzewania. Obserwacje te są bardzo istotne dla prac nad materiałami węglowymi, szczególnie w aspekcie ich wykorzystania w kompozytach. Zmiany jakich parametrów wywołane procesem wygrzewania decydują zdaniem Doktoranta o tym, że w wyniku usunięcia aromatycznych zanieczyszczeń aromatyczna powierzchnia węglowa wykazuje silne powinowactwo do wody.

Edycja pracy jest w zasadzie staranna. Z obowiązku recenzenta chciałabym jednak zwrócić uwagę na pewne drobne uchybienia. Niektóre skróty np. PAH, EC czy FWHM nie zostały ujęte w tabeli skrótów. W tabeli 4 zapewne przez nieuwagę nie został ujęty poli(metakrylan metylu) (PMMA), stosowany jako składnik polimerowy kompozytów na bazie filmów nanowęglowych oraz jako czynnik do transferu warstwy grafenowej z miedzi. W tabeli 4 brakuje także etylocelulozy stosowanej jako spoiwo w filmach dyspersyjnych. Znalazłam także niejasno sformułowane zdania np. „The Langmuir isotherm was used to calculate the coverage of the absorbent by monolayer degree” (str. 37). Lekturę pracy ułatwiałyby większy rozmiar wykresów a także częstsze odniesienia w tekście do wcześniej omawianych wykresów i tabel z podaniem ich numerów. Nie wiadomo czemu w spisie treści zabrakło tytułów podrozdziałów 4.1.2.1 i 4.1.2.2, oraz 4.3.3.1 i 4.3.3.2, co pozwoliłoby czytającemu łatwiej cofać się do poszukiwanych treści.

Zawarte w recenzji uwagi w najmniejszym jednak stopniu nie wpływają na wysoką ocenę wyników osiągniętych przez Doktoranta a także na sposób ich ujęcia w pracy.

Należy podkreślić bardzo ambitne plany badawcze Doktoranta i ich szeroki zakres. Swobodnie porusza się on zarówno w zagadnieniach dotyczących otrzymywania i charakterystyki nanowęgla, ich form funkcjonalizowanych i mieszanin jak i ich przetwarzania na kompozyty. Z wielką wprawą posługiwał się on nowymi technikami pomiarowymi do charakterystyki zarówno materiałów wyjściowych jak i kompozytów i poprawnie interpretował uzyskane wyniki. Ustalił bardzo wiele zależności koniecznych do określenia przydatności otrzymanych materiałów w ich ewentualnym wykorzystaniu aplikacyjnym.

Zaowocowało to wynikami, które mogą stanowić podstawę do wykorzystania nanowęgla w otrzymywaniu kompozytów z innymi materiałami niż używane w pracy a także poszerzyć możliwości aplikacyjne nanomateriałów węglowych.

Na uznanie zasługuje także dorobek naukowy Doktoranta obejmujący 13 publikacji w tym 12 w czasopiśmie o obiegu światowym. Doktorant pracował także jako wykonawca w 1 granicie

finansowanym przez NCN i projekcie Lider finansowanym przez NCBR. Kieruje także własnym grantem z MEiN. Aktywnie uczestniczył także w wielu konferencjach.

Biorąc pod uwagę zawartość pracy, prezentację ujętych w niej wyników, ich interpretację i zaplanowaną jasno procedurę badawczą stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Grzegorza Stando pt. "Development of high-performance composites based on non-functionalized carbon nanostructures" spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w świetle ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (art. 13 ust. 1, Dz.U. z 2014 r., poz. 1852 ze zm.). Równocześnie wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie pana mgr. inż. Grzegorza Stando do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz publicznej obrony.

Znaczące wyniki naukowe uzyskane przez doktoranta wskazane w recenzji, doskonały warsztat badawczy oraz zakres prowadzonych prac pozwala mi, wobec spełnienia przez niego w pełni innych wymagań stawianym pracom doktorskim w dyscyplinie nauki chemiczne na Politechnice Śląskiej, wnioskować o wyróżnienie pracy.

 B. Trzebicki