



dr hab. inż. Łukasz Klapiszewski, prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 37 48
e-mail: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

Poznań, 5.09.2024 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgra Tomasza CHUDZIAKA

z tytułu

„New generation of sensors based on graphene-functionalized materials”

(wersja polska: **„Nowa generacja czujników bazujących na sfunkcjonalizowanych materiałach grafenowych”**)

Podstawa: Uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 12 lipca 2024 r. oraz stosowne pismo nr WCH/231/PN/2024 Pana Dziekana Wydziału Chemii UAM prof. dra hab. Macieja Kubickiego z dnia 23 lipca 2024 r.

Podstawa prawna: zgodność z elementami uwzględnionymi w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r., poz. 478 z późn. zm.).

Cel i zakres pracy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra Tomasza Chudziaka została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Materiał naukowy zawarty w pracy, jak również wyniki badań stanowiące podstawę recenzowanej dysertacji, powstały częściowo w wyniku realizacji projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki: (i) projekt OPUS nr 2019/35/B/ST5/01568 pt.: „Supramolecularly engineered sensors based on 2D materials for detection of gases and pressure” oraz (ii) projekt PRELUDIUM nr 2021/41/N/ST5/01112 pt.: „New generation of humidity sensors based on graphene-functionalized materials”.

Pracę wykonano w ramach Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych UAM pod kierunkiem Pana prof. wizytującego Artura Ciesielskiego, niezwykle prężnie działającego specjalisty w zakresie chemii supramolekularnej, a także projektowania i otrzymywania nowatorskich nanomateriałów, głównie opartych na grafenie. Współpraca z tak ambitnym i utytułowanym naukowcem, jak Pan promotor,

profesor wizytujący Artur Ciesielski z pewnością przyczyniła się do rozwinięcia w Doktorancie pasji naukowej, która bez cienia wątpliwości będzie dalej procentować w przyszłości. Rolę promotora pomocniczego powierzono Panu dr. Dawidowi Pakulskiemu.

Założeniem badań, przeprowadzonych przez Doktoranta, była synteza zredukowanego tlenku grafenu (rGO) za pomocą najbardziej wydajnych metod, jakimi są termiczne wyprażanie i chemiczna redukcja tlenku grafenu (GO). Doktorant przedstawił także w ramach dysertacji doktorskiej związki i różnice między warunkami redukcji, a właściwościami powstających materiałów, które są kluczowe dla potencjalnego zastosowania rGO w elektronice.

Tematyka rozprawy doktorskiej zaproponowana przez Pana mgra Tomasza Chudziaka jest niezwykle interesująca i bardzo istotna z naukowego punktu widzenia. Wszystkie zaproponowane, a następnie zrealizowane badania są bardzo aktualne i ściśle ze sobą powiązane. Wniosek ten wysuwam na podstawie własnych obserwacji obecnych trendów naukowych w obrębie uprawianej przez Doktoranta tematyki, potwierdzonych informacjami prezentowanymi w ogólnodostępnych naukowcom, ale i nie tylko, bazach naukowych.

Ocena układu rozprawy wraz z podsumowaniem części merytorycznej

Oceniana rozprawa doktorska, zrealizowana w obrębie dyscypliny nauki chemiczne, została przedstawiona na 173 stronach maszynopisu w języku angielskim. Dodatkowo, Doktorant w pracy zaprezentował 8 tabel oraz 81 rysunków. Pełen tytuł osiągnięcia naukowego zdefiniowanego przez Doktoranta brzmi: „*New generation of sensors based on graphene-functionalized materials*” (wersja polska „*Nowa generacja czujników bazujących na sfunkcjonalizowanych materiałach grafenowych*”). Został on sformułowany poprawnie i w pełni odnosi się do prezentowanych w rozprawie wyników badań i całego zawartego w niej materiału naukowego.

Rozprawę doktorską otwiera *Streszczenie w języku polskim* (str. 5) oraz *Summary in English* (str. 7), po którym Autor zamieścił Spis treści (*Table of Contents*; str. 8–9). Kolejno, Pan mgr Tomasz Chudziak uwzględnił następujące rozdziały: wprowadzenie (*Introduction*; str. 10–53) oraz metodykę badawczą (*Characterization methods*; str. 54–75). W ramach rozdziału wprowadzającego, dotyczącego części teoretycznej, Autor uwzględnił: (i) *Chemical derivatives of graphene*; str. 18–23, (ii) *2DMs based pressure sensing*; str. 23–31, (iii) *2DMs based strain sensing*; str. 31–36, (iv) *2DMs based humidity sensing*; str. 36–42, (v) *Key parameters for sensors*; str. 42–45, (vi) *Functionalization of two-dimensional materials*; str. 45–49 oraz (vii) *Active film formation - techniques of deposition of materials for application in sensing*; str. 50–53. Doktorant w ramach przeglądu literaturowego dokonał wnikliwej i bardzo rzetelnej analizy dostępnej bibliografii, powołując się na aż 335, w zdecydowanej większości, aktualnych pozycji bibliograficznych, opublikowanych w uznanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej. Ta część pracy stanowi bardzo dobrze przygotowany

materiał będący wprowadzeniem do części badawczej i należy ją uznać za właściwie skonstruowaną i rzetelnie opracowaną. Z kolei w ramach części eksperymentalnej Pan mgr Tomasz Chudziak wyszczególnił i krótko scharakteryzował metody badawcze oraz techniki pomiarowe, które użył w trakcie prowadzonych badań, m.in.: skaningową mikroskopię elektronową (SEM), spektroskopię fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), spektroskopię ramanowską czy analizę rentgenograficzną (XRD). Opisał także metodykę przygotowania próbek: zredukowanego tlenku grafenu (rGO; str. 71), termicznie zredukowanego tlenku grafenu (TrGO; str. 72), sensorów metodą warstwa po warstwie (z ang. *Layer by Layer*; LbL; str. 72–74) oraz materiału pęczniejącego pod wpływem wody (z ang. *water swellable material*; WSM), zredukowanego tlenku grafenu wraz z montażem czujnika (str. 74–75).

W kolejnej części rozprawy doktorskiej Pan mgr Tomasz Chudziak uwzględnił pięć rozdziałów: (i) *Chemical reduction of graphene oxide* (str. 76–100), (ii) *Thermal reduction of graphene oxide* (str. 101–119), (iii) *Graphene-based hybrid as active material for strain and pressure sensor device* (str. 120–134), (iv) *Graphene-based hybrid as active material for humidity sensor* (str. 135–142) oraz (v) *General conclusion and outlook* (str. 143–145). Rozprawę doktorską zamykają: (i) spis literatury – lista aż 466 w zdecydowanej większości aktualnych artykułów naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach o obiegu międzynarodowym; (ii) lista skrótów i oznaczeń (uszeregowana w kolejności pojawiania się w tekście) oraz (iii) spis osiągnięć naukowych Autora, zawierający: publikacje naukowe, konferencje i staże oraz granty.

Pan mgr Tomasz Chudziak zaproponował ciekawą konstrukcję rozdziałów 3–6 (*Chapter 3–6*), gdzie każdy z nich składa się z trzech niezależnych części: wprowadzenia, opisu uzyskanych rezultatów wraz z ich konfrontacją z dostępną literaturą oraz wniosków.

Podsumowując część dotyczącą oceny układu rozprawy, stwierdzam, że przedstawione przez Autora elementy pracy są poprawnie ułożone i oznaczone, umożliwiając czytelnikowi właściwą orientację oraz przebrnięcie przez wartościowy materiał badawczy w niej zawarty. Chciałbym jedynie wskazać, że według subiektywnej oceny recenzenta spis skrótów powinien znajdować się na początku pracy. Ponadto, brakuje wyszczególnionego fragmentu wprost wskazującego na cel i zakres rozprawy doktorskiej. Sugeruję także, aby w przyszłości przed właściwym określeniem celu badawczego w jakiegokolwiek pracy naukowej Doktorant pomyślał nad hipotezą badawczą – myślę, że to ułatwia dalsze, merytoryczne precyzowanie celu badawczego i określenie zakresu działań w obrębie realizowanego tematu. Są to oczywiście tylko drobne sugestie, które myślę, że warto wziąć pod uwagę w przyszłości.

Dokonując bardziej dogłębnej analizy merytorycznej ocenianej rozprawy doktorskiej można stwierdzić, że uwzględnia ona badania właściwości otrzymanych form zredukowanego tlenku grafenu,

wytworzonych metodami redukcji chemicznej i termicznej. Praca uwypukla zależności i różnice między warunkami procesu redukcji, a właściwościami otrzymanych produktów, które są kluczowe dla potencjalnego zastosowania rGO w elektronice. W przypadku metody chemicznej redukcji GO Pan mgr Tomasz Chudziak opracował skalowalny, łatwo kontrolowany i energooszczędny sposób wytwarzania chemicznie zredukowanego CrGO o zdefiniowanych właściwościach elektrycznych. Ponadto, na podstawie przeprowadzonych badań, popartych analizą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego, Autor wskazał, że powierzchnia piku związana z Csp^2-O jest doskonałym miernikiem siły redukcji zastosowanych środków redukujących. W szczególności zaobserwować można trend $Na_2S_2O_4 \approx N_2H_4 > \text{kwas L-askorbinowy (AA)} > NaBH_4$, który odpowiada wynikom uzyskanym z analizy spektroskopowej FTIR i XPS oraz analizy elementarnej (EA). Ponadto, powierzchnia piku Csp^2-O wykazała wpływ czasu reakcji na redukcję GO dla trzech środków redukujących: $Na_2S_2O_4$, AA i $NaBH_4$. Dodatkowo, na podstawie przeprowadzonych badań z wykorzystaniem EA i XPS wnioskowano, że stosowanie N_2H_4 w procesie redukcji GO prowadzi do skażenia azotem i tworzenia pirazolu. Podobnie, $NaBH_4$, który powodował skażenie sodem, podczas gdy AA indukował supramolekularną interakcję z kwasem L-dehydroaskorbinowym (DHA) w strukturze CrGO. Co istotne, na podstawie uzyskanych wyników wnioskowano, że CrGO można syntetyzować przy użyciu AA (z 12-godzinnym czasem reakcji), $Na_2S_2O_4$ lub N_2H_4 (niezależnie od czasu reakcji) uzyskując materiał o wyjątkowej przewodności elektrycznej ($>1800 S \cdot m^{-1}$). CrGO wytwarzane z AA lub N_2H_4 wykazywało zmniejszoną hydrofilowość, umożliwiając otrzymanie folii na elastycznych podłożach z tworzywa sztucznego, które zachowywały odporność nawet po 2000 cyklach zginania. Ta cecha wyraźnie potwierdziła, że CrGO można wykorzystać w elastycznej elektronice wykrywającej ciśnienie i wilgotność. Ponadto, w wyniku przeprowadzonych testów związanych z podrażnieniem skóry wykazano, że wszystkie formy CrGO można sklasyfikować jako materiały niedrażniące, co potwierdza, że proces redukcji nie wpływa na ich biogodność ze skórą. Odkrycia te stanowią znaczący postęp w wykorzystaniu rGO, zwłaszcza w przenośnych i elastycznych urządzeniach elektronicznych przeznaczonych do bezpośredniej interakcji ze skórą.

Ważnym elementem prowadzonych przez Doktoranta badań była redukcja termiczna GO, gdzie wykorzystał zoptymalizowany, skalowalny, łatwo kontrolowany i niskotemperaturowy ($<300^\circ C$) proces wyżarzania, pozbawiony obróbki chemicznej, w celu otrzymania rGO o korzystnych właściwościach elektrycznych. Zastosowanie różnych metod badawczych czy technik pomiarowych umożliwiło istotny wgląd i kontrolę nad składem, strukturą i właściwościami elektrycznymi wytworzonych materiałów. Dodatkowo, Doktorant na podstawie analiz XPS i ssNMR wskazał, że reorganizacja atomów tlenu na powierzchni GO w celu ułatwienia uwalniania H_2O i CO_2 jest preferowana w zakresie temperatur od 130 do $200^\circ C$. Dlatego możliwe jest usunięcie tlenowych grup funkcyjnych (OFG) bez powodowania zapłonu szkieletu węglowego, gdy redukcja jest

przeprowadzana w powietrzu. Podstawowymi OFG powstającymi podczas wyżarzania jest $\text{Csp}^2\text{-O}$, które nie prowadzą do żadnej utraty masy, ale znacząco zmieniają właściwości elektryczne GO z izolacyjnych na przewodzące. Ponadto, Doktorant wnioskuje, że rezystywność filmu w zakresie od około 10^{-2} – 10^{-4} $\Omega\cdot\text{m}$ można uzyskać poprzez wyżarzanie w powietrzu w temperaturach od 150 do 200°C przez odpowiednio 24 i 4 godziny oraz w atmosferze obojętnej w temperaturze 200°C przez 4 godziny. Wyniki te potwierdzają, że redukcja GO poprzez wyżarzanie w temperaturach tak niskich, jak 150°C jest możliwa, co czyni ją kompatybilną z wykorzystaniem podłoży z tworzyw sztucznych. Co ciekawe, filmy na podłożach z tworzyw sztucznych zachowały niezmienną rezystancję po przejściu 2000 cykli zginania, co oznacza znaczący postęp w elektronice.

W ramach prezentowanych badań, Doktorant dokonał także oceny efektywności metody redukcji co pozwoliło na budowę wysoce czułych czujników ciśnienia i odkształcenia opartych na rGO. Ponadto, opisał nową metodę dostosowywania i zwiększania czułości czujników ciśnienia i odkształcenia przy użyciu techniki „warstwa po warstwie”, włączając organiczny łącznik i nanocząstki złota (AuNPs). Czułość czujnika ciśnienia i odkształcenia wyraźnie zwiększa się w szczególności wtedy, gdy dokonana zostanie funkcjonalizacja z użyciem AuNPs. Czujnik ciśnienia oparty na grafenie wykazuje czułość aż do $0,613 \text{ kPa}^{-1}$, z krótkim czasem reakcji 127 ms i wyjątkową trwałością (ponad 2500 cykli). Podobnie czujnik odkształcenia oparty na grafenie wykazuje GF: 12,57, czas reakcji: 1,11 s i wysoką trwałość (ponad 2500 cykli). Istotne różnice w czasach reakcji i odzyskiwania zarówno czujników ciśnienia, jak i odkształcenia można przypisać naturze podłoża. Ponadto, w obu przypadkach uzyskane sygnały wykazują ogólnie dodatni układ odpowiedzi, co wskazuje, że rezystancja wzrasta wraz z zastosowaniem czynników zewnętrznych na czujnikach. Ta cecha wyraźnie wskazuje, że ogólne wykrywanie jest w przeważającej mierze zależne od arkusza rGO, a nie od funkcjonalizacji AuNPs. Zjawisko to można przypisać właściwościom półprzewodnikowym powstałej warstwy rGO, włączeniu licznych AuNPs do struktury czujnika i zmianom strukturalnym obserwowanym w widmach XRD, gdzie odległość międzywarstwowa arkusza rGO nieznacznie się przesunęła (z $2\theta = 25,75$ do $26,08$). Zmiany te mają istotne implikacje dla wydajności urządzeń odkształcenia i ciśnienia. Ponadto, obecność AuNPs funkcjonalizowanych 4-aminotiofenolem zwiększa wydajność czujników odkształceń i ciśnienia. Na uwagę zasługują również dane zawarte w rozdziale 5, gdzie Doktorant zaprezentował przygotowanie materiału aktywnego przy użyciu metody LbL, zgodnie z zasadami zielonej chemii (nie użyto żadnych toksycznych rozpuszczalników, a redukcję GO uzyskano poprzez wyżarzanie termiczne). Tym samym otrzymany materiał aktywny wykazał obiecujące właściwości do zastosowań w czujnikach odkształceń i ciśnienia.

Ponadto, Pan mgr Tomasz Chudziak na podstawie zdobytych informacji zawartych we wcześniejszych rozdziałach dotyczących redukcji GO opracował czujnik wilgotności. W rozdziale

6 scharakteryzował materiał pęczniejący pod wpływem wody (z ang. *water swellable material*, WSM) zsyntetyzowany z reakcji kwasu itakonowego i diwinylobenzenu. Doktorant wnioskował, że powstały polimer składa się głównie ze składników diwinylobenzenu w stosunku molowym 2:1 w stosunku do kwasu itakonowego. Następnie, zsyntetyzowany produkt został włączony do warstw rGO z użyciem prasy hydraulicznej, tworząc materiał aktywny, który został przetestowany pod kątem wykrywania wilgotności. Wytworzony czujnik charakteryzował się wysoką liniowością w swojej odpowiedzi w zakresie od 40 do 65% wilgotności względnej i osiągnął szybki czas odpowiedzi wynoszący 0,4 sekundy, umożliwiając dynamiczne monitorowanie wahań wilgotności w analizowanych systemach.

Dobrze zaplanowane badania oraz adekwatne i właściwie skorelowane metody badawcze umożliwiły na poszerzenie aktualnego stanu wiedzy w zakresie działań dotyczących syntezy i charakterystyki zredukowanego tlenku grafenu (rGO) za pomocą metod termicznego wyprażania i chemicznej redukcji tlenku grafenu (GO), które są kluczowe dla potencjalnego zastosowania rGO w elektronice.

Podsumowując przedłożoną do recenzji rozprawę doktorską stwierdzam, że cele/koncepcje są właściwie opracowane, a zrealizowane przez Doktoranta badania w pełni potwierdzają, że zostały one osiągnięte. Praca doktorska została przygotowana dość starannie, niemniej jednak Autor nie uchronił się od błędów edytorskich i stylistycznych. Nie umniejszają one oczywiście wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów, dlatego nie będę ich przytaczał w przedmiotowej recenzji.

Pozwolę sobie w tym miejscu wskazać jedynie kilka drobnych pytań/komentarzy, które wynikają z mojej ciekawości:

- nie podlega wątpliwości, że tematyka dysertacji doktorskiej jest bardzo interesująca nie tylko z naukowego, ale przede wszystkim praktycznego punktu widzenia, czy mogę jednak prosić Pana o wskazanie najważniejszego osiągnięcia naukowego? Który etap prac był według Pana kluczowy i dlaczego?
- czy może Pan wskazać konkretne obszary działań w obrębie uprawianej tematyki badawczej, które można by rozwijać w dalszych pracach naukowych w pierwszej kolejności i dlaczego?
- czy myślał Pan może nad możliwością praktycznego wykorzystania opracowanych materiałów na większą skalę z przemysłem? Czy warto iść w tym kierunku?

Wypunktowane pytania są symboliczne i nie umniejszają mojej pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy.

Ocena dorobku naukowego

Na koniec, chciałbym pokrótce podsumować dotychczasową aktywność naukową Pana mgra Tomasza Chudziaka.

Całkowity dorobek naukowy wyrażony jest w postaci 6 artykułów naukowych, które opublikowane zostały we wiodących czasopismach w dziedzinie uprawianej przez Doktoranta, m.in.: *Nanoscale* (3 artykuły), *Journal of Materials Chemistry A* (2 artykuły) oraz *Chemical Communications* (1 artykuł). Zarówno ilość, ale nade wszystko jakość tych prac, jak na moment działalności naukowej Doktoranta, są na poziomie bardzo dobrym. Łączna wartość współczynników oddziaływania *Impact Factor* tych prac wynosi: $IF = 48,5$, co stanowi średnią na publikację $\sim 8,1$. Są to wartości bardzo dobre, co potwierdza jakość działalności naukowej, jaką prowadził w tym czasie, przy udziale swojego mentora prof. wiz. Artura Ciesielskiego, Pan mgr Tomasz Chudziak.

Doktorant brał także udział w realizacji projektów badawczych, w tym dwóch jako kierownik. Były to projekty: (i) OPUS nr 2019/35/B/ST5/01568 nt. "*Supramolecularly engineered sensors based on 2D materials for detection of gases and pressure*" (wykonawca), (ii) PRELUDIUM nr 2021/41/N/ST5/01112 nt. "*New generation of humidity sensors based on graphene-functionalized materials*" (kierownik) oraz (iii) Inicjatywa Doskonałości Uczelni Badawczej (ID-UB) – minigrant dla doktorantów Szkół Doktorskich nt. "*Rigidity of graphene-based hybrid materials and responsiveness of pressure sensors in piezoelectric systems*".

Na szczególną uwagę zasługuje także odbycie przez Doktoranta dwóch staży naukowych: 1.11.2021–30.11.2021 oraz 1.09.2023–30.11.2023, oba w renomowanym Université de Strasbourg, Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaire (I.S.I.S.) pod kierunkiem utalentowanego profesora Paolo Samori.

Pan mgr Tomasz Chudziak prezentował wyniki swoich badań na międzynarodowych konferencjach naukowych. Jest autorem lub współautorem kilku wystąpień ustnych czy komunikatów posterowych, które przedstawił na uznanych konferencjach tematycznych we Francji, Włoszech czy Portugalii.

Całokształt dorobku Pana mgr Tomasza Chudziaka, jak na relatywnie krótki okres Jego dotychczasowej działalności naukowej oceniam na poziomie bardzo dobrym.

Wniosek końcowy

Podsumowując, chciałbym zaznaczyć wkład Pana mgr Tomasza Chudziaka w rozwój uprawianej dyscypliny naukowej, w szczególności w zakresie działań dotyczących syntezy i charakterystyki zredukowanego tlenku grafenu (rGO) za pomocą metod termicznego wyprażania i chemicznej redukcji tlenku grafenu (GO), które są kluczowe dla potencjalnego zastosowania rGO w elektronice. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania badań, jak i forma przedstawienia wyników świadczą o kompetencjach naukowo-badawczych Doktoranta i są dowodem Jego dobrego poziomu przygotowania do dalszego prowadzenia badań naukowych.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pana mgr Tomasza Chudziaka zatytułowanej „*New generation of sensors based on graphene-functionalized materials*” (wersja polska: „*Nowa*

generacja czujników bazujących na sfunkcjonalizowanych materiałach grafenowych”)
stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymogi formalne i zwyczajowe w świetle istniejącego prawa.

Wniosuję zatem do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wkład Doktoranta w rozwój uprawianej dyscypliny; zakres, poziom i istotne znaczenie wykonanych badań oraz nade wszystko Jego zaangażowanie, jak również aktywność naukową wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej. Ponadto, kluczowe wyniki, stanowiące odniesienie do celu i zakresu pracy, zostały opublikowane we wiodących czasopismach o obiegu międzynarodowym oraz zaprezentowane na uznanych konferencjach.

Julem Kłopiński