

Gdańsk, 05.09.2024 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne
Magistra Tomasza Chudziaka zatytułowanej: *"Nowa generacja czujników bazujących
na sfunkcjonalizowanych materiałach grafenowych"*

Tematyka przedstawionej mi do recenzji pracy dotyczy obszaru rozwijania nowych materiałów grafenowych i ich potencjalnych zastosowań w różnych dziedzinach nauki i technologii. Materiały dwuwymiarowe (2D), takie jak grafen, ze względu na swoje unikalne właściwości są idealnymi komponentami do zastosowań w różnych dziedzinach, w tym w magazynowaniu energii, urządzeniach optycznych i czujnikach. Grafen, to materiał o wyjątkowych właściwościach mechanicznych i elektrycznych, takich jak wysoka powierzchnia właściwa, wytrzymałość na rozciąganie i wysoka przewodność elektryczna. Mimo tych zalet, grafen ma pewne ograniczenia, takie jak brak przerwy energetycznej i słaba rozpuszczalność w wodzie, co ogranicza jego zastosowanie w niektórych dziedzinach. Magister Tomasz Chudziak w swoich badaniach podjął się próby przezwyciężenia tych ograniczeń, proponując syntezę pochodnych grafenu, takich jak tlenek grafenu (GO), zredukowany tlenek grafenu (rGO) oraz zmodyfikowany GO wskazując ich użyteczność, zwłaszcza w technologii czujników.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Tomasza Chudziaka została wykonana w Centrum Zaawansowanych Technologii na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem Prof. wiz. dr. hab. Artura Ciesielskiego oraz dr. Dawida Pakulskiego (promotora pomocniczego), specjalistów w dziedzinie chemii grafenu, tworzących nowe materiały funkcjonalne wykorzystując zmodyfikowany grafen i jego tlenek.

Rozprawa została przygotowana w postaci monografii w języku angielskim i zawiera wszystkie elementy wymagane odpowiednimi przepisami w momencie wszczęcia przewodu, w tym streszczenia w językach polskim i angielskim umieszczone na początku rozprawy. Doktorant umieścił na końcu pracy także pomocny wykaz skrótów i symboli, co ułatwia lekturę tekstu. Rozprawa została napisana na 145 stronach. Całość poparta jest imponującą ilością 466 odnośników literaturowych dotyczących badanej tematyki. Pod koniec pracy doktorskiej Mgr Chudziak umieścił spis swojego dorobku naukowego



(6 publikacji w tym w jedna, gdzie Doktorant jest pierwszym autorem), informacje o przebytych stażach krótkoterminowych (Uniwersytet w Strasburgu, Francja) i zdobytych grantach. Zarówno całkowity dorobek naukowy jak i dane bibliometryczne Doktoranta oceniam bardzo pozytywnie.

Uwaga: Biorąc pod uwagę zaprezentowaną przez Doktoranta formę pracy doktorskiej (monografia) w opinii recenzenta brakuje jasno określonego celu pracy. Wprawdzie cele szczegółowe są umieszczone fragmentarycznie (tzn. przedstawiane przez Doktoranta po kolei w trakcie relacjonowania publikacji w których jest współautorem) jednak ponieważ dysertacja nie ma formy tzw. „spinki” tylko jest monografią, to cel całościowy powinien być umieszczony w oddzielnym rozdziale. Czy Doktorant mogłaby wyszczególnić w trakcie prezentacji, raz jeszcze zadania, które osobiście zrealizował, a które realizowane były we współpracy czy z pomocą osób trzecich?

Ocena wartości merytorycznej pracy

Rozdział 1 pracy doktorskiej zatytułowany "*Wstęp*" stanowi kompleksowe wprowadzenie do dziedziny nanotechnologii, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów dwuwymiarowych (2D), w tym grafenu i jego pochodnych. Na początku rozdziału omówiono znaczenie nanotechnologii jako jednej z najbardziej perspektywicznych dziedzin nauki, zdolnej otworzyć nowe możliwości dla badaczy na całym świecie oraz bezpośrednio wpływać na poprawę jakości życia. Rozdział przedstawia charakterystykę materiałów dwuwymiarowych, podkreślając ich unikalne właściwości, takie jak wysoki stosunek powierzchni do objętości, ultra-wysoka czułość powierzchniowa oraz wyjątkowe właściwości elektryczne i mechaniczne. W podrozdziałach rozdziału 1. Mgr T. Chudziak szczegółowo omawia grafen oraz jego pochodne, takie jak tlenek grafenu (GO) i zredukowany tlenek grafenu (rGO). Przedstawia historię badań nad grafenem, od jego wczesnego odkrycia do uznania go za przełomowy materiał w nowoczesnej nauce. Omawia również różne metody produkcji i modyfikacji grafenu oraz jego pochodnych, w tym techniki redukcji chemicznej i termicznej, oraz ich wpływ na właściwości uzyskiwanych materiałów. Całość rozdziału stanowi solidną podstawę teoretyczną dla dalszych badań nad zastosowaniami materiałów grafenowych w technologii sensorów, które są szczegółowo omawiane w kolejnych rozdziałach pracy.

Rozdział 2. pracy doktorskiej został zatytułowany "*Metody charakteryzacji*". W rozdziale tym Autor przedstawia szczegółowo różnorodne metody badawcze, które umożliwiają zrozumienie morfologii,

struktury, właściwości chemicznych i fizycznych badanych materiałów, t.j.: mikroskopia skaningowa (SEM) do analizy morfologii, spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS) oraz spektroskopia Ramana do badania struktury chemicznej i krystalicznej. Autor opisuje również dyfrakcję rentgenowską (XRD) i spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), które pozwalają na dokładne określenie struktury oraz charakterystykę chemiczną materiałów. W rozdziale omówiono również techniki przygotowania próbek oraz instrumentalne metody stosowane w badaniach eksperymentalnych. Cały rozdział w opinii recenzenta stanowi solidną podstawę teoretyczną i praktyczną dla dalszych badań, umożliwiając dokładną ocenę właściwości uzyskiwanych materiałów oraz zrozumienie, jak różne metody obróbki wpływają na strukturę i właściwości grafenu oraz jego pochodnych. Dzięki temu rozdziałowi czytelnik zyskuje wgląd w zaawansowane metody badawcze wykorzystywane w pracy nad nową generacją czujników bazujących na materiałach grafenowych.

Kolejny rozdział pracy doktorskiej (Rozdział 3) zatytułowany "*Redukcja chemiczna tlenku grafenu*" koncentruje się na metodach chemicznej redukcji tlenku grafenu (GO) w celu otrzymania zredukowanego tlenku grafenu (rGO). W rozdziale tym Autor szczegółowo opisuje różne metody redukcji chemicznej, takich jak redukcja przy użyciu hydrazyny, kwasu askorbinowego oraz innych reduktorów chemicznych. Autor analizuje efektywność każdej z tych metod, zwracając uwagę na wpływ wybranego środka redukującego na końcowe właściwości uzyskanego rGO, takie jak przewodność elektryczna i stabilność strukturalna. W końcowej części rozdziału Autor prezentuje wyniki badań dotyczących charakterystyki otrzymanego rGO, w tym jego skład chemiczny, morfologię oraz właściwości przewodzące.

W rozdziale 4. pracy doktorskiej zatytułowanym "*Redukcja termiczna tlenku grafenu*" Autor szczegółowo omawia procesy redukcji termicznej, które polegają na podgrzewaniu tlenku grafenu w określonych warunkach atmosferycznych w celu usunięcia grup tlenowych i przywrócenia hybrydyzacji sp^2 węgla, zbliżonej do tej w grafenie. Podrozdziały tego rozdziału obejmują opis różnych technik termicznej redukcji, takich jak redukcja w atmosferze gazów obojętnych (np. azotu lub argonu) oraz w próżni. Autor szczególną uwagę zwraca na optymalizację warunków redukcji, aby uzyskać materiał o wysokiej czystości i jednorodności. W ostatniej części rozdziału Doktorant przedstawia wyniki analiz strukturalnych i funkcjonalnych zredukowanego tlenku grafenu, uzyskanego różnymi metodami termicznymi. Wyniki te pokazują, jak zmienne parametry redukcji wpływają na końcowe właściwości materiału, co ma kluczowe znaczenie dla jego dalszego wykorzystania w zastosowaniach, takich jak czujniki czy magazynowanie

energii. Rozdział 4. podkreśla znaczenie precyzyjnego doboru warunków redukcji termicznej w celu maksymalizacji jakości i funkcjonalności rGO.

Rozdział 5. pracy doktorskiej zatytułowany *"Hybryda bazująca na grafenie jako aktywny materiał do czujników odkształceń i ciśnienia"* koncentruje się na opracowaniu i charakterystyce materiałów hybrydowych z grafenem, które mogą być stosowane jako aktywne elementy w czujnikach odkształceń i ciśnienia. Mgr Chudziak przedstawia różne podejścia do funkcjonalizacji grafenu i jego połączenia z nanocząstkami metali, polimerami oraz innymi materiałami, co ma na celu poprawę właściwości użytkowych czujników. W szczególności omawia techniki tworzenia warstw aktywnych oraz metody ich nanoszenia, takie jak metoda tzw. warstwa-po-warstwie (LbL), które umożliwiają precyzyjne kontrolowanie grubości i jednorodności powstałych filmów. W dalszej części rozdziału Autor przedstawia wyniki badań dotyczących zastosowania opracowanych hybryd grafenowych w konkretnych aplikacjach czujnikowych, takich jak sensory odkształceń i ciśnienia. Analizowane są parametry pracy tych czujników, w tym ich czułość, zakres pomiarowy oraz stabilność długoterminowa. Wyniki pokazują, że hybrydy grafenowe mogą znacząco poprawić wydajność sensorów w porównaniu do tradycyjnych materiałów, otwierając tym samym nowe możliwości w dziedzinie inteligentnych materiałów i urządzeń monitorujących. Rozdział ten podkreśla potencjał grafenu jako kluczowego komponentu w przyszłościowych rozwiązaniach sensorowych.

Rozdział 6 pracy doktorskiej zatytułowany *"Hybryda bazująca na grafenie jako aktywny materiał do czujników wilgotności"* skupia się na zastosowaniu materiałów hybrydowych z grafenem w kontekście czujników wilgotności. Rozdział swoim układem przypomina rozdział poprzedni. Autor opisuje różne podejścia do modyfikacji grafenu, takie jak funkcjonalizacja chemiczna i integracja z polimerami, które w tym przypadku mają na celu zwiększenie jego reaktywności na zmiany wilgotności. W szczególności omawia, jak te modyfikacje wpływają na przewodność elektryczną materiału w obecności wilgoci, co jest kluczowym parametrem dla efektywności pracy czujnika. W końcowej części rozdziału Mgr Chudziak przedstawia wyniki testów praktycznych zaproponowanych czujników wilgotności opartych na opracowanych hybrydach grafenowych. Analizuje kluczowe parametry, takie jak czułość, czas reakcji, stabilność i zakres działania czujników. Przedstawione wyniki pokazują, że hybrydy grafenowe mają duży potencjał do zastosowania w precyzyjnych czujnikach wilgotności, które mogą znaleźć zastosowanie w różnych branżach, od przemysłu po urządzenia konsumenckie.

W końcowym rozdziale nr 7 pracy doktorskiej, zatytułowanym "*Wnioski ogólne i perspektywy*," Mgr Chudziak podsumowuje całą swoją pracę dotyczącą badań nad grafenem i jego pochodnymi, szczególnie w kontekście ich zastosowania w nowoczesnych czujnikach. Autor omawia, jak opracowane przez niego materiały hybrydowe, bazujące na grafenie, wykazały znaczną poprawę właściwości sensorów, takich jak czułość, stabilność i zakres działania, w porównaniu do tradycyjnych materiałów. Mgr Chudziak porusza również kwestie związane z potencjalnymi ograniczeniami i wyzwaniem, które mogą się pojawić przy dalszym wdrażaniu technologii bazujących na grafenie. W szczególności omawia, jakie aspekty wymagają dalszej optymalizacji, aby jeszcze bardziej zwiększyć efektywność i komercyjną opłacalność tych rozwiązań. Rozdział ten wg recenzenta stanowi kompleksowe podsumowanie pracy, jednocześnie sugerując duży potencjał ewentualnych przyszłych badań i innowacji w dziedzinie materiałów dwuwymiarowych.

Po zapoznaniu się z lekturą pracy nasunęły mi się następujące pytania, do których poproszę o komentarz Doktoranta w trakcie publicznej obrony.

- 1) Redukcja chemiczna jest obecnie najpowszechniejszą i najskuteczniejszą metodą redukcji GO przy użyciu szeregu środków redukujących, w tym hydrazyny, borowodorku sodu (NaBH_4), jodowodoru lub kwasu l-askorbinowego. Jednak cena chemikaliów oraz duże ilości wytwarzanych odpadów chemicznych sprawiają, że metoda ta jest niepożądana z punktu widzenia przemysłu. A jak zaprojektowane przez Pana syntezy oraz uzyskane materiały wpisują się w standardy tzw. „*green chemistry*”? Czy synteza tych związków wiąże się z dużym obciążeniem dla środowiska? Czy zaproponowane przez Doktoranta zredukowane chemicznie tlenki grafenu są toksyczne dla zdrowia ludzi i czy mogą ulegać degradacji w środowisku?
- 2) Wiadomym jest, że obecność różnych utlenionych grup funkcyjnych, tzw. OFG (np. hydroksylowa i karbonylowa) w płaszczyźnie podstawowej i na krawędziach, zapewnia GO unikalny zestaw właściwości mechanicznych i optycznych, a także dobrą stabilność koloidalną w wielu rozpuszczalnikach, szczególnie w wodzie. Czy w przypadku redukcji termicznej tlenku grafenu utrata OFG nie jest zbyt szkodliwa dla parametrów elektrochemicznych powstałych układów?
- 3) Czy w przypadku otrzymanych materiałów hybrydowych proponowanych jako czujniki wilgotności przeanalizowano ich prawidłowe działanie w różnych wartościach pH środowiska?



Uniwersytet
Gdański



Podsumowanie

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską cechuje niezwykle obszerny zakres zrealizowanych prac badawczych. Z pewnością wymagało to od Doktoranta dużego przygotowania merytorycznego, a także umiejętności w planowaniu i samodzielnym prowadzeniu pracy naukowej. Uzyskane wyniki zawierają elementy nowości naukowej poszerzające naszą wiedzę z zakresu chemii materiałowej i jednocześnie wskazują na potencjał innowacyjny badanych związków grafenu. Podsumowując, moja opinia o rozprawie jest zdecydowanie pozytywna. Przedłożona mi do oceny praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu i spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). W związku z tym, wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr. Tomasza Chudziaka do dalszych etapów postępowania o nadanie mu stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia.

KIEROWNIK
Pracownia Biologicznej Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

Joanna Makowska
dr hab. Joanna Makowska, prof. UG
Joanna Makowska