

## Recenzja

pracy doktorskiej mgr Magdaleny Kurcz nt. „Otrzymywanie nowych nanostruktur węglowodnych w warunkach wysokoenergetycznych”

Wśród metod umożliwiających wytwarzanie nanostruktur węglowych o charakterze grafenopochodnym oraz węglowo-krzemowych na uwagę zasługują wykorzystujące układy z wysokoenergetyczną aktywacją reagentów: niskociśnieniowy, niskotemperaturowy indukcyjny reaktor plazmowy o częstotliwości radiowej bądź reaktor wysokociśnieniowy (synteza spaleniowa). Warstwy węglowe oraz węglowo-krzemowe otrzymywane w niskociśnieniowym reaktorze RF nie są jednak zadowalającej jakości, a sam proces osadzania odznacza się dość niską powtarzalnością. Lepsze efekty w otrzymywaniu nanostruktur grafenopochodnych osiągnąć można w przypadku stosowania syntezy spaleniowej. Badania z jej zastosowaniem stanowią zasadniczą część opiniowanej pracy. Zostały one ukierunkowane na określenie wpływu różnych parametrów procesowych na morfologię produktów oraz wydajność syntez. Mgr Magdalena Kurcz analizowała wiele układów, w których zmieniane były parametry podstawowe. Ze względu na obszerny zakres pracy, nie skupiała się na praktycznych zastosowaniach otrzymanych materiałów węglowych. Generalnie przeprowadzone badania skoncentrowane były na otrzymywaniu nanostruktur, szczególnie węglowych w warunkach wysokoenergetycznych. Głównym celem ocenianej pracy było wykazanie istotnych zalet syntezy spaleniowej jako prostej i szybkiej metody otrzymywania struktur grafenopochodnych. Równoczesnej chemicznej i termicznej redukcji zostały poddane grafitopodobne materiały (GO oraz  $CF_x$ ) z użyciem odpowiednio magnezu lub krzemu, co prowadziło do otrzymania jako produktu rGO. Jako alternatywne substraty zostały natomiast zastosowane proste związki chemiczne (CO,  $CO_2$ ) i sole nieorganiczne ( $CaC_2O_4$ ), których redukcja prowadziła do uzyskania węglowego materiału blaszkowego. Badany był wpływ takich parametrów procesu jak: uziarnienie reduktora, atmosfera, stechiometria reagentów, ciśnienie na przebieg syntezy oraz na morfologię otrzymywanych produktów.

Ogólnie można stwierdzić, że podjęte w recenzowanej pracy zagadnienia odznaczają się oryginalnością na tle opublikowanych dotąd w literaturze dokonań. Rozprawa obejmuje 270 stron. Mgr Magdalena Kurcz podzieliła ją na pięć głównych części, są to: *Cele pracy*, *Część teoretyczna*, *Część doświadczalna*, *Podsumowanie*, a pracę kończy *Bibliografia* obejmująca 487 pozycji.

Liczącą 63 strony *Część teoretyczną* mgr Magdalena Kurcz podzieliła na trzy rozdziały. Pierwszy rozdział poświęcony jest nanotechnologii. Kolejno omówione są jej podstawy oraz nanotechnologia wokół nas. W drugim rozdziale omówione są nanomateriały. Przedstawione są tu ich właściwości, otrzymywanie, synteza spaleniowa jako efektywna metoda ich otrzymywania. Dalej omówione są metody charakteryzowania nanomateriałów (mikroskopia elektronowa, analiza rentgenostrukturalna, spektroskopia Ramana oraz inne metody). Ostatni – trzeci rozdział poświęcony jest nanomateriałom węglowym. Omówione są tam krótko fulereny, nanorurki węglowe, nanokapsułki węglowe oraz dokładniej grafen (otrzymywanie, właściwości, zastosowania). W podrozdziale tym zacytowanych zostało blisko sto pięćdziesiąt pozycji literaturowych.

Omawiane w części literaturowej zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana w tej części pracy literatura pozwoliła Autorce przedstawić aktualny stan wiedzy na temat otrzymywania i właściwości nanomateriałów węglowych.

Dalej następuje *Część doświadczalna* złożona z dwóch rozdziałów. Najpierw w krótszym z nich (26 stron) omówione zostało zastosowanie aktywacji plazmowej do otrzymywania nanometrowych warstw węglowych. Kolejno przedstawiony jest układ doświadczalny i procedura, wyniki badań prowadzonych w reaktorze RF – otrzymywanie warstw węglowych i węglowych, a całość kończą wnioski. Drugi z rozdziałów (ponad pięciokrotnie obszerniejszy) poświęcony jest zastosowaniu syntezy spaleniowej do otrzymywania nanomateriałów węglowych. Po zwięźle przedstawionej charakterystyce układu doświadczalnego obszernie i bardzo szczegółowo omówione są wyniki badań wybranych układów. Obejmują one szerokie spektrum: rozpoznawcze badania reakcji PTFE/krzemki, redukcja tlenków węgla (CO, CO<sub>2</sub>) za pomocą magnezu, redukcja związków nieorganicznych zawierających węgiel (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) za pomocą magnezu, redukcja fluorowanego grafitu za pomocą magnezu lub krzemu, redukcja tlenku grafitu/grafenu za pomocą magnezu lub krzemu czy dikrzemku magnezu. Przedmiotem badań była też sonikacja prowadząca do głębszego rozwarstwienia otrzymanych nanostruktur

grafenopochodnych.

Zrealizowany został bardzo bogaty program badawczy. Wyniki badań prezentowane są aż na ponad 125 rysunkach w Części doświadczalnej. Wyników w postaci widm (FTIR, XRD, Ramana), zdjęć SEM czy TEM, krzywych TG jest zresztą znacznie więcej niż formalnie numerowanych rysunków, często na jednym są to zestawy po kilka zdjęć lub widm. Najczęściej wykorzystywanymi metodami badawczymi w przypadku nanometrowych warstw węglowych otrzymywanych w reaktorze plazmowym (rozdz. 4) były rejestrowane widma Ramana i FTIR, natomiast dla nanomateriałów węglowych otrzymywanych z wykorzystaniem syntezy spaleniowej (rozdz. 5) były to XRD, SEM, widma Ramana i w mniejszym zakresie TEM i analizy termiczne. Wyniki badań wykonanych dla produktów syntezy spaleniowej stanowiły ponad 80% wszystkich wyników z Części doświadczalnej. Należy też wspomnieć o bardzo dużej liczbie tabel towarzyszących rysunkom. Ogólnie można stwierdzić, że przeprowadzone syntezy i badania otrzymanych materiałów wymagały zrealizowania nie tylko obszernego ale i dobrze zaplanowanego programu badawczego.

Wyniki uzyskane z badań z udziałem syntezy spaleniowej są podsumowane i przedyskutowane w punkcie 5.4. Wnioski. Całość opiniowanej rozprawy kończy rozdział 6. **Podsumowanie.** Zawartych jest w nim kilka istotnych wniosków. Przeprowadzone badania z wykorzystaniem niskotemperaturowego, niskociśnieniowego reaktora indukcyjnego o częstotliwości radiowej wykazały, że utrudnienia wynikające z niestabilności generacji plazmy i niezadawalającej powtarzalności eksperymentalnej praktycznie uniemożliwiają badania parametryczne, a więc w efekcie praktyczne wykorzystanie metody. Zostało natomiast wykazane, że synteza spaleniowa jest nowatorską i efektywną metodą otrzymywania nanostruktur węglopochodnych, a odpowiedni dobór substratów pozwala na otrzymanie materiału grafenopochodnego. Metoda ta umożliwia przekształcanie stosunkowo prostych, odpadowych, a nawet szkodliwych związków ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) w interesujące nanostruktury węglowe. Wykazana została elastyczność doboru reagentów i zbliżony charakter syntez – pomimo znacznej różnorodności utleniaczy uzyskiwany był nanomateriał węglowy o charakterze grafenowym. W przypadku stosowania Si powstawał też nanostrukturalny SiC.

Wykazane zostały istotne zalety syntezy spaleniowej w kontekście wytwarzania materiałów dla inżynierii materiałowej: prostota układu, łatwość jego obsługi, niska awaryjność, wysoka wydajność, duża różnorodność potencjalnych produktów oraz reagentów.

Przeprowadzone badania wykazały również możliwość otrzymania materiału heterogenicznego w jednej syntezie. Użycie Si jako reduktora i węglowego utleniacza prowadziło do uzyskania materiału grafenopochodnego jak i nanowłókien węgla krzemu. Ich proporcją można sterować poprzez zmianę parametrów syntezy. Bardzo wartościowe i perspektywiczne są przeprowadzone w pracy parametryczne badania rozpoznawcze ośmiu układów redoks: Mg/CO, Mg/CO<sub>2</sub>, Mg/CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mg/GO (Chiny), Mg/GO (ITME), Si/GO (ITME), Mg/CF<sub>1,06</sub>, Si/CF<sub>1,06</sub>, a także układu krzemki/PTFE. Próby rozpoznawcze w kierunku praktycznych zastosowań wytworzonych struktur węglowych okazały się bardzo zachęcające.


Lektura pracy nasuwa kilka uwag.

Na początku rozprawy przydałby się wstęp lub wprowadzenie ujmujące podjętą w pracy tematykę w szerszym kontekście. Częściowo rolę tę spełniają umieszczone tam *Streszczenie* oraz *Cele pracy*. Druga sprawa to sposób cytowania literatury. Podawanie dwóch autorów bądź jednego i in. utrudnia czytelnikowi zorientowanie się co do danej publikacji. Często znany autor ma nazwisko podane na końcu, a na początku są osoby mało znane. Przy jednoczesnym braku tytułu artykułu (usprawiedliwionym, bo inaczej objętość pracy by ogromnie wzrosła) szybka identyfikacja cytowanych prac jest trudna. W podpisach pod rys. 5.60, 5.69, 5.70, 5.78, 5.86 brakuje informacji, że są to zdjęcia SEM.

Powyższe uwagi nie wpływają na całkowicie pozytywną ocenę całości rozprawy.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska całkowicie spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). Autorka jasno określiła zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacząco poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie preparatyki nanostruktur, szczególnie węglowych w warunkach wysokoenergetycznych. Na podkreślenie zasługuje zrealizowanie dobrze zaplanowanego obszernego programu badawczego. Zwracam się więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr Magdaleny Kurcz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uważam, że ze względu na istotne elementy nowości naukowej, pomyślnie zrealizowany bardzo obszerny program badawczy, przejrzysty sposób opracowania dużej liczby uzyskanych wyników oraz duże ich znaczenie praktyczne praca zasługuje na wyróżnienie. Na podkreślenie zasługuje bogaty dorobek publikacyjny Autorki, trzynaście artykułów, w tym jeden o wysokiej wartości IF: Composites Science and Technology (IF = 4,5; 50 punktów na liście A MNiSW). W wielu z nich mgr Magdalena Kurcz występuje na pierwszym miejscu wśród współautorów, a dwukrotnie jest jedynym autorem. Do istotnych osiągnięć należy zaliczyć współautorstwo w dwóch monografiach oraz w rozdziale monografii (wyd. Springer). Miała także 10 konferencyjnych wystąpień ustnych (w tym cztery zagraniczne) oraz 11 prezentacji posterowych (z czego 5 na konferencjach zagranicznych). Uczestniczyła w 4 grantach jako wykonawca oraz w dwóch w ramach Działalności Statutowej Młodych. Jest to duży pod względem ilościowym i wartościowy pod względem merytorycznym dorobek.



*Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski*