



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

dr hab. inż. Filip Ciesielczyk, prof. PP

Prodziekan ds. nauki

ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań, tel. +48 61 665 3296, fax +48 61 665 2852

e-mail: filip.ciesielczyk@put.poznan.pl

Poznań, 28.07.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Włodzimierza Czepy

zatytułowanej

„Synthesis and functionalization of low-dimensional materials towards high-performance supercapacitors”

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

(pismo L. dz. WCH/265/KZ/2023 z dnia 28.06.2023 r.)

Rozprawa doktorska mgr. Włodzimierza Czepy została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem prof. Artura Ciesielskiego – wybitnego i cenionego w świecie nauki specjalisty w zakresie chemii supramolekularnej obejmującej m.in. projektowanie układów złożonych z materiałów dwuwymiarowych, zawierających grafen, dwusiarczek molibdenu, hybrydowe układy typu MOF-COF czy też nanocząstki metali, jako komponentów elektrod do superkondensatorów czy sensorów chemicznych.

Oceniając przedłożoną pracę doktorską pod uwagę brano następujące kryteria: oryginalność i nowatorski charakter badań, trafność wyboru problemu badawczego, metodologię badań, dobór wykorzystanych technik, jak również poprawność interpretacji uzyskanych wyników oraz dyskusji skorelowanej z aktualnym stanem wiedzy. Istotny, aczkolwiek dodatkowy aspekt oceny stanowiły osiągnięcia naukowe Pana mgr. Włodzimierza Czepy.

Tematyka rozprawy w ogólnym zarysie dotyczy projektowania i syntezy układów hybrydowych złożonych z dwuwymiarowych materiałów i tlenku grafenu, ich oceny fizykochemicznej oraz testów w charakterze komponentów elektrod do superkondensatorów.

Zasadność prowadzenia badań nad modyfikacją tego typu materiałów, a zwłaszcza ich hybrydowych połączeń, wynika bezpośrednio z ich specyficznych właściwości fizykochemicznych, a także możliwości wykorzystania w aspektach elektrochemicznych (sensory, materiały elektrodowe). W ramach prowadzonych badań, Doktorant podjął się rozwiązania oryginalnego problemu naukowego jakim jest znalezienie korelacji pomiędzy zaproponowaną metodą syntezy nowej grupy materiałów dwuwymiarowych, wykazywanymi przez nie właściwościami fizykochemicznymi, a ich zachowaniem w układach elektrochemicznych. Uważam ten nurt badań za bardzo aktualny i istotny z naukowego, a co ważniejsze, z praktycznego punktu widzenia. Zaprezentowane w rozprawie zagadnienia z jednej strony obejmują badania podstawowe dotyczące rozważań nad syntezą/funkcjonalizacją materiałów dwuwymiarowych zawierających tlenek grafenu czy nanorurki miedziowe, których dopełnieniem jest wnikliwa charakterystyka fizykochemiczna pozwalająca zdefiniować stopień funkcjonalizacji, a także oddziaływanie pomiędzy materiałami dwuwymiarowymi i czynnikami modyfikującymi. Z drugiej

strony skoncentrowane są na testach użytkowych zaprojektowanych materiałów w charakterze komponentów elektrod przeznaczonych do zastosowania w superkondensatorach. Ten aspekt zrealizowanych badań należy uznać za użyteczny.

Podjęcie problemu poszukiwania nowej grupy materiałów wykazujących istotną aktywność w układach elektrochemicznych jest niezwykle istotne, a badania nad ich udoskonalaniem są wysoce uzasadnione, zwłaszcza biorąc pod uwagę dynamiczny rozwój technologii pozyskiwania i magazynowania energii – zagadnień kluczowych biorąc pod uwagę obecne uwarunkowania społeczno-gospodarcze. Zaproponowane przez Doktoranta rozwiązanie w zakresie projektowania hybrydowych materiałów dwuwymiarowych, zakładające wykorzystanie do tego celu komponentów o zróżnicowanych/specyficznych właściwościach (tlenku grafenu, oligomerycznego silseskwioksanu, polimeru z ugrupowaniem tioamidowym czy nanorurek miedziowych modyfikowanych tiomocznikiem) ma interdyscyplinarny charakter oraz wnosi istotny element nowości naukowej. Łączy w sobie zagadnienia nauki o materiałach, chemii powierzchni i zjawisk elektrochemicznych, a o znaczeniu prac nad tego typu materiałami świadczy chociażby zaprezentowany przez Autora dysertacji artykuł przeglądowy opisany jako praca **P1**. Obok wartości naukowej, wartym podkreślenia jest także aspekt praktycznego zastosowania projektowanych materiałów, co stanowi istotny element rozważań w przedłożonej do recenzji dysertacji doktorskiej. To wszystko, poparte zdefiniowaniem mechanizmu oddziaływania na granicy materiał dwuwymiarowy/czynnik funkcjonalizujący i jego wpływem na wykazywaną przez układ aktywność elektrochemiczną, w zdecydowany sposób może przełożyć się na zwiększone spektrum metod pozyskiwania/modyfikacji komponentów elektrod czy sensorów, a także możliwości ich praktycznego wykorzystania.

Rozprawa doktorska Pana mgr. Włodzimierza Czepy napisana jest w języku angielskim. Dysertacja ma formę spójnego tematycznie zbioru 4 artykułów (oznaczonych jako **P1-P4**), opublikowanych w większości w czasopismach naukowych indeksowanych przez *Thomson Reuters Journal Citation Reports*. W dwóch pracach Doktorant jest pierwszym Autorem. Jedna z prac – publikacja **P1** jest artykułem przeglądowym. Sumaryczny *Impact Factor* prac wynosi blisko 77. Trzy z czterech prac opublikowano w czasopismach z najwyższego kwartyla – Q1 – obejmującego 25% czasopism o najwyższym IF w reprezentowanej przez Doktoranta dyscyplinie nauki. Rezultaty swoich badań Doktorant opublikował w takich czasopismach jak: *Nanoscale*, *Small Science* czy *Journal of Materials Chemistry C*. Wiodący wkład Doktoranta w zrealizowanie szerokiego zakresu badań i przygotowanie artykułów naukowych potwierdzono stosownymi oświadczeniami i wykazem zrealizowanych prac badawczych. Zamieszczona dokumentacja nie budzi wątpliwości formalnych.

Układ dysertacji jest klasyczny, w odniesieniu do prac doktorskich przedstawionych jako zbiór artykułów ściśle powiązanych ze sobą tematycznie. Materiał zobrazowano na 50 stronach maszynopisu, z wyłączeniem załączonych oryginałów opublikowanych prac, jak i stosownych oświadczeń współautorów. Warto podkreślić, że rozprawa została zredagowana bardzo poprawnie, a jej szata graficzna jest godna pochwały.

Pierwszy element pracy stanowi opis dysertacji uwzględniający streszczenia w języku angielskim i polskim. Następnie Doktorant prezentuje monotematyczny cykl publikacji, będący podstawą przedłożonej do recenzji dysertacji, a także pozostały dorobek naukowy. Główną częścią opiniowanej pracy jest „przewodnik” po publikacjach stanowiących jej monotematyczny cykl, składający się z wprowadzenia teoretycznego (Rozdział I), zdefiniowanego celu badań (Rozdział 2), omówienia wyników (Rozdział 3) oraz podsumowania (Rozdział 4). Wszystko wieńczy spis literatury (Rozdział

5) obejmujący 76 pozycji bibliograficznych (dominują lata 2015-2022). Kolejno załączono stosowne oświadczenia współautorów oraz oryginały publikacji będące podstawą monotematycznego cyklu prac.

Wstęp teoretyczny rozprawy, pomimo że dobrze wprowadza w tematykę prezentowanych zagadnień badawczych, pozostawia pewien niedosyt. W sposób zwięzły i przejrzysty traktuje o nanomateriałach, specyficznych właściwościach grafenu oraz systemach magazynowania energii. Znaczącą część przeglądu poświęcono opisowi metod stosowanych do charakterystyki materiałów – dyfrakcja rentgenowska, skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa, spektroskopia w podczerwieni, rentgenowska spektrometria fotoelektronów, pomiar parametrów struktury porowatej czy spektroskopia Ramana. W moim odczuciu ten fragment wprowadzenia można by pominąć kosztem bardziej szczegółowego przeglądu literatury w zakresie pozostałych zagadnień w nim zawartych – byłby on dodatkowym potwierdzeniem znaczenia przeprowadzonych prac eksperymentalnych.

Mimo wszystko, zaprezentowane wprowadzenie, a zwłaszcza informacje zawarte w artykule przeglądowym **P1**, wskazały niezagospodarowane obszary badawcze, które były inspiracją i pozwoliły Doktorantowi zdefiniować szczegółowe cele naukowe prowadzonych badań.

Zaprezentowany cel badań uważam za dobrze zdefiniowany. Nadrzędnym celem rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie oraz synteza nowej grupy materiałów hybrydowych poprzez chemiczną funkcjonalizację tlenku grafenu czy nanorurek miedziowych wybranymi modyfikatorami wykorzystując metodę „*bottom up*”. Doktorant wyznaczył następujące, szczegółowe cele badawcze:

- synteza i charakterystyka fizykochemiczna materiału hybrydowego rGO-POSS wraz z oceną jego aktywności elektrochemicznej;
- synteza i charakterystyka fizykochemiczna materiału hybrydowego GO-THA (polimer z ugrupowaniem tioamidowym) wraz z oceną jego właściwości elektrochemicznych;
- modyfikacja nanorurek miedziowych tiomocznikiem i ich testy elektrochemiczne.

Biorąc pod uwagę tematykę prac **P1-P4** oraz spektrum wytworzonych przez Doktoranta materiałów hybrydowych zabrakło mi zdefiniowanej hipotezy badawczej, na którą odpowiedzią powinny być uzyskane zależności eksperymentalne.

Opis rezultatów badań zaprezentowano w Rozdziale 3 wraz z przypisanymi do poszczególnych etapów prac artykułami naukowymi stanowiącymi podstawę ocenianej dysertacji. W podrozdziałach 3.1-3.3 Autor przytacza uzyskane zależności, z podziałem na etap przygotowania materiałów (Rozdział 3.1), ich charakterystykę fizykochemiczną (Rozdział 3.2) oraz testy elektrochemiczne (Rozdział 3.3). Przedstawiony opis jest swego rodzaju streszczeniem najistotniejszych osiągnięć naukowych zaprezentowanych w pracach **P2-P4**, stanowiących podstawę monotematycznego cyklu artykułów. Czasopisma w jakich opublikowano wyniki badań potwierdzają ich nowość naukową oraz wartość merytoryczną zwłaszcza, że zawarte w rozprawie prace zostały poddane rzeczowej i wnikliwej ocenie przez niezależnych ekspertów.

Do najistotniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczyć należy:

- opracowanie chemicznej metody funkcjonalizacji tlenku grafenu z wykorzystaniem oligomerycznego oktaaminosilsekwioxanu wraz z redukcją powstałego układu do formy rGO-POSS, która pozwoliła otrzymać nowatorski materiał o polepszonych właściwościach elektrochemicznych w stosunku do materiału referencyjnego (rGO);
- opracowanie syntezy polimeru z ugrupowaniem tioamidowym i jego wykorzystanie do funkcjonalizacji tlenku grafenu celem uzyskania nowego materiału hybrydowego

zawierającego heteroatomy azotu i siarki, determinujące jego zachowanie w układach elektrochemicznych;

- zaprojektowanie nowego, wydajnego składnika materiału elektrodowego na drodze funkcjonalizacji nanorurek miedziowych tiomocznikiem;
- zdefiniowanie mechanizmu oddziaływań pomiędzy materiałami niskowymiarowymi i czynnikami funkcjonalizującymi, w oparciu o wnikliwą ocenę fizykochemiczną wytworzonych układów hybrydowych;
- zdefiniowanie wpływu metody syntezy oraz rodzaju użytego czynnika modyfikującego na zachowanie zaprojektowanych materiałów w układach elektrochemicznych.

Oceniając aktywność naukową Doktoranta należy wspomnieć, że jest ona bardzo dobra, zwłaszcza biorąc pod uwagę etap Jego kariery naukowej. Mgr Włodzimierz Czepa jest współautorem łącznie 15 publikacji naukowych, których sumaryczny *Impact Factor* wynosi ponad 170 (średnio 12 na pracę). Prace te cytowano 690 razy, a związany z tym indeks Hirscha wynosi 9. Doktorant brał udział w licznych konferencjach o zasięgu krajowym, jak i międzynarodowym. Na podkreślenie zasługuje fakt odbycia pięciu staży naukowych – czterech w Instytucie Nauki i Inżynierii Supramolekularnej (*Supramolecular Science and Engineering Institute*) w Strasburgu oraz jednego na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Katanii (*Department of Chemistry, University of Catania*). Wartym odnotowania jest również fakt, że Doktorant był kierownikiem w projekcie PRELUDIUM nt. „*Three-dimensional heteroatoms enriched graphene based structures for pseudocapacitors*” finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki, a także brał udział, jako wykonawca, w 3 innych projektach NCN (SONATA BIS 5, SONATINA 4 oraz OPUS 18). Za swoje osiągnięcia naukowe mgr Włodzimierz Czepa był wielokrotnie nagradzany – był m.in. beneficjentem Stypendium Ministra za wybitne osiągnięcia dla najlepszych studentów oraz Stypendium Ministra dla Wybitnych Młodych Naukowców.

Z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wskazać kilka kwestii dyskusyjnych. Zadanie to z pewnością zostało mi ułatwione gdyż, tak jak wspomniałem wcześniej, zawarte w rozprawie prace zostały poddane rzeczowej i wnikliwej ocenie przez niezależnych ekspertów. Generalnie dysertacja doktorska zawiera nieliczne błędy edytorskie czy stylistyczne, których znaczenie można pominąć. Poniżej pozwolę sobie zaprezentować natomiast kwestie do dyskusji podczas publicznej obrony:

- nie podlega wątpliwości, że tematyka rozprawy jest interesująca z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia – czy mogę jednak prosić o wskazanie najważniejszego, według Autora, osiągnięcia naukowego? Który etap prac badawczych był kluczowy i dlaczego?
- str. 32, rys. 1 – Doktorant prezentuje w formie graficznej założenia prac eksperymentalnych – w części dotyczącej wyboru i syntezy modyfikatorów tak faktycznie powinien znaleźć się wyłącznie polimer z ugrupowaniem tioamidowym, który Doktorant sam syntezował. Alternatywnie nazwa tej części rysunku powinna być zmieniona na „*Selection of functional molecules*”;
- w badaniach opisanych w pracy P2 wykorzystano komercyjnie dostępny oligomeryczny oktaamino-silsekwioxsan – zabrakło mi jednak uzasadnienia dlaczego akurat taki POSS wybrano? Dodatkowo, w metodyce syntezy, po chemicznej funkcjonalizacji tlenku grafenu przeprowadzono dodatkową redukcję z wykorzystaniem hydrazyny – czy ten proces miał wpływ na strukturę POSSu? Jaka jest stabilność ugrupowania POSS po procesie funkcjonalizacji? Jaka jest rola POSSu w poprawie właściwości elektrochemicznych?

- w badaniach opisanych w pracy **P3** Doktorant przeprowadził modyfikację tlenku grafenu z wykorzystaniem zsyntezowanego polimeru z ugrupowaniem tioamidowym – w przebiegu prac nie uwzględniono dodatkowej redukcji materiału tak jak to miało miejsce w badaniach zaprezentowanych w pracy **P2**. Pomimo, że Autor tłumaczy to optymalną/wystarczającą zawartością tlenu w materiale, spodziewałbym się raczej porównania aktywności elektrochemicznej zredukowanej formy układu rGO-THA – czy mogę prosić o doprecyzowanie założeń tego etapu prac eksperymentalnych?

Oceniając zamieszczone w pracy résumé, jak i opublikowane prace, trudno nie ocenić aktywności naukowej Doktoranta jako bardzo dobrej. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowanie oryginalnych badań, interpretacja uzyskanych wyników połączona z wnikliwą i rzeczową analizą, świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autora rozprawy i są dowodem Jego przygotowania merytorycznego do samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Wartym podkreślenia jest również bezcenne doświadczenie zdobyte w środowisku międzynarodowym, pod kierunkiem wybitnego specjalisty – prof. Artura Ciesielskiego, które z pewnością zaprocentuje na dalszych etapach kariery naukowej mgr. Włodzimierza Czepey.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej przedstawionej w formie cyklu monotematycznych, oryginalnych prac nt. „*Synthesis and functionalization of low-dimensional materials towards high-performance supercapacitors*”, autorstwa Pana mgr. Włodzimierza Czepey, oraz zawartej w dysertacji aktywności naukowej jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim i **wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie rozprawy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę aktualność podjętej tematyki badawczej, zakres prac eksperymentalnych, jakość wniosków i ich wkład w istniejący stan wiedzy, **wnioskuję ponadto o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. Włodzimierza Czepey.** Uzasadniając ten wniosek, chciałbym zwrócić szczególną uwagę na ambitne podejście Autora do opracowania metod syntezy/funkcjonalizacji nowej grupy materiałów hybrydowych dedykowanych do zastosowań w systemach magazynowania energii. **Tematyka związana z wykorzystaniem grafenu (tlenku grafenu, zredukowanego tlenku grafenu) i jego hybrydowych połączeń w aspektach elektrochemicznych jest dość obszernie zaprezentowana w literaturze, więc wpisanie się w ten nurt badań, a dodatkowo zaproponowanie innowacyjnego/oryginalnego rozwiązania i opublikowanie wyników prac eksperymentalnych w renomowanych czasopismach, w moim odczuciu, wydaje się być istotnym osiągnięciem.** Warto nadmienić, że realizacja prac eksperymentalnych w międzynarodowym środowisku naukowym świadczy o ich interdyscyplinarności i wielokierunkowym podejściu Doktoranta do rozwiązania postawionego problemu badawczego, co dodatkowo potwierdza ich znaczenie dla rozwoju dyscypliny naukowej reprezentowanej przez mgr. Włodzimierza Czepeę. Dodatkowo, uzyskane zależności eksperymentalne, w zakresie opracowania metod syntezy oraz przeprowadzonych z sukcesem testów elektrochemicznych nowej grupy materiałów, są wartościowym uzupełnieniem istniejącego stanu wiedzy i mogą być platformą do dalszych prac nad udoskonalaniem komponentów do systemów wytwarzania i magazynowania energii, co ma niezwykle istotne znaczenie praktyczne. Ten element rozprawy uważam za bardzo nowatorski i użyteczny, wskazujący ponadto na istotny potencjał aplikacyjny zaprojektowanych materiałów.

Filip Ciesielski

