

Częstochowa, 15.02.2021r.

dr hab. Joanna Lach, prof. PCz
Politechnika Częstochowska
Wydział Infrastruktury i Środowiska
ul. Brzeźnicka 60a,
42-215 Częstochowa

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Piotra Kamedulskiego pt.: „Modyfikacja materiałów węglowych pod wpływem oddziaływań z małymi cząsteczkami organicznymi oraz heteroatomami”

Podstawa przygotowania recenzji

Niniejszą recenzję przygotowano na zlecenie Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Wydziału Chemii UMK w Toruniu na podstawie umowy Nr 2/2021.

Celowość podjęcia tematu

Jednym z ważniejszych wyzwań XXI wieku jest pozyskiwanie energii z odnawialnych źródeł oraz jej magazynowanie. Konieczne jest więc poszukiwanie i udoskonalanie metod pozyskiwania energii m.in. ze słońca. Jednym z ciekawszych rozwiązań jest wykorzystanie ogniw fotowoltaicznych III generacji typu DSSC, w których główną rolę odgrywa barwnik. W ostatnich latach coraz większa popularność zyskują związki oligoheterocykliczne zawierające siarkę tlen lub azot. Usprawnienie i poprawa wydajności źródeł energii związane są z wykorzystywaniem coraz to lepszych materiałów elektrodowych. Badania metod tworzenia materiałów hybrydowych na bazie nośników węglowych np. węgli aktywnych lub nanorurek węglowych, tiofenu i jego pochodnych oraz pojedynczych heteroatomów jest bardzo istotne zarówno z punktu poznawczego jak i użytecznego. Badania te mogą przyczynić się do poszerzenia wiedzy i rozwoju dyscypliny.

Zatem, w kontekście tego co zasignalizowałam powyżej, uważam, że zarówno temat pracy, zawarty nowatorski pomysł na jej realizację, jak i przyjęty zakres uważam za prawidłowy i jak najbardziej zasadny.

Ocena struktury pracy

Przedstawiona do recenzji dysertacja doktorska składa się z 5 publikacji naukowych wydanych w latach 2018-2020 i jednego zgłoszenia patentowego. Wszystkie publikacje są współautorskie, przy czym w 5 artykułach i zgłoszeniu patentowym Doktorant jest pierwszym autorem. W sześciu dokonaniach publikacyjno-patentowych wkład Kandydata wynosi od 50-60%, a w jednym 30%. Spośród sześciu zgłoszonych artykułów pięć posiada IF mieszczący się w zakresie od 1,499 do 4,570.

Zbiór publikacji poprzedzony jest 23 stronicowym przewodnikiem w języku polskim i streszczeniami (w języku polskim i angielskim). Ponadto w pracy znajduje się wykaz skrótów, spis publikacji tworzących dysertację, oświadczenia współautorów o procentowym udziale Doktoranta przy przygotowaniu publikacji oraz pełny wykaz dorobku naukowego i życiorys naukowy Kandydata.

Przewodnik poprzedzający zbiór artykułów zawiera uzasadnienie podjęcia tematu, cele, przedstawienie problemów badawczych zawartych w publikacjach, a także wnioski. Do tej części dołączono ponadto spis 16 artykułów, które są uzupełnieniem publikacji zawartych w artykułach. Sumarycznie do sporządzenia dysertacji doktorskiej wykorzystano ponad 300 pozycji literaturowych.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Główna część przedstawionej do recenzji dysertacji naukowej jest podzielona na pięć rozdziałów. Pierwszy z nich zatytułowany „Omówienie celu naukowego przedłożonych publikacji oraz najważniejszych wyników” zawiera uzasadnienie podjęcia tematu badań oraz przedstawienie ich celu. Zaproponowany temat tworzenia nowych hybrydowych materiałów poprzez modyfikacje różnych materiałów węglowych małymi związkami organicznymi (oligotiofenami) jest nowatorski i bardzo ciekawy zarówno z poznawczego, jak i w perspektywie praktycznego punktu widzenia. Doktorant podkreślił brak doniesień literaturowych dotyczących użycia do tego celu podłoży węglowych. W związku z tym zaproponował cel nadrzędny pracy jako otrzymywanie materiałów węglowych modyfikowanych poprzez adsorpcję małych cząsteczek organicznych (tiofenu). Zaplanowano badania na różnych materiałach węglowych: dwóch komercyjnych węglach aktywnych, jednym wykonanym przez doktoranta, nanorurkach węglowych, grafenie, płatkach grafenowych. Ponadto, biorąc pod uwagę trudności związane z modyfikacją płaszczyzn grafenowych Doktorant wyznaczył sobie kolejny cel jakim było wytworzenie 3D grafenu oraz wprowadzenie do płatków grafenowych azotu oraz siarki z wykorzystaniem naświetlania promieniami gamma. Ponadto Doktorant postawił sobie za cel również przygotowanie modeli reprezentujące układy związek organiczny - materiał węglowy. Kandydat założył również uzupełnienie wyników badań obliczeniami oddziaływań międzymolekularnych układów związek organiczny - nanorurki węglowe. Doktorant w przekonujący sposób uzasadnił wybór obszaru badań i przedstawiła prawidłowo cele pracy oraz jej zakres. Wydaje się, że korzystniejsze z punktu technicznego pisanie pracy i jej czytelności byłoby wyraźne oddzielenie poszczególnych celów pracy, pomimo że oczywiście są z sobą związane.

Następny rozdział zatytułowany „Badania prowadzone w ramach dysertacji” zawiera siedem podrozdziałów odpowiadających problemom badawczym zawartym w pracy.

Podrozdział 2.1. dotyczy „Syntezy hybrydowych materiałów przez enkapsulację małych cząsteczek organicznych w porach komercyjnego węgla typu Norit”. W ramach tego podrozdziału Doktorant przeprowadził adsorpcję wybranych pochodnych tiofenu 3T oraz 6T na dwóch typach komercyjnych węgla aktywnego Norit oraz poddanych procesowi utleniania za pomocą nadtlenu wodoru. W wyniku badań Kandydat na doktora stwierdził m.in., że proces adsorpcji nie doprowadził do destrukcji adsorbowanych związków organicznych, a tym samym

sobą płaszczyznami grafenowymi zmusza do wstępnego ich rozdzielenia i spowodowania ich trwałej separacji. Istnieje kilka metod uzyskania płatków grafenowych, które opisano i porównano w ramach dysertacji. Ten temat został szeroko i wnikliwie przedstawiony w artykule:

Kamedulski P., Ilnicka A., Łukaszewicz J. P., Selected Aspects of Graphene Exfoliation as an Introductory Step Towards 3D Structuring of Graphene Nano-Sheets (Current Graphene Science 2018)

w którym udział Doktoranta wynosiła 60%, a ponadto pełnił w nim rolę autora do korespondencji.

Piątym problemem badawczym jest „Skuteczna trójwymiarowa funkcjonalizacja grafitu do 3D grafenu poprzez zastosowanie metody mokrej eksfoliacji dla stworzenia porowatej platformy węglowej do enkapsulacji małych cząsteczek organicznych lub insercji heteroatomów”. W ramach tej części przedstawiono wyniki tworzenia z grafitu trójwymiarowego 3D grafenu autorską metodą mokrej eksfoliacji. W wyniku tej obróbki otrzymano materiały o znacznie większej powierzchni dochodzącej do 333 m²/g, podczas gdy powierzchnia materiału wyjściowego wynosiła 25 m²/g. Przeprowadzono dogłębną charakterystykę otrzymanych materiałów grafenowych 3D za pomocą kilka metod instrumentalnych: obrazowanie XPS, HRTEM, SEM, analizę elementarną, spektroskopię Ramana, niskotemperaturową adsorpcję azotu.

Kamedulski P., Ilnicka A., Łukaszewicz J. P., Skorupska M., Highly effective three-dimensional functionalization of graphite to graphene by wet chemical exfoliation methods (Adsorption 2019, IF=2,639; MNiSW=70pkt.).

Następny problem badawczy dotyczy insercji heteroatomów i tworzenia heteroatomowych grup funkcyjnych w grafenie. W związku z wypełnianiem porów i zmniejszaniem porowatości w wyniku adsorpcji tiofenu Doktorant zaproponował metodę wprowadzania heteroatomów z niewielkim ograniczeniem ich porowatości. Ponieważ wprowadzenie heteroatomów do grafenu jest bardzo trudne zaproponowano suchą i mokra metodę radiacyjną. Naświetlanie płatków grafenowych promieniowaniem gamma powoduje powstanie reaktywnych miejsc w powierzchni grafenu, a także reaktywnych form heteroatomów (azotu). Skutkuje to powstaniem grup funkcyjnych (w przypadku azotu czwartorzędowych). Grupy te o charakterze elektrodonorowym mają znaczenie np. przy budowie elektrod w ogniwach słonecznych. Wyniki tych badań zostały przedstawione w artykule:

Kamedulski P., Truszkowski S., Łukaszewicz J. P., Highly effective methods of obtaining N-doped Graphene by gamma irradiation (Materials 2020; IF 3,424, MNiSW =140 pkt.) w którym udział Doktoranta wynosiła 50%.

Ostatni, siódmy problem badawczy nosi tytuł „Opracowanie wytycznych do powszechnego stosowania metody radiacyjnej dla skutecznej i prostej insercji heteroatomów do grafenu”. Ten rozdział nie ma jednak badawczego charakteru, a bardziej użyteczny. Ta część dysertacji dotyczy opracowania zgłoszenia patentowego, wynikającego z wyników badań

omówionych w podrozdziale 2.6. Jest to bardzo istotne podsumowanie wcześniejszych badań ponieważ jest pierwszym krokiem ku ich komercjalizacji.

Wszystkie przedstawione w dysertacji badania dotyczące tworzenia nowych sorbentów, modyfikacji oligotiofenami i wprowadzaniem heteroatomów są potwierdzone wieloma różnorodnymi badaniami instrumentalnymi takimi jak: niskotemperaturową adsorpcję azotu analizę elementarną, obrazowanie SEM, HRTEM, XRD, XPS, spektroskopię Ramana. Tak szerokie badania pozwoliły na wyjaśnienie zjawisk i mechanizmów odpowiedzialnych za uzyskane efekty.

Rozdział 3 dysertacji to Podsumowanie, a 4 Wnioski. Są to rozdziały o wysokiej wartości merytorycznej, podobnie zresztą jak cała praca. Niemniej rozdział 3 jest bardzo krótki, a 4 ma raczej formę podsumowania i wniosków niż samych wniosków. Połączenie więc tych rozdziałów w jeden pt. „Podsumowanie i wnioski” lepiej odzwierciedlałoby ich treści. Brak jest również tradycyjnie wypunktowanych wniosków, które zostały zamieszczone w tekście, ale w formie ciągłego tekstu. Takie wyraźne ich wyróżnienie byłoby czytelniejsze i łatwiejsze w odbiorze dla odbiorcy. Ponadto wnioski zostały podzielone zgodnie z zadaniami badawczymi, a tym samym z publikacjami. Wydawałoby się jednak celowe połączenie informacji z tych artykułów w całość właśnie w tym rozdziale i np. ocenę między sobą materiałów węglowych użytych jako nośniki oligotiofenów.

Końcowa ocena rozprawy doktorskiej

Doktorant w pełni zrealizował założone ambitne cele pracy. W pracy podjął się tematów, które są nowatorskie i/lub słabo opisane w literaturze. Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta można zaliczyć:

- Udowodnienie, że możliwe jest utworzenie materiału hybrydowego na bazie komercyjnych węgli i małych związków organicznych (barwników tiofenowych), potencjalnie możliwych do wykorzystania przy tworzeniu ogniw słonecznych DSSC.
- Wykazanie, że utlenianie węgli aktywnych nie wpływa na poprawę adsorpcji barwnika oligotiofenowego.
- Zaproponowanie sposobu produkcji niedrogich węgli aktywnych z egzotycznego drewna, które charakteryzują się wysoką skutecznością adsorpcji tiofenowych barwników organicznych.
- Zaproponowanie autorskiej metody otrzymywania 3D grafenu
- Opracowanie nowatorskiej metody chemicznej insercji heteroatomów do materiałów grafenowych, w celu wytworzenia powierzchniowych grup funkcyjnych
- Zaproponowanie modeli nanorurek węglowych z zaadsorbowanymi barwnikami tiofenowymi oraz obliczenie oddziaływań międzymolekularnych.

Badania są bardzo dobrze przedstawione. Efekty przeprowadzonych eksperymentów są potwierdzone, a mechanizmy wyjaśnione dzięki wykorzystaniu szeregu badań

instrumentalnych: niskotemperaturowej adsorpcji azotu, analizy elementarnej, obrazowaniu SEM, HRTEM, XRD, XPS, spektroskopii Ramana.

Ponadto należy podkreślić duży ogólny dorobek naukowy Doktoranta. Jest m.in. współautorem 6 publikacji naukowych w czasopismach z listy JCP poza przedstawionymi w dysertacji, trzech rozdziałów w monografii, jednego otrzymanego i 8 zgłoszonych patentów. Jest zarówno kierownikiem grantów (m.in. Preludium 15 z NCN) jak i wykonawcą (np. OPUS 12 – NCN, LIDER-IX NCBiR).

Pytania i uwagi dyskusyjne

Oceniana dysertacja ma wysoki poziom merytoryczny. Wydaje się jednak, że zmniejszenie ilości problemów badawczych, a ich pogłębienie mogłoby dać równie interesujące rezultaty. Nie jest to uwaga krytyczna, a raczej dyskusyjna.

Pewną niepewność, zawsze występującą w przypadku doktoratów opartych na publikacjach wieloautorskich jest konkretny wkład Doktoranta w przedstawione artykuły. W tej pracy podano dokładnie wkład zarówno procentowy jak i typ wykonywanych działań przy prowadzeniu badań i przygotowywaniu publikacji.

Proszę w ramach obrony pracy doktorskiej, aby Doktorant odpowiedział czy do używanie w pracy pojęcia adsorpcji i enkapsulacji mogą być stosowane zamiennie.

W pracy dostrzeżono drobne defekty. Głównie mają one charakter techniczny.

- Z rozdziału 2.3 Autor wyodrębnił tylko jeden podrozdział 2.3.1. W takim przypadku, gdy treści przyporządkujemy tylko jednemu podpunktowi błędne jest jego tworzenie (minimalna liczba podpunktów wynosi 2).
- Wprowadzenie do pracy akapitów pozwoliłoby na uzyskanie bardziej przejrzystego i łatwiejszego w odbiorze dzieła
- Dostrzeżono pewne potoczne wyrażenia:
 - str.17. Ogólnie rzecz biorąc,
 - str. 17. ...enkapsulacja w mezooporach była mniej imponująca.
 - str.21 ...tak ze względów produkcyjnych, jak i ekonomicznych.
- W pracy dostrzeżono bardzo nieliczne błędy stylistyczne.

Wniosek końcowy

Wybór tematu pracy Pana mgr Piotra Kamedulskiego uznaję za trafny i bardzo aktualny zarówno ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych. Założone cele zostały zrealizowane, a ich wyniki prawidłowo zinterpretowano i podsumowano. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie kilku problemów naukowych. Wnosi ona do dyscypliny nauk chemicznych zarówno elementy poznawcze jak i aplikacyjne. Doktorant wykazał się wiedzą teoretyczną, znajomością metod badawczych oraz umiejętnością

samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wnioskowania. Wszystko to świadczy o dużej dojrzałości naukowej Kandydata.

W mojej opinii, rozprawa doktorska przygotowana przez doktorską mgr Piotra Kamedulskiego pt.: „Modyfikacja materiałów węglowych pod wpływem oddziaływań z małymi cząsteczkami organicznymi oraz heteroatomami” odpowiada wymaganiom stawianym pracom doktorskim zgodnie z art.13 Ustawy z dnia 14.03.2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U z 2017r. poz.1789). Wobec powyższego stawiam wniosek do Rady Wydziału Chemii UMK w Toruniu o dopuszczenie Pana mgr Piotra Kamedulskiego do publicznej obrony Jego pracy doktorskiej.

Wniosek o wyróżnienie

W związku z wysokim poziomem merytorycznym dysertacji i jej bardzo dobrym edycyjnym przygotowaniem wnioskuję o jej wyróżnienie. Uzasadniając ten wniosek pragnęłabym podkreślić m.in.:

- ambitnie postawione cele badawcze wymagające wykonanie dużej ilości i dużej różnorodności doświadczeń laboratoryjnych,
- przeprowadzenie nowatorskich badań, nieopisywanych do tej pory w literaturze
- dobór bardzo wielu różnych metod badawczych (badania laboratoryjne, obliczenia matematyczne w celu określenia energii oddziaływań międzymolekularnych układów hybrydowych) dla jak najlepszej realizacji założonych celów
- zastosowanie najnowocześniejszych technik analitycznych i prawidłowa interpretacja ich wyników
- sprawne i wnikliwie przedstawienie badań, których poziom został zweryfikowany m.in. poprzez opublikowanie ich w liczących się czasopismach naukowych,
- wysoki poziom merytoryczny analizy i dyskusji uzyskanych wyników badań,
- przygotowanie zgłoszenia patentowego dotyczącego badań umieszczonych w dysertacji.

Ponadto należy podkreślić bardzo duży ogólny dorobek naukowy Doktoranta

Mając to na uwadze z pełnym przekonaniem wnioskuję o wyróżnienie pracy.

