

Gliwice, 11.08.2019 r.

Dr hab. inż. Sławomir Boncel, prof. Pol. Śl.

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii

NanoCarbon Group

Ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice

Tel.: +48 32 237 12 72; +48 32 237 23 53 (lab.)

E-mail: slawomir.boncel@polsl.pl

www.nano-c-group.org

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Samanty Witomskiej, pt.:

„New porous graphene-based materials – synthesis and application”

„Nowe porowate materiały oparte na grafenie – synteza i zastosowanie”

Grafen to obecnie niezwykle intensywnie badana *quasi*-dwuwymiarowa odmiana alotropowa węgla, z którą wiążą się wielkie oczekiwania ludzkości. Ta nanocząstka o monoatomowej grubości charakteryzuje się unikalną kombinacją właściwości fizykochemicznych przekładalnych na mnogość potencjalnych zastosowań poczynwszy od biomedycyny poprzez inżynierię materiałową aż do (opto)elektroniki, a pełna lista zastosowań zajęłaby zapewne kilka stron maszynopisu. Transfer tych zastosowań z nauk podstawowych do wyższych poziomów gotowości technologicznej wymaga od chemików projektowania właściwości materii poprzez jej architekturę cząsteczkową (ang. *‘properties-by-design’*). Podstawowym narzędziem jest tutaj funkcjonalizacja powierzchni. Podejście takie jest szczególnie widoczne w projektowaniu nowych materiałów dla elektroniki, w tym elektroniki elastycznej i tekstroniki łączących zalety tekstyliów ze zintegrowanymi układami elektroprzewodzącymi, a także nowych materiałów elektrodowych.

Mgr Samanta Witomska podjęła się w swojej rozprawie doktorskiej opracowania nowych, opartych na grafenie: (1) czujników piezoelektrycznych monitorujących stan zdrowia

(ciśnienie krwi) oraz (2) materiałów elektrodowych dla superkondensatorów. Badania w tym obszarze rozpoczęły się zasadniczo z początkiem XXI w., gdy Geim i Novoselov wyizolowali grafen. A z uwagi na rosnące potrzeby społeczno-gospodarcze, a także efektywność, wielofunkcyjność i miniaturyzację elektroniki, są w dalszym ciągu intensywnie prowadzone. Wymagają one maestrii syntezy substancji/materiałów o założonej morfologii i rozmiarze, szerokiej wiedzy z zakresu fizykochemii ciała stałego oraz biegłego posługiwania się nowoczesnymi narzędziami analitycznymi. Taka właśnie jest oceniana dysertacja mgr Samanty Witomskiej – w pełni odzwierciedla interdyscyplinarne wyzwanie, które zostało podjęte i zrealizowane z nadwyżką. W moim przekonaniu zatem zasługuje na wyróżnienie, co uzasadnię jeszcze w końcowej części mojej oceny.

Ocena formalna rozprawy doktorskiej mgr Samanty Witomskiej

Praca została napisana w (bardzo dobrym) języku angielskim. Cel pracy został jasno i trafnie sformułowany wpisując się w międzynarodowy „wyścig grafenowy”, a jednocześnie – biorąc pod uwagę wyniki, jakie uzyskała doktorantka – lokuje rozprawę w ścisłej czołówce tego wyścigu. Podstawowa trudność w recenzowaniu rozprawy wynika z jej natury. Nie jest to klasyczna rozprawa, ale zbiór trzech wieloautorskich publikacji (w tym jednej przeglądowej i dwóch oryginalnych), o sprecyzowanej tematyce, poprzedzony 67-stronicowym przewodnikiem czy też opisem kluczowych osiągnięć opublikowanych w trzech czasopismach o bardzo wysokim prestiżu, tj. *Advanced Functional Materials* (IF₅=13,274), *Advanced Materials* (IF₅=21,888) oraz *Journal of American Chemical Society* (IF₅=13,613). Jest to swego rodzaju „kolejna” recenzja, bo prace musiały przecież spełnić surowe wymagania i zostały już poddane krytyce ekspertów o międzynarodowej renomie. Taka forma ogłoszenia dysertacji wymaga sprecyzowania wkładu wszystkich autorów. Istotnie – wkłady te zostały szczegółowo przedstawione na stronach 41-66. Nie ulega wątpliwości, że wkład doktorantki rysuje się tutaj jako kluczowy i niezbędny dla powstania wszystkich prac stanowiących dysertację. Uczestniczyła ona w postawieniu hipotez badawczych, przeprowadziła syntezy i analizy (SEM/EDX, spektroskopia ramanowska, IR, XRD, XPS) wszystkich materiałów hybrydowych i materiałów odniesienia opartych na grafenie, współuczestniczyła w przygotowaniu elektrod

superkondensatora i brała udział dyskusji nad otrzymanymi wynikami. Jej wkład w napisanie pracy przeglądowej był także dominujący, gdyż samodzielnie napisała praktycznie $\frac{3}{4}$ manuskryptu. Z kolei sam „przewodnik” składa się z 7 rozdziałów (*List of abbreviations, Abstract, Streszczenie w j. pol., Publications included in the Dissertation, Scientific achievements, Description of publications included in the Dissertation, Author contribution*), a rozprawa kończy się załączonymi publikacjami wraz z Supplementary Information (*Copy of publications included in the Dissertation*).

Zawartość pracy w odniesieniu do konkretnych publikacji jest zrównoważona – praca przeglądowa liczy 23 strony w układzie dwukolumnowym, a oryginalne odpowiednio: (P2) 6 stron w układzie dwukolumnowym plus 24 strony *Supplementary Information* w układzie jednokolumnowym i (P3) 5 stron plus 13 *Supplementary Information* w układzie jednokolumnowym. Przegląd stanu wiedzy jest bogaty i aktualny – abstrahując od nakładania się niektórych pozycji – cytowana literatura to ok. 300 pozycji.

Autorka w publikacji przeglądowej (P1) przeprowadziła solidny rekonesans współczesnych metod wytwarzania i analizy atramentów elektroprzewodzących na bazie 2-wymiarowych nanomateriałów (ze szczególnym uwzględnieniem grafenu) eksfoliowanych w fazie ciekłej dla potrzeb optoelektroniki. Cytowana literatura tutaj to 179 pozycji, z czego większość to literatura najdalej sprzed dekady.

Kolejna praca (P2) dotyczy wytwarzania i charakterystyki czujników ciśnienia tętniczego zbudowanych z hybrydowych materiałów grafenowych o „dostrajalnej” i szybkiej (24 ms) odpowiedzi w układzie ciśnienie-opór elektryczny o stałej charakterystyce. Materiały czujnika zostały przygotowane w oparciu o reakcje otwarcia pierścienia oksiranowego na powierzchni rGO za pomocą trzech wybranych amin (o różnej elastyczności łańcucha) z następczą redukcją grup karboksylowych hydrazyną. Najbardziej czułym okazał się sensor zawierający łańcuch glikolowy ($0,82 \text{ kPa}^{-1}$), który posłużył także do stworzenia obrazu czy też mapy rozmieszczenia nacisku. Praca ogólnie urzeka przejrzystością hipotezy i dowodów.

Ostatnia praca (P3) to synteza kowalencyjnej hybrydy GO i polimeru tiomocznikowo-formaldehydowego oraz zastosowanie go jako „wolno-stojącego” materiału elektrodowego superkondensatora (pseudokondensatora), w którym ładowanie i rozładowanie polega na przemianie redoks estru kwasu tiokarboksyłowego do sulfonu. Jak dowiodła Autorka jest to bardzo perspektywiczny materiał o wysokiej pojemności elektrycznej 400 F g^{-1} i dużej gęstości energii $11,1 \text{ mWh cm}^{-3}$.

Pod względem stylu i precyzji wypowiedzi, a także edycji tekstu i szaty graficznej pracę oceniam bardzo wysoko (autorka zadbała z niezwykłą wprost pieczołowitością i zmysłem estetycznym o rysunki i schematy). W dysertacji trudno także zauważyć jakiegokolwiek większe błędy językowe czy edytorskie.

Uwagi ogólne

1) W wielu miejscach w dysertacji Autorka formułuje wypowiedzi w stronie biernej. Być może ze względu na charakter rozprawy warto byłoby posługiwać się pierwszą osobą liczby pojedynczej.

2) Tytuł: być może dla celów przeszukiwań przez czytelników warto byłoby dwa główne zastosowania przedstawiać *explicite*. Nie wiem także, czy nie warto było słowa ‘nowy’ w tytule rozprawy zastąpić jakimś dookreśleniem. Problemem dla nowości jest czas... I najlepsze oficyny wydawnicze (np. *ACS Publications*) nakłaniają do nieużywania lub wręcz zakazują używania autorom w tytule słów „nowy”, „pierwszy” etc.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej mgr Samanty Witomskiej

Nie mam zasadniczych uwag merytorycznych do ocenianej rozprawy. Mam z kolei kilka pytań, uwag i sugestii, które chciałbym przedyskutować podczas obrony.

- 1) Z czego wynikał wybór amin „oligoglikolu” (10 atomów C+O) i oktyloaminy (zamiast decyloaminy)? I także, czy zmiana hydrofilowości amin miała wpływ na obróbkę materiału czujnika?
- 2) Czy Autorka przeprowadziła analizę zawartości grup funkcyjnych w komercyjnym GO, np. za pomocą miareczkowania Boehma? Jaki był stopień funkcjonalizacji GO po reakcjach z aminami (w mmol g⁻¹)?
- 3) Czy Autorka zauważyła estryfikację grup karboksylowych GO w warunkach zasadowych lub aminolizę grup karboksylowych GO?
- 4) Jakie są graniczne warunki pracy czujnika, w tym odporność na zginanie, zarysowanie? Czy Autorka podjęła może próbę bezpośredniej integracji czujnika z jakimś materiałem tekstylnym? Gdzie Autorka upatruje w dalszej perspektywie (*vide* Table S2, *Key parameters...*) poprawę parametrów opracowanego czujnika?
- 5) Struktury na str. 26 nie są strukturami rezonansowymi. Błąd ten został zresztą powielony w odpowiedniej publikacji. Są to formy tautomeryczne (tautomeria prototropowa tio(keto)n:/tiol).
- 6) Dlaczego stosunek I_D/I_G wzrósł po redukcji GO do rGO skoro poziom grafityzacji po redukcji teoretycznie powinien zmaleć (Fig. 11a)?
- 7) Czy Autorka próbowała może uzyskać mapę nacisku, z pomocą odpowiednio zakrojonej sieci ścieżki sensorów, o wyższej rozdzielczości?
- 8) Jaki był *de facto* skład hybrydy GO-polimer użytej do wytworzenia elektrody pseudokondensatora? W jakim stopniu przereagowały grupy karboksylowe GO?
- 9) Wszystkie oryginalne opracowania zostały opublikowane. Niemniej nie zauważyłem na liście osiągnięć naukowych Autorki zgłoszeń patentowych. Dlaczego?

Podsumowanie

Zgodnie z art. 13. Ustawy z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym (...) rozprawa doktorska powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (...), wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej (...) oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej (...). Rozprawę doktorską może także stanowić samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej, jeżeli wykazuje ona indywidualny wkład kandydata przy opracowywaniu koncepcji, wykonywaniu części eksperymentalnej, opracowaniu i interpretacji wyników tej pracy, odpowiadający warunkom określonym w ust. 1. Oceniana rozprawa spełnia w/w warunki z nawiązką – oprócz oryginalności twórczych rozwiązań, Doktorantka zaprezentowała się jako dojrzały naukowiec biegle posługując się zarówno techniką syntezy jak i szeroką paletą metod analitycznych. Wszystkie cele badawcze postawione w pracy zostały osiągnięte, co przyczyniło się *de facto* do nowych „rozdań” w chemii i zastosowaniach pochodnych grafenu.

Stwierdzam, że rozprawa mgr Samanty Witomskiej przedstawiona mi do oceny spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595), wraz z późniejszymi zmianami. Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Samanty Witomskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Co więcej, z uwagi na niezwykle bogaty i istotny dla współczesnego stanu wiedzy materiał przeglądowy i badawczy, proponuję rozprawę wyróżnić. Należy tutaj podkreślić, że Autorka przeszła w swoich badaniach praktycznie z poziomu gotowości technologicznej TRL=1 do TRL=5. Musi być więc bardzo rzetelnym, pełnym pasji i zaangażowania chemikiem, który potrafi stawić czoła wyzwaniom współczesnej chemii, a sama rozprawa to tego najlepszy dowód.

