

Gliwice, dn. 02.02.2021 r.

Dr hab. inż. Mirosława Pawlyta, prof. PŚ.
Laboratorium Badania Materiałów
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice
E-mail: mirosława.pawlyta@polsl.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Pawła Wróbla „Badania syntezy i właściwości tlenku grafenu”.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska, której promotorem jest dr hab. inż. Alicja Bachmatiuk, została przygotowana w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu.

Rozprawa składa się ośmiu rozdziałów oraz podsumowania w języku angielskim, wykazu skrótów, obszernego wykazu literatury (233 pozycje), spisu rysunków i tabel oraz prezentacji dorobku naukowego Doktoranta (publikacji, udziału w projektach). Całość rozprawy zawarta jest na 154 stronach maszynopisu.

1. Tematyka rozprawy doktorskiej

Temat rozprawy, zgodnie z jej tytułem, stanowią badania syntezy i właściwości tlenku grafenu. Z tlenkiem grafenu, podobnie jak z grafenem, związane są ogromne nadzieje naukowców na całym świecie. Niezwykłe cechy obu materiałów są obiektem tysięcy publikacji i patentów, w coraz większym stopniu znajdują również zastosowania komercyjne. Jest to zagadnienie atrakcyjne naukowo i niewątpliwie aktualne. Powszechne zastosowania komercyjne grafenu i tlenku grafenu są jednak w dalszym ciągu ograniczone przez brak wystarczającej kontroli ich syntezy, co uzasadnia wybór wskazanej tematyki badawczej. Badania przedstawione przez Doktoranta są skupione na zastosowaniu wytworzonych i zmodyfikowanych chemicznie materiałów węglowych w sensorach gazu. Znaczenie czujników gazów będzie systematycznie wzrastać i uzyskane wyniki mają spore szanse znaleźć praktyczne zastosowanie, dlatego jego wybór należy uznać za trafny i zasługujący na podkreślenie w tytule rozprawy.

2. Zakres rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska zawiera trzy główne części. Pierwsza z nich (Rozdziały od 1 do 5) to część literaturowa. Doktorant kolejno przedstawił zagadnienia dotyczące ogólnie materiałów

węglowych, metod otrzymywania tlenku grafenu, jego struktury, reaktywności, właściwości i zastosowania. Przedstawiony opis jest szczegółowy i poparty odnośnikami do prawie 200 publikacji naukowych, ale pomimo to nie w pełni przekonujący. Podstawową funkcją tej części rozprawy powinno być wskazanie i uzasadnienie celu pracy. Udokumentowanie dotychczasowego stanu wiedzy i podkreślenie zagadnień, które nie zostały dotychczas rozwiązane. Celem pracy (ostatni akapit wstępu) było otrzymanie tlenku grafenu z różnych źródeł (prekursorów) węglowych, poddanie go chemicznej modyfikacji na drodze redukcji i funkcjonalizacji oraz sprawdzenie wpływu modyfikacji źródła węgla na właściwości otrzymanych materiałów i ich potencjalne zastosowanie do warstw aktywnych w chemorezystywnych sensorach gazów. Można zauważyć, że spora część informacji zawartych w części literaturowej nie ma z tak sformułowanym celem bezpośredniego związku, a jednocześnie brakuje w niej kluczowych informacji, takich jak wytłumaczenie dlaczego wybrano do testowania materiały na bazie grafenu i nanorurek, jakie są oczekiwane różnice struktury i właściwości tych materiałów oraz potencjalnych zalet tlenku grafenu w porównaniu do grafenu i zredukowanego tlenku grafenu.

Drugą część (Rozdział 6) stanowi część eksperymentalna. Doktorant przedstawił metodykę otrzymania tlenku grafenu z grafitu oraz nanorurek węglowych, ich redukcji oraz funkcjonalizacji. Przedstawił również sposób przygotowania sensorów gazu oraz metodykę pomiarów. Informacje zostały przedstawione precyzyjnie, umożliwiając ewentualne powtórzenie eksperymentów. W dalszej części zaprezentowano techniki pomiarowe wykorzystane w pracy: skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, spektroskopię Ramana, spektroskopię w podczerwieni, rentgenowską spektroskopię fotoelektronów XPS i spektroskopię strat energii elektronów EELS. Dobór technik badawczych w pracy doktorskiej jest trudnym zadaniem. Ze względu na ograniczenia czasowe możliwe są dwa podejścia: zastosowanie kilku uzupełniających się technik lub skupienie się na jednej technice i wykorzystanie w pełni jej potencjału do scharakteryzowania badanych materiałów. Doktorant zastosował sześć zaawansowanych technik badawczych, których poznanie musiało być dla niego bardzo wartościowym doświadczeniem naukowym. Jednocześnie ich poprawne opisanie, przy zachowaniu ograniczeń wynikających z oczekiwanej objętości rozprawy doktorskiej, z założenia było praktycznie niemożliwe. Rezultatem jest opis podstaw fizycznych wybranych technik (co ewentualnie mogłoby się znaleźć w części literaturowej) oraz brak podstawowych informacji (modelu i parametrów pracy wykorzystanej aparatury) dla innych.

Ostatnia część (Rozdział 7 i 8) przedstawia omówienie wyników badań. Doktorant przedstawił charakterystykę materiałów wyjściowych (grafitu, nanorurek węglowych) oraz otrzymanych na ich bazie (tlenku grafenu, zredukowanego tlenku grafenu i sfunkcjonalizowanego tlenku grafenu). Podstawowe zastrzeżenie dotyczące tej części pracy dotyczy niektórych zbyt optymistycznych wniosków w postaci stwierdzeń typu „zaobserwowano znaczne rozwarstwienie materiału”, „potwierdzają otwarcie nanorurek”, „zaobserwowano znaczną zmianę w kształcie”, „zaobserwowano redukcję intensywności”. Zajmując się badaniami materiałów węglowych należy być świadomym trudności związanych z ich charakteryzacją, w szczególności obrazowania TEM (słaby kontrast, wrażliwość na działanie wiązki elektronowej, silnie zdefektowana, trójwymiarowa struktura). Interpretacja części wyników (spektroskopia Ramana, EELS) jest dość ogólna, co jest ewidentnie efektem zbyt szerokiego planu badań. Z drugiej strony pogłębiona analiza tych wyników badań prawdopodobnie nie wniosłaby do rozwiązywanego problemu dodatkowych, wartościowych informacji. Dla równowagi chcę podkreślić, że badania właściwości elektrycznych i detekcyjnych zostały zaprezentowane bardzo systematycznie i przekonująco.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Pan mgr inż. Paweł Wróbel wybrał ciekawą i aktualną tematykę badań, opisał wszystkie etapy jej realizacji i objaśnił uzyskane wyniki. Zdaniem recenzentki wyniki badań oraz końcowe wnioski rozprawy zostały przedstawione prawidłowo. Nowatorstwo i oryginalność rozwiązania przedstawionego w rozprawie wynika z zastąpienia grafenu przez tlenek grafenu.

Wśród osiągnięć rozprawy doktorskiej chciałabym podkreślić:

- samodzielną syntezę materiału do badań, w tym udoskonalenie metodyki otwierania nanorurek węglowych,
- zastosowanie zaawansowanych technik charakteryzowania wytworzonych nanostrukturalnych materiałów węglowych oraz ich poprawną interpretację,
- potwierdzenie wytworzenia materiału węglowego, zróżnicowanego pod względem stopnia uporządkowania struktury krystalicznej i elektronowej,
- przeprowadzenie systematycznych badań właściwości elektrycznych i detekcyjnych otrzymanych materiałów.

Przygotowanie rozprawy doktorskiej wymagało od Doktoranta długotrwałego i aktywnego zaangażowania w realizację badań dotyczących syntezy i wybranych właściwości tlenku grafenu na bazie grafitu i nanorurek węglowych. Realizacja tego zadania wymagała wykorzystania zestawu komplementarnych, zaawansowanych metod badawczych oraz wytworzenia eksperymentalnych układów sensorowych oraz przeprowadzenia szerokiego zakresu pomiarów właściwości detekcyjnych. Znajomość i prawidłowe wykorzystanie technik badawczych oraz umiejętność zorganizowania i przeprowadzenia badań eksperymentalnych, a następnie poprawnego zinterpretowania wyników potwierdza, że Doktorant posiada umiejętności zarówno samodzielnego formułowania problemów naukowych, jak i ich rozwiązywania.

4. Uwagi krytyczne

Układ pracy jest klasyczny i zawiera wszystkie niezbędne elementy rozprawy doktorskiej. Wyjątkiem jest brak wyraźnie wydzielonego celu pracy, a w konsekwencji określenia jej najważniejszego rezultatu. Spis treści jest rozbudowany i przez to nieczytelny. Nie zawiera podsumowania w języku polskim (odpowiednika podsumowania w języku angielskim, znajdującego się na początku pracy). Rozdział oznaczony jako podsumowanie to przedstawienie w punktach wniosków wynikających z pracy, natomiast brak oceny w jakim zakresie cel pracy został zrealizowany oraz wskazania perspektyw na przyszłość. Duża liczba wniosków (23) nie jest sama w sobie wadą, lecz w przypadku recenzowanej pracy zdecydowanie nie ułatwia wychwycenia najistotniejszych osiągnięć doktoratu.

Uwagi krytyczne dotyczą przede wszystkim interpretacji wyników badań właściwości detekcyjnych. Pomiary zostały przeprowadzone bardzo starannie, imponujący jest również ich zakres. W pracy porównano między sobą sensory, w których jako element aktywny wykorzystano dwa materiały węglowe (na bazie grafitu i na bazie nanorurek węglowych), w

postaci tlenku grafenu, zredukowanego tlenku grafenu oraz po funkcjonalizacji. Pomiary wykonano dla par etanolu, dwutlenku węgla i dwutlenku azotu. Porównanie zdolności detekcyjnej, zmian odpowiedzi, czasu odpowiedzi i powrotu trzech typów sensorów (tlenek, zredukowany tlenek i po funkcjonalizacji) może jedynie zweryfikować potencjalną użyteczność proponowanych sensorów, jednak nie wystarczy do wyjaśnienia mechanizmu zmian ich właściwości. Potencjalnie użyteczna może być natomiast ocena parametrów wytworzonych sensorów. Byłoby to możliwe w przypadku wykonania pomiaru z użyciem referencyjnego sensora komercyjnego. Dobrym rozwiązaniem byłoby również dyskusja uzyskanych wyników w odniesieniu do danych literaturowych. Dla czytelników ciekawe byłoby porównanie z wynikami innych naukowców, uzyskanych dla grafenu lub zredukowanego tlenku grafenu. Pomimo licznych doniesień literaturowych wskazanych w części opisowej (rozdział 5), w omówieniu wyników badań brak informacji i porównania do ich rezultatów. Pomimo tych uwag pragnę wyraźnie podkreślić, że poziom uzyskanych samodzielnie przez Doktoranta wyników jest wysoki i nie ustępuje rezultatom uzyskiwanym przez zespoły badawcze, posiadające wieloletnie doświadczenie, w innych ośrodkach naukowych w kraju.

Z przykrością stwierdzam, że praca zawiera liczne błędy edytorskie, które niepotrzebnie obniżają jej końcową wartość. Zaletą przedstawionego opracowania są natomiast zestawienia tabelaryczne - o ile opisy zawierają błędy i są męczące w lekturze, to tabele są wykonane bardzo precyzyjnie i zdecydowanie porządkują przedstawiany materiał.

W przedstawionej pracy można wskazać zagadnienia, które mogłyby być poszerzone lub doprecyzowane. Osiągnięciem Doktoranta jest niewątpliwie samodzielne wytworzenie atrakcyjnego materiału do badań – tlenku grafenu na bazie dwóch prekursorów węglowych. W ramach dyskusji w czasie obrony prosiłabym, aby Doktorant omówił/ocenił jednorodność wytworzonych przez siebie materiałów. Proszę również, aby określił jakość wytworzonych przez siebie nanowstążek grafenowych. Pytania wynikają przede wszystkim z braku obrazów mikroskopowych otrzymanych z wykorzystaniem mniejszego powiększenia.

Załączone zdjęcia pokazują, że Doktorant prawdopodobnie samodzielnie zbudował stanowisko do pomiaru detekcji. Jeśli przypuszczenie recenzentki jest słuszne, to stanowi to znaczną wartość pracy, która zasługuje na ujawnienie. Proszę Doktoranta o informacje, które pomiary wykonał samodzielnie oraz jaki był Jego udział w pozostałych badaniach. Proszę również o informację jak zostały przygotowane elektrody (samodzielnie czy wykorzystano produkt komercyjny).

Nie zgadzam się ze stwierdzeniem, że sadza nie jest nanomateriałem węglowym (str. 47) i nie rozumiem na czym polega oczywista różnica w rozmiarach sadzy i nanomateriałów węglowych? Jak Doktorant uzasadnia stwierdzenie, że nanomateriały mają mniejszą tendencję do aglomeracji niż makronapełniacze?

Powyższe uwagi nie umniejszają pozytywnej oceny pracy, zwłaszcza że część z nich ma charakter polemiczny. Niedociągnięcia w pełni są rekompensowane przez ambitną tematykę, wymagającą stosowania zaawansowanych i nowoczesnych technik badawczych oraz szeroki zakres prowadzonych badań. Część wyników przedstawionych w rozprawie była już przedmiotem krytycznej oceny recenzentów, czego potwierdzeniem jest publikacja, której Doktorant jest głównym autorem:

Wrobel, P. S., Wlodarski, M. D., Jedrzejewska, A., Placek, K. M., Szukiewicz, R., Kotowicz, S., Tokarska k., Quang Huy Ta, Mendes R.G., Liu Z., Trzebicka B., Rummeli M., & Bachmatiuk, A. (2018). A comparative study on simple and practical chemical gas sensors from chemically modified graphene films. *Materials Research Express*, 6(1), 015607.

Konkluzja końcowa

Uważam, że recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr inż. Pawła Wróbla pt. „Badania syntezy i właściwości tlenku grafenu” spełnia, zgodnie z "Ustawą o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki", z dnia 14 marca 2003 roku wraz ze zmianami z dnia 18 marca 2011 roku, w części dotyczącej stopnia doktora, warunki stawiane rozprawom doktorskim i po spełnieniu innych warunków formalnych wnoszę o jej publiczną obronę.

