

**ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ**ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

dr hab. Joanna Cybińska

Wrocław, 02.02.2021

e-mail: joanna.cybinska@chem.uni.wroc.pl

Tel. +48 71 3757373

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**Mgra inż. Pawła Wróbla****pt. „Badania syntezy i właściwości tlenku grafenu”.****Wykonanej w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze****Promotor dr hab. inż. Alicja Bachmatiuk**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska „Badania syntezy i właściwości tlenku grafenu” została przygotowana w formie monografii, na co zezwala obowiązująca ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Rozprawa doktorska liczy 154 strony, które obejmują wstęp teoretyczny, przedstawienie celu badań, omówienie wykorzystywanych metod syntezy oraz najważniejsze metody charakterystyki materiałów grafenowych, obszerną dyskusję wyników, którą zamyka i podsumowuje przedstawienie najważniejszych wyników otrzymanych w trakcie realizacji pracy doktorskiej. Pracę kończy bogata baza literaturowa obejmująca 233 odnośniki, na które składają się głównie publikacje datowane na ostatnie 10 lat. Po niej następuje spis rysunków i tabel oraz zwięźle przedstawiony dorobek naukowy Autora. Rozprawę uzupełnia otwierające pracę doktorską podsumowanie w języku angielskim.

Przygotowana przez mgra inż. Pawła Wróbla praca doskonale wpisuje się tematycznie w nurt aktualnie prowadzonych badań, których celem jest optymalizacja protokołu syntezy materiałów grafenowych tak, aby ich komercyjne stosowanie stało się tańsze, przy jednoczesnym zachowaniu pożądanych właściwości fizykochemicznych w tym elektrycznych, optycznych czy mechanicznych. Dodatkowo bardzo istotna i atrakcyjna dla potencjalnych zastosowań jest możliwość modyfikacji i funkcjonalizacji nanostruktur, która ma znaczący wpływ na właściwości nanomateriałów pozwalając na otrzymywanie układów o zaprojektowanych właściwościach. Spośród możliwych zastosowań tlenku grafenu w recenzowanej pracy badania koncentrowały się na zastosowaniu warstw aktywnych,



otrzymanych na drodze chemicznej redukcji i funkcjonalizacji, jako warstw aktywnych w chemorezystywnych sensorach gazów.

W części literaturowej rozprawy Autor przedstawił i porównał metody otrzymywania tlenku grafenu oraz szczegółowo opisał sposoby efektywnej modyfikacji tego materiału. Z punktu widzenia badania oraz przyszłego zastosowania tych materiałów opracowanie efektywnych metod otrzymywania oraz modyfikacji materiałów jest bardzo istotnym wyzwaniem. Kluczowym zadaniem jest poznanie mechanizmów reakcji, co mogłoby prowadzić do optymalizacji protokołu syntezy i w efekcie umożliwi otrzymywanie jednolitego materiału. W tej części zabrakło nieco uwypuklenia problemów, których rozwiązania podjął się Doktorant oraz pewnego zawężenia przeglądu literatury tylko do podejmowanych zagadnień.

W części doświadczalnej Autor w sposób precyzyjny opisuje wykonane procedury syntetyczne oraz pomiary. Zgodnie z nakreśloną tematyką rozprawy, prace eksperymentalne, podjęte w toku doktoratu, obejmowały zsyntezowanie szeregu materiałów takich jak :

- tlenek grafenu (GO) za pomocą zmodyfikowanej metody Hummers'a,
- tlenek grafenu zredukowany (RGO) kwasem askorbinowym (witamina C),
- tlenek grafenu modyfikowany (GOF) siarczkiem fosforu (V) (P_4S_{10}),
- oksydacyjnie otwarte nanorurki węglowe (CNTOH) – zgodnie z protokołem zmodyfikowanej metody Hummers'a oraz jego wariantów (modyfikacji),
- zredukowane otwarte nanorurki węglowe (CNTRGO) kwasem askorbinowym (witamina C),
- sfunkcjonalizowane otwarte nanorurki węglowe (CNTF) z wykorzystaniem siarczku fosforu (V) (P_4S_{10}).

Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane pod względem strukturalnym, morfologicznym, składu, a następnie przebadane jako aktywne warstwy sensoryczne, w wykrywaniu gazów. W tym miejscu warto zauważyć istotny element nowości wynikający z zastąpienia grafenu przez tlenek grafenu.

Wyniki prezentowane w rozprawie zostały starannie przeanalizowane i opisane, dokonano także szeregu zestawień i porównań. Zwraca uwagę duża ilość technik pomiarowych, którymi posługuje się Doktorant. Monitoring morfologii próbek, stopień sfunkcjonalizowania, efektywność protokołu syntetycznego prowadzony był wieloma metodami. W celu określenia zmian morfologii i struktury chemicznej otrzymanych materiałów względem materiału wyjściowego materiały poddane zostały

**ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ**ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

analizie mikroskopowej (SEM i TEM) oraz spektroskopowej (IR, Raman, EDX, XPS, EELS). Było to szczególnie istotne przy monitorowaniu funkcjonalizacji materiału, gdzie przy komplementarnym użyciu technik IR oraz XPS potwierdzono obecność grup -OH, -C-O, -C=O w tlenku grafenu (GO) oraz w otwartych utlenionych wielościennych rurkach węglowych (CNTOH). To właśnie analiza widm Ramana i XPS, uzupełniona mikrofotografami TEM, wskazała na potencjalne występowanie grup funkcyjnych w przeważającej większości na krawędzi struktury otwartej nanorurki, a nie na całej powierzchni jak w przypadku tlenku grafenu. To tylko jeden z przykładów bardzo dobrego doboru metod i technik pomiarowych, które pozwoliły na śledzenie procesów funkcjonalizacji, utlenienia oraz redukcji badanych materiałów. Zapewne analiza wyników otrzymanych technikami Ramana oraz EELS mogłaby zostać pogłębiona, ale dyskusja uzyskanych wyników jest prowadzona bardzo konsekwentnie, co pozwala na prześledzenie toku badań, a także dowodzi, że mgr inż. Paweł Wróbel wybranymi metodami pomiarowymi posługuje się w sposób świadomy oraz, że opanował on stosowane techniki na bardzo zaawansowanym poziomie. Badania bezpośrednio związane z optymalizacją syntezy zostały uzupełnione pomiarami wnoszącymi już aspekt aplikacyjny – wykonana została charakterystyka prądowo-napięciową oraz pomiar detekcji gazów, w którym wykorzystano opary EtOH, CO₂, NO₂. W toku tych pomiarów mgr inż. Paweł Wróbel otrzymał szereg bardzo interesujących danych wykazując, że w wyniku procesu utlenienia znacząco pogarszało się warstwowe przewodnictwo elektryczne tlenku grafenu (GO) oraz otwartych utlenionych wielościennych rurek węglowych (CNTOH) w stosunku do wyjściowych materiałów węglowych (grafitu i MWCNT – wielościennych nanorurek węglowych). Dla materiałów na bazie GO procesy redukcji i funkcjonalizacji w znacznym stopniu poprawiały warstwowe przewodnictwo elektryczne względem wyjściowego GO. GO oraz CNTOH wykazywały w większym stopniu cechy izolatora w przeciwieństwie do zredukowanych i sfunkcjonalizowanych materiałów, dla których, po chemicznych modyfikacjach, przewodność wzrastała. W przedstawionej dysertacji bardzo dużo uwagi poświęcono pomiarom właściwości sensorycznych otrzymanych materiałów węglowych. Badania prowadzone były dla różnych analitów, z uwzględnieniem różnych stężeń (300, 200 i 100 ppm), co pozwoliło na śledzenie powtarzalności i stabilności odpowiedzi materiału, oraz czułości na zmianę stężenia. Zmierzono także parametry istotne dla detekcji gazów takie jak: czas odpowiedzi (czas adsorpcji) sensora na gaz oraz czas powrotu do stanu pierwotnego (czas desorpcji). Wykazano, że funkcjonalizacja w przypadku utlenionych nanomateriałów poprawia parametry odpowiedzi na etanol. Dla części analizowanych układów w wyniku funkcjonalizacji uzyskiwano znaczną poprawę intensywności i czasu odpowiedzi oraz czasu



powrotu. Otrzymane wyniki zostały bardzo dobrze zebrane i podsumowane, i potwierdzają, że Doktorantowi udało się znaleźć zależności pomiędzy przeprowadzonymi modyfikacjami materiałów wyjściowych a ich właściwościami sensorycznymi. Moim zdaniem w części dyskusji wyników zabrakło jednak porównania wyników otrzymanych w toku prac nad rozprawą doktorską z danymi literaturowymi. Byłoby to bardzo pomocne nie tylko w ocenie otrzymanych wyników, ale także ułatwiłoby lekturę pracy.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej zwróciłam uwagę na pewne aspekty, o które chciałabym dopytać Doktoranta:

- Które wyniki otrzymane w trakcie prowadzenia badań nad recenzowaną dysertacją Doktorant uważa za najbardziej znaczące?
- Jak Doktorant ocenia realne możliwości aplikacyjne badanych układów? Czy ich parametry sensoryczne są lepsze od tych, którymi charakteryzują się dobrze znane już materiały?

Oraz w nawiązaniu do pytania drugiego – Jak powtarzalne są otrzymywane materiały? Czy opracowane protokoły syntezy pozwalają każdorazowo zsyntezować taki sam materiał?

Z obowiązku recenzenta muszę zauważyć, że w tekście pracy odnaleźć można pewne niezręczności językowe, błędy interpunkcyjne oraz gramatyczne, które wynikają zapewne ze skrótów myślowych. Pojawiły się także błędnie ponumerowane rysunki.

Nie zmienia to jednak faktu, że jako całość praca doktorska jest przygotowana starannie, a lektura pozostaje interesująca i zrozumiała w przekazie. Chciałabym jeszcze raz podkreślić rzetelność i dokładność w prowadzeniu badań, mających na celu potwierdzenie hipotezy badawczej. Równocześnie wyniki pomiarów zostały wnikliwie zanalizowane oraz zinterpretowane.

Chciałabym także zachęcić Doktoranta do bardziej zdecydowanego prezentowania wniosków wynikających z prowadzonych badań, pracę doktorską zamyka bowiem kilkustronicowe podsumowanie, w którym najważniejsze wyniki zostały wypunktowane. W moim przekonaniu w tej części powinny się znaleźć główne wnioski, tym bardziej, że ilość i jakość wyników pozwala wyciągnąć wnioski, także o charakterze bardziej ogólnym.

Oceniając całość dotychczasowych dokonań naukowych, pragnę podkreślić, że dorobek naukowy, związany z tematyką doktoratu pana mgr inż. Pawła Wróbla, jest znaczący i obejmuje 12

**ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ**ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

oryginalnych prac, ogłoszonych w czasopismach z Listy Filadelfijskiej, w tym w jednej z nich jest pierwszym autorem. Doktorant zgromadził bogaty zarówno ilościowo jak i jakościowo dorobek naukowy, a wszystkie jego dotychczasowe prace zostały opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych. Publikacje zostały już wielokrotnie zacytowane. Warto zauważyć, że większość z tych prac powstała w ramach współpracy międzynarodowej, co potwierdza duży potencjał naukowy podjętego tematu.

Doktorant był wykonawcą w 4 grantach, w tym w finansowanym przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej projekcie w ramach programu Homing Plus ("Direct synthesis of graphene and 3D-graphene structures over metal oxide supports" numer umowy: HOMING PLUS/2013-7/2. Realizowany w latach: 2013-2015) oraz w trzech z Narodowego Centrum Nauki ("Materiały grafenowe do procesów separacji" nr umowy: 2014/13/D/ST5/02853 realizowany w latach 2015- 2018; "In situ modyfikacje nowych materiałów 1D i 2D oraz ich heterostruktur przy wykorzystaniu spektroskopii Ramana oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej" numer umowy: 2015/19/B/ST5/03399. Realizowany w latach 2016-2019). Jeden z projektów finansowanych przez NCN ("Synteza i funkcjonalizacja nanomateriałów grafenowych do procesów detekcji" numer umowy 2018/29/N/ST8/02356. Realizowany w latach 2019-2022) nie jest jeszcze zakończony. Uczestnictwo w kolejnych grantach wskazuje, że mgr inż. Paweł Wróbel jest efektywnym współpracownikiem, któremu kierownicy grantów chcą powierzać zadania badawcze. Umiejętność pracy w ramach projektów badawczych i rozszerzane kompetencje są dobrym prognostykiem, i w przyszłości mogą przełożyć się na własne wnioski grantowe Doktoranta.

Podsumowując, po analizie przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Pawła Wróbla pt. „Badania syntezy i właściwości tlenku grafenu”, stwierdzam, że w świetle 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 2005 r. Nr 164 poz. 1365, a zwłaszcza Art. 13 pkt. 1, który brzmi „Rozprawa doktorska, przygotowana pod opieką promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub artystycznego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej” praca doktorska spełnia wymogi ustawowe i może być przedstawiona do publicznej obrony.