

Autoreferat

(Postępowanie habilitacyjne)

Wytwarzanie oraz analiza właściwości fizycznych żeli z tlenku grafenu

Dr inż. Krzysztof Tadyszak

Spis treści

Życiorys naukowy	5
Przebieg pracy naukowej	8
Dorobek naukowy przed uzyskaniem stopnia doktora	10
Artykuły	10
Wygłoszone referaty	10
Konferencje	10
Stypendia, Kursy, Nagrody	11
Wyjazdy zagraniczne	11
Dorobek naukowy	12
Wykaz opublikowanych prac naukowych	12
Podsumowanie spisu artykułów	16
Wykaz wygłoszonych referatów	17
Konferencje	18
Projekty badawcze	21
Wykonane recenzje	23
Podsumowanie	24
Działalność dydaktyczna	26
Działalność organizacyjna	26
Staże i wyjazdy zagraniczne	27
Popularyzacja nauki	28
Statystyka	29
Raport liczby cytowań w bazie Scopus	30
Rozliczenie projektu NCN SONATA	31
Publikacje	31
Prace magisterskie z podziękowaniem do projektu	32
Streszczenia w książkach pokonferencyjnych	33
Spis prac stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej	34
Omówienie prac stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej	36
Wstęp	36
Motywacja i cel badań	38
Zastosowania	38
Przedmiot badań	39
Metody badawcze opis metod i urządzeń	40
Preparatyka	40
Wyniki badań - dyskusja	45
Budowa i właściwości mechaniczne	45
Właściwości elektryczne	49
Właściwości magnetyczne	50

Opis analityczny publikacji	55
Zaangażowanie w przygotowanie publikacji.....	55
Streszczenia i wnioski	57
Podsumowanie i najważniejsze osiągnięcia	69
Referencje	71
Oświadczenia odnośnie wkładu do wspólnych publikacji.....	73
Dyplom doktora w dziedzinie nauk fizycznych.....	88

Życiorys naukowy

Dane osobowe		<p>Imię i Nazwisko: Krzysztof Tadyszak</p> <p>Data urodzenia: 14.07.1983r.</p> <p>Miejsce urodzenia: Poznań</p> <p>E-mail: krzysztof.tadyszak@ifmpan.poznan.pl</p> <p>ORCID: 0000-0002-0370-9766</p> <p>Web of Science Researcher ID: K-5271-2019</p> <p>Scopus: 36060479000</p> <p>Scholar: wnllbk8AAAAJ</p>
Wykształcenie	2008-2012	<p>Studia doktoranckie</p> <p>Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, Stopień: dr nauk fizycznych, Specjalność: Fizyka ciała stałego, Rozprawa: Efekty rozmiarowe w przewodzących materiałach węglowych, Opiekun: Dr hab. Maria Augustyniak-Jabłokow</p>
	2003-2008	<p>Studia magisterskie</p> <p>Wydział Fizyki Technicznej Politechnika Poznańska, Tytuł: mgr inż. Fizyki Technicznej, Specjalność: Budowa i eksploatacja aparatury badawczej, Rozprawa: Stabilizacja częstotliwości pracy lasera barwnikowego, pierścieniowego, Opiekun: Dr hab. Bogusław Furmann</p>
	1998-2003	<p>Technikum elektroniczne</p> <p>Zespół Szkół Elektrycznych nr 2 w Poznaniu, Tytuł zawodowy: Technik Elektronik, Specjalność: Podsystemy i sieci komputerowe, Rozprawa: Budowa miernika częstotliwości, Opiekun: Mgr inż. Małgorzata Czerniejewicz</p>
Zatrudnienie	09.2019-08.2021	Stażysta podoktorski na Wolnym Uniwersytecie w Berlinie oraz naukowiec wizytujący w Centrum Helmholtza w Berlinie
	2019 - 2016-2018 2012-2013	Fizyk w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

	2013-2019	Pracownik naukowo-techniczny/Stażysta podoktorski w Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Komisje Eksperskie	2021 2018-2020	<p>Ekspert, Czeska Fundacja Nauki (The Czech Science Foundation (GACR))</p> <p>Ekspert, Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej (od 2020)</p> <p>Ekspert, Serbska Fundacja Nauki (od 2019)</p> <p><i>Ekspert, Fundacja na rzecz Nauki Polskiej (od 2018)</i></p> <p>Ekspert, Narodowe Centrum Nauki i Rozwoju (od 2018)</p> <ul style="list-style-type: none"> - „Szybka ścieżka” dla MŚP - II polsko-chiński konkurs bilateralny 2019 - M-ERA.NET 3 Call 2021
Członkostwo w organizacjach, związkach, stowarzyszeniach, komisjach naukowych	2021 2009-2019	<p>Członek redakcji (Section Editor) MDPI Applied Sciences (ISSN: 2076-3417)</p> <p>Dwukrotnie członek komisji do spraw nadawania stopni doktora na Wydziale Biologii, Chemii, Farmacji na Wolnym Uniwersytecie w Berlinie (od 15.10.2019)</p> <p>Członek Związku Zawodowego Nauczycieli Akademickich Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (02. 2019-22.11.2019)</p> <p><i>Członek komitetu organizacyjnego IV Forum EMR-PL Poznań, (czerwiec 27-29, 2016)</i></p> <p>Członek Polskiej Grupy Elektronowego Rezonansu Magnetycznego (PG-EMR) (od 2016)</p> <p><i>Członek Polskiego Towarzystwa Węglowego (od 2009)</i></p>

Szkolenia, kursy	13.04.2021	Kurs internetowy w HZB: a) przeciwdziałanie korupcji, b) ochrona danych (Online HZB training: a) Preventing Corruption, b) Data protection)
	13 -15.10.2020	EasySpin Academy 2020 – kurs online Matlab i EasySpin
	25.09.2019	Certyfikat Federalnego Urzędu Ochrony Przed Promieniowaniem (Bundesamt für Strahlenschutz) Numer rejestru DEC600359164 wydany 25.09.2019r, Berlin
	17.05.2018	Kurs w NCBIr dotyczący ewaluacji wniosków POIR 2014-2020, Warszawa, Polska
	2-6.11.2015	Szkolenie łączne dla osób odpowiedzialnych za planowanie, wykonywanie procedur i doświadczeń, uśmiercających zwierzęta oraz doszkolenie dla opiekunów PoLASA, Poznań, Polska
	2014	From idea to commercialization. Self-presentation and communication Poznań 29.09 – 3.10.2014 Projekt POKL.04.01.01-00-049/13 Autopresentation and communication, dr hab. Hanna Mamzer, Poznań, Poland 2014 Principles of Entrepreneurship - how to start a Bio-tech Company in Poland, Maciej Kokorniak, 2014 Poznań, Polska Business principles introduction, Waldemar Osowczyk, Poznań, Poland 2014 Training in Entrepreneurship, Innovation and Technology Transfer, dr Adriano Savoini, Poznań, Poland 2014 Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, Kurs obsługi Mikroskopu Sił Atomowych AFM, 24.03.2014, Poznań, Polska
	2012	Kurs: Narzędzia nanotechnologii. Mikroskopia Elektronowa i Mikroanalitka, Śrem, 21.05-23.05.2012

Przebieg pracy naukowej

Karierę naukową rozpocząłem w roku 2003 przystępując do jednolitych, pięcioletnich studiów magisterskich (2003-2008r.) na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, posiadając już wcześniej zdobyty tytuł zawodowy technika elektronika. Pracę magisterską pt. „Stabilizacja częstotliwości pracy lasera barwnikowego, pierścieniowego” obroniłem w roku 2008, pod opieką dr hab. Bogusława Furmanna. W tym samym roku rozpocząłem studia doktoranckie w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu pod opieką dr hab. Marii Augustyniak-Jabłokow. W trakcie trwania doktoratu otrzymałem stypendium konferencyjne IFMPAN (Nr74/E-66/M/2011) dzięki któremu odbyłem dwa krótko terminowe staże naukowe: pierwszy w Moskwie w Instytucie Enikopolova materiałów syntetycznych i polimerowych (Rosja, 2011) oraz drugi w Instytucie Maxa Plancka Chemii Bionieorganicznej w Mülheim an der Ruhr (Niemcy, 2011). W 2013 roku obroniłem z wyróżnieniem rozprawę doktorską pt. „Efekty rozmiarowe w przewodzących materiałach węglowych”. Prowadzone badania dotyczyły analizy właściwości magnetycznych związanych z występowaniem rodników oraz defektów strukturalnych w naturalnych materiałach węglowych (tj. antracyt, wyższy antraksolit) oraz w grafenie. Główną metodą badawczą była spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Stosowałem techniki EPR fali ciągłej i impulsowe w zakresie temperatur 4.2-300 K. Przy pomocy techniki fali ciągłej określałem podstawowe właściwości próbek tj. liczba centrów paramagnetycznych, liczba i rodzaje źródeł sygnału EPR, a techniką impulsową badałem czasy elektronowej relaksacji spinowej i oddziaływania centrów paramagnetycznych z pobliskimi jądrami, metodą wykorzystującą modulację obwiedni echa spinowego (ESEEM). Dodatkowymi technikami wykorzystywanymi w trakcie studiów doktoranckich były: badania podatności magnetycznej, proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego, magnetooporu, czynnika Halla. Po zakończeniu studiów doktoranckich zostałem zatrudniony na dwa lata na stanowisku stażysta podoktorski (Postdoctoral researcher) w Centrum Nanobiomedycznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w projekcie pt.: „Środowiskowe Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie w zakresie eksperymentalnej nanotechnologii-elektroniki i fotowoltaiki” (POKL.04.03.00-00-015/12). W trakcie trwania tego projektu rozpocząłem prowadzenie badań metodą obrazowania elektronowym rezonansem paramagnetycznym (EPRI), początkowo, na fantomach o różnych kształtach wypełnionych roztworami zawierających stabilne rodniki (DPPH, rodniki tritylowe). Po zatrudnieniu jako stażysta podoktorski w kolejnym dwuletnim projekcie typu OPUS finansowanym przez NCN pt.: „Kwantyfikacja natlenienia tkanek nowotworowych mierzonych techniką BOLD-MRI - kalibracja oksymetrią EPRI” rozpocząłem prowadzenie badań in-vivo metodą obrazowania EPR na myszach. Projekt miał na celu wykrycie i skwantyfikowanie obszarów hipoksyjnych w wybranych typach guzów wszczepionych myszom. W trakcie trwania tego projektu zostałem kierownikiem projektu SONATA finansowanym przez NCN pt.: „Analiza właściwości magnetycznych dwu- i trójwymiarowych struktur tlenku grafenu” (2016/21/D/ST3/00975). Projekt został zrealizowany planowo i zakończył się po 3 latach w styczniu 2020r. W celu realizacji projektu wytwarzałem hydro- i aerożele tlenku grafenu (piany) oraz badałem ich właściwości magnetyczne, elektryczne i mechaniczne. Główne metody używane przeze mnie to EPR fali ciągłej, impulsowy EPR, obrazowanie EPRI, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDX), temperaturowe pomiary stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego. Dodatkowe impulsowe badania EPR, niemożliwe do zrealizowania w Polsce, wykonałem w laboratorium Prof. Daniela Goldfarb w Izraelu, w Instytucie Naukowym Weizmanna, w trakcie trzymiesięcznego stażu naukowego. Brałem udział w realizacji innych projektów badawczych jako wykonawca:

- Projekt NCN typu OPUS (2016/21/B/ST4/02064) pt. „Racjonalne projektowanie nanomagnetyków molekularnych: synteza, charakterystyka, opis teoretyczny oraz komputerowe modelowanie ich właściwości” kierowany przez Prof. Czesława Rudowicza. W projekcie zajmowałem się modelowaniem parametrów pola krystalicznego b_k^q rozszczepienia w polu zerowym (Zero Field Splitting), elementów tensora g, energii rozszczepienia poziomów spinowych jonów metali przejściowych $3d^{4,6}$ w układach typu magnesy molekularne (Single Ion Magnet - SIM).
- Projekt NCN typu HARMONIA (2012/04/M/ST3/00817) pt.: „Modelowanie właściwości spektroskopowych próbników wysokiego ciśnienia do badań HMF-EMR” kierowany przez Prof. Czesława Rudowicza. W projekcie zajmowałem się modelowaniem parametrów pola krystalicznego/ligandów b_k^q rozszczepienia w polu zerowym (Zero Field Splitting).
- Projekt NCN typu SONATA (2016/23/D/ST3/02121) pt.: „Właściwości transportowe grafenowych zaworów spinowych z kontaktami ze stopów Heuslera” kierowany przez dr Karola Załęskiego. W projekcie zajmowałem się pomiarami stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego metodą czteropunktową.

W trakcie ostatnich dwóch lat zostałem ekspertem naukowym w kilku instytucjach naukowych: Narodowe Centrum Nauki i Rozwoju (od 2018), Fundacja na rzecz Nauki Polskiej (od 2018), Serbska Fundacja Nauki (od 2019), Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej (od 2020), Czeska Fundacja Nauki (od 2021). Od 2021 roku jestem członkiem sekcji edytorskiej MDPI Applied Sciences (ISSN: 2076-3417, section editor).

We wrześniu 2019r. otrzymałem szansę dołączenia do grupy Prof. Thomasa Risse z (FU-Berlin) oraz Prof. Klausa Lipsa z (HZB) jako stażysta podoktorski zatrudniony przez dwa lata w Wolnym Uniwersytecie Berlińskim (FU-Berlin) oraz naukowiec wizytujący w Centrum Helmholtza w Berlin (HZB) w ramach projektu Germany's Excellence Strategy EXC 2008/1–390540038 “Unifying Systems in Catalysis (UniSysCat)”. W tym projekcie zajmowałem się projektowaniem i budową układu do heterogenicznej katalizy wykorzystującego do pomiaru jednocześnie metodę spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis i EPR (in-situ). Metodą EPR rejestrowałem widmo katalizatora umieszczonego w rezonatorze, a metodą absorpcyjną w zakresie UV-Vis rejestrowałem widmo cieczy (np. alkohol, błękit metylowy) podlegającej katalitycznej przemianie. W kolejnej fazie w Centrum Helmholtza projekt zakładał badania katalizatora węglowego domieszkowanego wysokospinowymi jonami metali przejściowych ($S \geq 1$) przy pomocy metod impulsowych EPR - 94, 263 GHz oraz 2 THz (z synchrotronu BESSY II) oraz przy pomocy nowatorskiego mikroprocesorowego spektrometru EPR (lab-on-a-chip) rozwijanego w grupie Prof. K. Lipsa. W 2020 roku otrzymałem grant badawczo/pomiarowy dotyczący badań EPR nanomagnesów molekularnych (202-09761-ST, $Ni^{2+}(S=1)$ - based molecular nanomagnets) w zakresie THz z wykorzystaniem synchrotronu BESSY II w Centrum Helmholtza w Berlinie (Helmholtz-Zentrum Berlin, HZB). Projekt został zrealizowany w maju 2021r.

Dorobek naukowy przed uzyskaniem stopnia doktora

Artykuły

1. Augustyniak-Jabłokow, M.A., Sukhanov A., Kurzeja L., **Tadyszak, K.**, Voronkova Violeta K. Badania EPR kompozytów polipropylenu i polietylenu z szungitem i antracytem (2009) Karbo, 2, pp. 83-90.
2. Augustyniak-Jabłokow, M.A., Yablokov, Y.V., Andrzejewski, B., Kempieński, W., Łoś, S., **Tadyszak, K.**, Yablokov, M.Y., Zhikharev, V.A. EPR and magnetism of the nanostructured natural carbonaceous material shungite(2010) Physics and Chemistry of Minerals, 37 (4), pp. 237-247, DOI: 10.1007/s00269-009-0328-9.
3. Hoffmann, S.K., Goslar, J., **Tadyszak, K.** Electronic structure and dynamics of low symmetry Cu^{2+} complexes in kainite-type crystal $\text{KZnClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: EPR and ESE studies (2010) Journal of Magnetic Resonance, 205 (2), pp. 293-303, DOI: 10.1016/j.jmr.2010.05.014.
4. Augustyniak-Jabłokow, M.A., **Tadyszak, K.**, Maćkowiak, M., Yablokov, Y.V. EPR evidence of antiferromagnetic ordering in single-layer graphene (2011) Physica Status Solidi – Rapid Research Letters, 5 (8), pp. 271-273, DOI: 10.1002/pssr.201105234.
5. Gilman, A., Yablokov, M., Augustyniak-Jablokov, M., **Tadyszak, K.**, Kuznetsov, A. Polymerization of 1-Naphthylamine by DC discharge (2012) Journal of Physics: Conference Series, 406 (1), art. no. 012020, DOI: 10.1088/1742-6596/406/1/012020.
6. Augustyniak-Jabłokow, M.A., **Tadyszak, K.**, Maćkowiak, M., Lijewski, S. ESR study of spin relaxation in graphene (2013) Chemical Physics Letters, 557, pp. 118-122, DOI: 10.1016/j.cplett.2012.12.018.
7. Yablokov, M.Yu., Gilman, A.B., Augustyniak-Yablokov, M.A., **Tadyszak, K.**, Kuznetsov, A.A. An ESR study of the polymer synthesized from 1-aminonaphthalene by plasma polymerization (2013) High Energy Chemistry, 47 (5), pp. 273-275, DOI: 10.1134/S0018143913050159.

Wygłoszone referaty

1. **Stabilizacja częstotliwości pracy lasera barwnikowego pierścieniowego**
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, 24.10.2008
2. **Elektronowy Rezonans Spinowy**
Poznań Uniwersytet Adama Mickiewicza, 2.04.2009
3. **Wstęp do teorii Dysona**
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, 15.03.2010
4. **Efekty rozmiarowe w przewodzących materiałach węglowych**
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, 30.05.2011

Konferencje

1. **8 Carbon Symposium** Toruń, 2-5.09.2009 Plakat: EPR study of polymer composite material with shungite
2. **Poznańskie Sympozjum Polimerowe** Poznań 5.03.2010 Uniwersytet Adama Mickiewicza, Plakat: Modyfikacja struktury elektronowej w kompozycie poliolefinowym
3. **II Spotkanie użytkowników Bruker Polska** Poznań 27 - 28.10.2009
4. **V Scientific and Technical Conference Carbon Materials & Polymer Composites** Ustroń–Jaszowiec, Polska 8-10.12.2010 Plakat: Origin of the paramagnetic centers in anthracite
5. **International Conference "Resonances in Condensed Matter" devoted to the centenary of Prof S.A. Altshuler** Rosja, Kazań, 21 - 25.06.2011 Plakat: Spin relaxation in the pristine single-layer graphene
6. **XIV International Young Scientists School "Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications"** Rosja, Kazan, 20 - 25.06.2011 Plakat: "EPR study of spin relaxation in the single-layer graphene"

Stypendia, Kursy, Nagrody

Stypendium konferencyjne (Nr74/E-66/M/2011), Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, 03.2011, Poznań

Kurs: Narzędzia nanotechnologii. Mikroskopia Elektronowa i Mikroanalityka, 21.05-23.05.2012, Śrem, Polska

Wyróżnienie rozprawy doktorskiej "*Efekty rozmiarowe w przewodzących materiałach węglowych*" przez Radę Naukową Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk (10.2013, Poznań, Polska).

Wyjazdy zagraniczne

12-18.06.2011

Enikolopov Institute of Synthetic and Polymeric Materials in Moscow, Rosja

1-15.12.2011

Max Planck Institute for Bioanorganic Chemistry in Mülheim an der Ruhr, Niemcy

Dorobek naukowy

Wykaz opublikowanych prac naukowych

1. Augustyniak-Jabłokow, M.A., Sukhanov A., Kurzeja L., **Tadyszak, K.**, Voronkova Violeta K. Badania EPR kompozytów polipropylenu i polietylenu z szungitem i antracytem (2009) Karbo, 2, pp. 83-90.
2. Augustyniak-Jabłokow, M.A., Yablokov, Y.V., Andrzejewski, B., Kempieński, W., Łoś, S., **Tadyszak, K.**, Yablokov, M.Y., Zhikharev, V.A. EPR and magnetism of the nanostructured natural carbonaceous material shungite(2010) Physics and Chemistry of Minerals, 37 (4), pp. 237-247, DOI: 10.1007/s00269-009-0328-9.
3. Hoffmann, S.K., Goslar, J., **Tadyszak, K.** Electronic structure and dynamics of low symmetry Cu^{2+} complexes in kainite-type crystal $\text{KZnClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: EPR and ESE studies (2010) Journal of Magnetic Resonance, 205 (2), pp. 293-303, DOI: 10.1016/j.jmr.2010.05.014.
4. Augustyniak-Jabłokow, M.A., **Tadyszak, K.**, Maćkowiak, M., Yablokov, Y.V. EPR evidence of antiferromagnetic ordering in single-layer graphene (2011) Physica Status Solidi – Rapid Research Letters, 5 (8), pp. 271-273, DOI: 10.1002/pssr.201105234.
5. Gilman, A., Yablokov, M., Augustyniak-Jablokov, M., **Tadyszak, K.**, Kuznetsov, A. Polymerization of 1-Naphthylamine by DC discharge (2012) Journal of Physics: Conference Series, 406 (1), art. no. 012020, DOI: 10.1088/1742-6596/406/1/012020.
6. Augustyniak-Jabłokow, M.A., **Tadyszak, K.**, Maćkowiak, M., Lijewski, S. ESR study of spin relaxation in graphene (2013) Chemical Physics Letters, 557, pp. 118-122, DOI: 10.1016/j.cplett.2012.12.018.
7. Yablokov, M.Yu., Gilman, A.B., Augustyniak-Yablokov, M.A., **Tadyszak, K.**, Kuznetsov, A.A. An ESR study of the polymer synthesized from 1-aminonaphthalene by plasma polymerization (2013) High Energy Chemistry, 47 (5), pp. 273-275, DOI: 10.1134/S0018143913050159.
8. Czechowski, T., Chlewicki, W., Baranowski, M., Jurga, K., Szczepanik, P., Szulc, P., **Tadyszak, K.**, Kedzia, P., Szostak, M., Malinowski, P., Wosinski, S., Prukala, W., Jurga, J. Two-dimensional EPR imaging with the rapid scan and rotated magnetic field gradient (2014) Journal of Magnetic Resonance, 248, pp. 126-130, DOI: 10.1016/j.jmr.2014.09.022.
9. **Tadyszak, K.**, Maćkowiak, M., Augustyniak-Jabłokow, M.A., Strzelczyk, R. FMR evidence of ferromagnetic correlations at zigzag edge states in single-layer graphene (2014) Journal of Molecular Structure, 1076, pp. 31-34, DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.07.047.
10. Hoffmann, S.K., Goslar, J., Lijewski, S., **Tadyszak, K.**, Zalewska, A., Jankowska, A., Florczak, P., Kowalak, S. EPR and UV-vis study on solutions of Cu(II) dmit complexes and the complexes entrapped in zeolite A and ZIF-Cu(II)_2 (2014) Microporous and Mesoporous Materials, 186, pp. 57-64, DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.11.029.

11. Augustyniak-Jabłokow, M.A., Maćkowiak, M., **Tadyszak, K.**, Strzelczyk, R. FMR evidence of stable ferromagnetic correlations at zigzag edge states in graphene (2015) *Acta Physica Polonica A*, 127 (2), pp. 537-539, DOI: 10.12693/APhysPolA.127.537.
12. Mrówczyński, R., Coy, L.E., Scheibe, B., Czechowski, T., Augustyniak-Jabłokow, M., Jurga, S., **Tadyszak, K.** Electron Paramagnetic Resonance Imaging and Spectroscopy of Polydopamine Radicals (2015) *Journal of Physical Chemistry B*, 119 (32), pp. 10341-10347, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01524.
13. **Tadyszak, K.**, Augustyniak-Jabłokow, M.A., Więckowski, A.B., Najder-Kozdrowska, L., Strzelczyk, R., Andrzejewski, B. Origin of electron paramagnetic resonance signal in anthracite (2015) *Carbon*, 94, pp. 53-59, DOI: 10.1016/j.carbon.2015.06.057.
14. Babayevska, N., Peplińska, B., Jarek, M., Yate, L., **Tadyszak, K.**, Gapiński, J., Iatsunskyi, I., Jurga, S. Synthesis, structure, EPR studies and up-conversion luminescence of $\text{ZnO:Er}^{3+}\text{Yb}^{3+}@ \text{Gd}_2\text{O}_3$ nanostructures (2016) *RSC Advances*, 6 (92), pp. 89305-89312, DOI: 10.1039/c6ra18393j.
15. **Tadyszak, K.**, Boš-Liedke, A., Jurga, J., Baranowski, M., Mrówczyński, R., Chlewicki, W., Jurga, S., Czechowski, T. Overmodulation of projections as signal-to-noise enhancement method in EPR imaging (2016) *Magnetic Resonance in Chemistry*, 54 (2), pp. 136-142, DOI: 10.1002/mrc.4330.
16. **Tadyszak, K.**, Strzelczyk, R., Coy, E., Maćkowiak, M., Augustyniak-Jabłokow, M.A. Size effects in the conduction electron spin resonance of anthracite and higher anthraxolite (2016) *Magnetic Resonance in Chemistry*, 54 (3), pp. 239-245, DOI: 10.1002/mrc.4373.
17. Coy, L.E., Yate, L., Ventura, J., Załęski, K., **Tadyszak, K.**, Ferrater, C., Polo, M.C., Varela, M. Orientation dependent Ti diffusion in YNMO/STO thin films deposited by pulsed laser deposition (2016) *Applied Surface Science*, 387, pp. 864-868, DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.06.144.
18. Fedaruk, R., Strzelczyk, R., **Tadyszak, K.**, Markevich, S.A., Augustyniak-Jabłokow, M.A. Effect of Rabi splitting on the low-temperature electron paramagnetic resonance signal of anthracite (2017) *Journal of Magnetic Resonance*, 274, pp. 73-79, DOI: 10.1016/j.jmr.2016.11.009.
19. Kardava, I., **Tadyszak, K.**, Gulua, N., Jurga, S. The software for automatic creation of the formal grammars used by speech recognition, computer vision, editable text conversion systems, and some new functions (2017) *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 10225, art. no. 102251Q, DOI: 10.1117/12.2267687.
20. Rudowicz, C., **Tadyszak, K.** Single magnetic $3d^N$ adatoms on surfaces – Proper outlook on compatibility of orthorhombic zero-field splitting parameters and their relationships with magnetic anisotropy quantities (2017) *Polyhedron*, 127, pp. 126-134, DOI: 10.1016/j.poly.2017.01.052.
21. Kabacińska, Z., Yate, L., Wencka, M., Krzymiński, R., **Tadyszak, K.**, Coy, E. Nanoscale Effects of Radiation (UV, X-ray, and γ) on Calcite Surfaces: Implications for its Mechanical and Physico-Chemical Properties (2017) *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (24), pp. 13357-13369, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b03581.

22. **Tadyszak, K.**, Kertmen, A., Coy, E., Andruszkiewicz, R., Milewski, S., Kardava, I., Scheibe, B., Jurga, S., Chybczyńska, K. Spectroscopic and magnetic studies of highly dispersible superparamagnetic silica coated magnetite nanoparticles (2017) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 433, pp. 254-261, DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.03.025.
23. **Tadyszak, K.**, Rudowicz, C. EMR data on Mn(III; $S = 2$) ions in MnTPPCl complex modelled by microscopic spin hamiltonian approach (2017) *Acta Physica Polonica A*, 132 (1), pp. 15-18, DOI: 10.12693/APhysPolA.132.15.
24. **Tadyszak, K.**, Rudowicz, C., Ohta, H., Sakurai, T. Electron magnetic resonance data on high-spin Mn(III; $S = 2$) ions in porphyrinic and salen complexes modeled by microscopic spin Hamiltonian approach (2017) *Journal of Inorganic Biochemistry*, 175, pp. 36-46, DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2017.06.006.
25. Czechowski, T., Samolej, A., Baranowski, M., Boś-Liedke, A., Chlewicki, W., Jurga, J., **Tadyszak, K.** Adaptive modulation amplitude in 2D spectral-spatial EPR Imaging (2018) *Acta Physica Polonica A*, 133 (3), pp. 710-712, DOI: 10.12693/APhysPolA.133.710.
26. Boś-Liedke, A., Walawender, M., Woźniak, A., Flak, D., Gapiński, J., Jurga, S., Kucińska, M., Plewiński, A., Murias, M., Elewa, M., Lampp, L., Imming, P., **Tadyszak, K.** EPR Oximetry Sensor—Developing a TAM Derivative for In Vivo Studies (2018) *Cell Biochemistry and Biophysics*, 76 (1-2), pp. 19-28, DOI: 10.1007/s12013-017-0824-3.
27. **Tadyszak, K.**, Wychowaniec, J.K., Litowczenko, J. Biomedical applications of graphene-based structures (2018) *Nanomaterials*, 8 (11), art. no. 944, DOI: 10.3390/nano8110944.
28. **Tadyszak, K.**, Majchrzycki, Ł., Szyller, Ł., Scheibe, B. Preparation and characterization of partially reduced graphene oxide aerogels doped with transition metal ions (2018) *Journal of Materials Science*, 53 (23), pp. 16086-16098, DOI: 10.1007/s10853-018-2770-x.
29. Scheibe, B., Kupka, V., Peplińska, B., Jarek, M., **Tadyszak, K.** The Influence of Oxygen Concentration during MAX Phases (Ti_3AlC_2) Preparation on the $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ Microparticles Content and Specific Surface Area of Multilayered MXenes ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) (2019) *Materials*, 12 (3), art. no. 353, DOI: 10.3390/ma12030353.
30. Rudowicz, C., **Tadyszak, K.**, Ślusarski, T. Can the correspondence principle lead to improper relations between the uniaxial magnetic anisotropy constant K and the axial zero-field splitting parameter D for adatoms on surfaces? (2019) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 471, pp. 89-96, DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.09.050.
31. Kabacińska, Z., Krzyminiewski, R., **Tadyszak, K.**, Coy, E. Generation of UV-induced radiation defects in calcite (2019) *Quaternary Geochronology*, 51, pp. 24-42, DOI: 10.1016/j.quageo.2019.01.002.
32. Rudowicz, C., **Tadyszak, K.**, Ślusarski, T., Verissimo-Alves, M., Kozanecki, M. Modeling Spin Hamiltonian Parameters for Fe^{2+} ($S = 2$) Adatoms on $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ Surface Using Semiempirical and Density Functional Theory Approaches (2019) *Applied Magnetic Resonance*, 50 (6), pp. 769-783, DOI: 10.1007/s00723-018-1059-1.

33. Scheibe, B., **Tadyszak, K.**, Jarek, M., Michalak, N., Kempieński, M., Lewandowski, M., Peplińska, B., Chybczyńska, K. Study on the magnetic properties of differently functionalized multilayered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes and Ti-Al-C carbides (2019) *Applied Surface Science*, 479, pp. 216-224, DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.02.055.
34. Rudowicz, C., **Tadyszak, K.**, Ślusarski, T. Modeling spin Hamiltonian parameters for Fe^{2+} adatoms on $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ surface: Semiempirical microscopic spin Hamiltonian approach (2019) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 485, pp. 381-390, DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.04.099.
35. Augustyniak-Jabłokow, M.A., **Tadyszak, K.**, Strzelczyk, R., Fedaruk, R., Carmieli, R. Slow spin relaxation of paramagnetic centers in graphene oxide (2019) *Carbon*, 152, pp. 98-105, DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.024.
36. **Tadyszak, K.**, Chybczyńska, K., Ławniczak, P., Zalewska, A., Cieniek, B., Gonet, M., Murias, M. Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels (2019) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 492, art. no. 165656, DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165656.
37. **Tadyszak, K.**, Litowczenko, J., Majchrzycki, Jeżowski, P., Załęski, K., Scheibe, B. Sucrose based cellular glassy carbon for biological applications (2020) *Materials Chemistry and Physics*, 239, art. no. 122033, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122033.
38. Wychowaniec, J.K., Litowczenko, J., **Tadyszak, K.** Fabricating versatile cell supports from nano- and micro-sized graphene oxide flakes (2020) *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 103, art. no. 103594, DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.103594.
39. **Tadyszak, K.**, Musiał, A., Ostrowski, A., Wychowaniec, J.K. Unraveling origins of EPR spectrum in graphene oxide quantum dots (2020) *Nanomaterials*, 10 (4), art. no. 798, DOI: 10.3390/nano10040798
40. **Tadyszak, K.**, Wychowaniec, J.K., Załęski, K., Coy, E., Majchrzycki, Ł., Carmieli, R. Tuning properties of partially reduced graphene oxide fibers upon calcium doping (2020) *Nanomaterials*, 10 (5), art. no. 957, DOI: 10.3390/nano10050957.
41. Wychowaniec, J.K., Litowczenko, J., **Tadyszak, K.**, Natu, V., Aparicio, C., Peplińska, B., Barsoum, M.W., Otyepka, M., Scheibe, B. Unique cellular network formation guided by heterostructures based on reduced graphene oxide - $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene hydrogels (2020) *Acta Biomaterialia*, 115, pp. 104-115, DOI: 10.1016/j.actbio.2020.08.010.
42. **Tadyszak, K.**, Wereszczyńska, B., Gonet, M. CT, MR and EPR imaging of graphene oxide aerogels (2020) *Solid State Sciences*, 109, art. no. 106402, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106402.
43. **Tadyszak, K.**, Scheibe, B., Ostrowski, A., Musiał, A., Wychowaniec, J.K. Influence of thermochemical reduction on magnetic properties of reduced graphene oxide aerogels (2021) *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 151, art. no. 109898, DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109898.
44. **Tadyszak, K.**, Mrówczyński, R., Carmieli, R. Electron spin relaxation studies of polydopamine radicals (2021) *Journal of Physical Chemistry B*, 125, 3, 841–849, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c10485.

45. Augustyniak-Jabłokow, M.A., Carmieli, R., Strzelczyk, R., Fedaruk, R., **Tadyszak, K.**, Electron Spin Echo Studies of Hydrothermally Reduced Graphene Oxide (2021) Journal of Physical Chemistry C, 125, 7, 4102–4109, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c11316.

Podsumowanie spisu artykułów

Całkowita liczba artykułów naukowych	45
Liczba artykułów w bazie Scopus	44
Liczba artykułów w bazie WoS	43
Liczba artykułów pierwszoautorskich lub zaznaczeniem „do korespondencji”	19
Liczba artykułów pierwszoautorskich	16
Liczba artykułów z oznaczeniem “do korespondencji”	15
Liczba artykułów pierwszoautorskich i z zaznaczeniem „do korespondencji”	11
Liczba artykułów wybranych do habilitacji	8

Aktualny stan z dnia 12 kwietnia 2021.

Wykaz wygłoszonych referatów

1. **Stabilizacja częstotliwości pracy lasera barwnikowego pierścieniowego**
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, 24.10.2008
2. **Elektronowy Rezonans Spinowy**
Poznań Uniwersytet Adama Mickiewicza, 2.06.2009
3. **Wstęp do teorii Dysona**
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, 15.03.2010
4. **Efekty rozmiarowe w przewodzących materiałach węglowych**
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, 30.05.2011
5. **Adaptive modulation amplitude method in 2D spectral-spatial EPR imaging**
Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, IV Forum EMR-PL Poznań, 29.06.2016
6. **Adaptive modulation amplitude method in 2D spectral-spatial EPR imaging**
Centrum Nanobiomedyczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, **29.09.2016**
7. **Partially reduced graphene oxide aerogels**
Ustroń-Jaszowiec, XI Konferencja Naukowo-Techniczna Materiały węglowe i kompozyty polimerowe 20.04.2018
8. **Graphene oxide gels – promising material for flexible electronic devices_(j. ang.)**
Centrum Nanobiomedyczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, **25.10.2018**
9. **Graphene oxide gels – promising material for flexible electronic devices_(j. pol.)**
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, 29.10.2018
10. **Vanadium, manganese doped activated carbon in catalytic alcohol oxidation**
Free University of Berlin, Institute of Chemistry and Biochemistry, Physical and Theoretical Chemistry, 03.12.2019

Konferencje

1. **8 Carbon Symposium** Toruń, 2-5.09.2009, Plakat: EPR study of polymer composite material with shungite
2. **Poznańskie Sympozjum Polimerowe** Poznań 5.03.2010 Uniwersytet Adama Mickiewicza, Plakat: Modyfikacja struktury elektronowej w kompozycie poliolefinowym
3. **II Spotkanie użytkowników Bruker Polska** Poznań 27-28.10.2009
4. **V Scientific and Technical Conference Carbon Materials & Polymer Composites** Ustroń–Jaszowiec, Polska 8-10.12.2010, Plakat: Origin of the paramagnetic centers in anthracite
5. **International Conference “Resonances in Condensed Matter” devoted to the centenary of Prof S.A. Altshuler** Rosja, Kazań, 21-25.06.2011 Plakat: Spin relaxation in the pristine single-layer graphene
6. **XIV International Young Scientists School "Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications"** Rosja, Kazan, 20 - 25.06.2011 Plakat: “EPR study of spin relaxation in the single-layer graphene”
7. **XII Poznańskie Sympozjum Polimerowe** 25.04.2014, Plakat: Structure and properties of 1,4-diaminobutane copper complexes
8. **Ampere NMR School** Zakopane, Polska 22–28.06.2014, Plakat: Size effects in conductive carbon samples measured by EPR Spectroscopy
9. **9th Torunian Carbon Symposium: Carbon Materials in Science and Technology**, Toruń, Polska 14-18.09.2014 Plakat: Size effect in conductive carbon materials
10. **Ampere NMR School 2015, 5th Summer Symposium on Nanomaterials and their Application to Biology and Medicine** 14-20.06.2015 Zakopane, Poland Plakat: Electron Paramagnetic Resonance Imaging (EPRI)
11. **7th Polish Conference on Nanotechnology** 24-27.06.2015 Poznań, Poland, Plakat: Electron Paramagnetic Resonance Imaging (EPRI); Plakat: Influence of Radiation (UV, X-Ray & Gama Rays) on the Mechanical Properties of Calcite Monocrystals; Plakat: Protective role of Cyclodextrins and PAMAM Dendrimers on S-Nitrosogluthatione as nitric oxide donor
12. **EUROMAR 2015** 5-10.07.2015 Plakat: Advantages of the rotated and modulated magnetic field gradient in 2D spatial and spectral-spatial EPR Imaging
13. **Rocky Mountain EPR Symposium**, 26-31.06.2015 Plakat: Advantages of the rotated and modulated magnetic field gradient in 2D spatial and spectral-spatial EPR Imaging
14. **V Spotkanie Użytkowników systemów firmy Bruker Polska** 28-29.09.2015 Poznań, Polska Plakat: Electron Paramagnetic Resonance Imaging (EPRI)
15. **AMPERE NMR School 12-18 June 2016 Zakopane, Poland** Plakat: EPR oximetry sensor - new developed tam derivative for in vivo study

16. **NanoTech Poland International Conference & Exhibition** 22-25.04.2016, Poznań – Poland
Poznań Congress Center Plakat: Metallo-porphyrinic sensors based on $3d^4$ and $3d^6$ (spin $S = 2$) ions: role of EMR studies; Plakat: Overmodulation and spectral-spatial EPR imaging (EPRI); Plakat: Magnetic optical and cytotoxicity study of tris (2,3,5,6-tetrachloro-4-carboxy-phenyl)methyl radical – EPR oximetry sensor
17. **IV Forum EMR-PL Poznań**, 27-29.06.2016 Oral: Adaptive modulation amplitude method in 2d spectral-spatial epr imaging; Oral: New methods in electron paramagnetic resonance imaging field; Oral: Magnetic transition-metal and rare-earth adatoms on surfaces – EMR perspective; Oral: The EPR spectra of bulk anthracite under strong coupling of a spin ensemble to resonator; Plakat: EMR data on high-spin Mn^{3+} ($s = 2$) ions in MnTPPCL complex modelled by microscopic spin hamiltonian approach; Plakat: Spatial- And Spectral-Spatial Imaging - An Application To EPRI Oximetry
18. **11th Conference on New Diamond and Nano Carbons** (28.05-1.06 2017) Cairns, Australia Oral: Magnetic properties of graphene oxide
19. **VIII Krajowa Konferencja Nanotechnologii** Łódź 20-23.06.2017, Plakat: Analiza oddziaływań magnetycznych w domieszkowanych jonami metali aerożelach grafenowych
20. **Physics of Magnetism 2017** 26-30.06.2017 Poznań Polska, Plakat: Superparamagnetic behavior in well dispersible magnetite core-shell $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles; Plakat: EMR of high spin Mn(III) in porphyrinic complexes, Plakat: Magnetic clusters on a surface of the partly hydrogenated graphene and chemically reduced graphene oxide
21. **XI Konferencja Naukowo-Techniczna Materiały węglowe i kompozyty polimerowe** 17-20.04.2018, Ustroń Jaszowiec, Oral: Partially reduced graphene oxide aerogels
22. **V Forum EMR-PL** 5-8.06.2018 Wrocław, Plakat: Preparation and analysis of graphene oxide aerogels
23. **Nanotech Poland & 1th Symposium on Polydopamine** 6-9.06.2018 Poznań, Polska Plakat: Magnetism of partially reduced graphene oxide aerogels
24. **I poznańskie mikrosymposium grafenowe** 15.03.2019, Centrum Zaawansowanych Technologii UAM w Poznaniu Plakat: Long spin coherence time of paramagnetic centers in graphene oxide; Plakat: The fabrication and cytotoxicity dependence of macro-sized scaffolds made of nano- and micro-sized graphene oxide flakes
25. **NanoTech Poland 2019 & Nanotechnology and Innovation in the Baltic Sea Region International Conference & Exhibition**, 5-8.06.2019 Plakat: Magnetic and electrical properties of graphene fibers
26. **Unifying systems in Catalysis Retreat UniSysCat** 10-12.02.2020, Max Planck Campus Golm, Niemcy (bez wystąpienia)
27. **3rd UniSysCat Annual General Assembly**, 25.11.2020 Berlin (konferencja online, bez wystąpienia).
28. **12th BESSY@HZB User Meeting 2020**, 10.12.2020 Berlin (konferencja online, bez wystąpienia).
29. **The Bruker Pre-ENC Symposium** 26.03.2021 (konferencja online, bez wystąpienia).

30. **Minisymposium 2021 on Catalysis under Confinement** 31.03.2021, Organizator: Collaborative Research Center 1333, University of Stuttgart (konferencja online, bez wystąpienia)

Projekty badawcze

1. Stanowisko typu: stażysta podoktorski

Projekt nr: POKL.04.03.00-00-015/12

Kierownik projektu: prof. dr hab. Andrzej Jezierski

Okres trwania: 01.03.2013 – 15.12.2015r.

Budżet projektu: 6 626 734.40 PLN

Instytucja zarządzająca: Departament Zarządzania Europejskim Funduszem Społecznym w Ministerstwie Rozwoju Regionalnego

Instytucja Pośrednicząca: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

Tytuł: „Środowiskowe Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie w zakresie eksperymentalnej nanotechnologii-elektroniki i fotowoltaiki”

2. Stanowisko typu: stażysta podoktorski

Projekt nr: 2014/15/B/ST4/04946

Kierownik projektu: Prof. dr hab. Stefan Jurga

Okres trwania: 22.09.2015 – 22.09.2019r.

Budżet projektu: PLN 1 281 818.00 PLN

Instytucja zarządzająca: Narodowe Centrum Nauki

Tytuł: „Kwantyfikacja natlenienia tkanek nowotworowych mierzonych techniką BOLD-MRI - kalibracja oksymetrią EPRI”

3. Stanowisko typu: kierownik

Projekt nr: 2016/21/D/ST3/00975

Kierownik projektu: dr inż. Tadyszak K.

Okres trwania: 19.01.2017 – 18.01.2020r.

Budżet projektu: 441 300.00 PLN

Instytucja zarządzająca: Narodowe Centrum Nauki

Tytuł: „Analiza właściwości magnetycznych dwu- i trój- wymiarowych struktur tlenku grafenu”

4. Stanowisko typu: Wykonawca

Projekt nr: 2016/21/B/ST4/02064

Kierownik projektu: Prof. dr hab. Czesław Rudowicz

Okres trwania: 01.03.2017 – 02.03.2020r.

Budżet projektu: 1 200 090.00 PLN

Instytucja zarządzająca: Narodowe Centrum Nauki

Tytuł: „Racjonalne projektowanie nanomagnetyków molekularnych: synteza, charakterystyka, opis teoretyczny oraz komputerowe modelowanie ich właściwości”

5. Stanowisko typu: Wykonawca

Projekt nr: 2012/04/M/ST3/00817

Kierownik projektu: Prof. dr hab. Czesław Rudowicz

Okres trwania: 12.10.2012 – 13.10.2015r.

Budżet projektu: 249 340.00 PLN

Instytucja zarządzająca: Narodowe Centrum Nauki

Tytuł: „Modelowanie właściwości spektroskopowych próbników wysokiego ciśnienia do badań HMF-EMR”

6. Stanowisko typu: Wykonawca

Projekt nr: 2016/23/D/ST3/02121

Kierownik projektu: dr Karol Załęski

Okres trwania: 10.08.2017 – 11.08.2020r.

Budżet projektu: 785 600.00 PLN

Instytucja zarządzająca: Narodowe Centrum Nauki

Tytuł: „Właściwości transportowe grafenowych zaworów spinowych z kontaktami ze stopów Heuslera”

7. Stanowisko typu: stażysta podoktorski na Wolnym Uniwersytecie w Berlinie w połączeniu ze stanowiskiem naukowca wizytującego w Centrum Helmholtza w Berlinie

Projekt nr: Germany's Excellence Strategy EXC 2008/1– 390540038

Okres trwania: 1.09.2019 – 31.08.2021

Budżet projektu: ---

Instytucja zarządzająca: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation)

Tytuł: “Unifying Systems in Catalysis (UniSysCat)”

**8. Grant badawczy/pomiarowy synchrotron BESSY II w Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB)
- THz-Beamline/THz spectroscopy & THz EPR HZB - BESSY**

Projekt nr: 202-09761-ST

Okres trwania: 03.05.2021 – 09.05.2021.

Budżet projektu: ---

Tytuł: „Ni²⁺(S=1) - based molecular nanomagnets”

Instytucja przyznająca: Centrum Helmholtza w Berlinie (Helmholtz-Zentrum Berlin, HZB)

Wykonane recenzje

Nr.	Czasopismo (oznaczenie artykułu)	Rok
1	Acta Physica Polonica 2016 (IV Forum EMR)	2016
2	Acta Physica Polonica 2016 (IV Forum EMR)	2016
3	Book: Frontiers in Magnetic Resonance: EPR in Modern Carbon-Based Nanomaterials (BSP-EPR-2017-HT-1)	2016
4	Acta innovations	2016
5	Revista Ambiente & Água	2016
6	MDPI International Journal of Molecular Sciences (ijms-441116)	2017
7	Journal of Inorganic Biochemistry (JINORGBIO_2017_599)	2017
8	MDPI Materials (materials-416589)	2017
9	ACS Applied Nano Materials (an-2018-01329u)	2018
10	Applied Surface Science (APSUSC-D-18-01321)	2018
11	Applied Surface Science (APSUSC-D-19-02221)	2019
12	MDPI Crystals (crystals-469599)	2019
13	SN Applied Sciences (SNAS-D-19-00722)	2019
14	MDPI International Journal of Molecular Sciences (ijms-498612)	2019
15	MDPI International Journal of Molecular Sciences (ijms-505336)	2019
16	MDPI Materials (materials-537621)	2019
17	MDPI Membranes (membranes-567841)	2019
18	MDPI Processes (processes-589365)	2019
19	NANO (WSPC-NANO-D-19-00562)	2019
20	MDPI Materials (materials-604721)	2019
21	MDPI C — Journal of Carbon Research (carbon-629773)	2019
22	MDPI Materials (materials-657635)	2019
23	Acta Physica Polonica (6315)	2020
24	MDPI Sensors (sensors-685380)	2020
25	MDPI Coatings (coatings-726352)	2020
26	Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (JAAP_2020_164)	2020
27	MDPI Polymers (polymers-778576)	2020
28	Journal of Drug Delivery Science and Technology (JDDST_2020_801)	2020
29	Journal of physics and chemistry of solids (PCS_2020_1074)	2020
30	MDPI Applied Sciences (appls-ci-799758)	2020
31	MDPI Molecules (molecules-832479)	2020
32	International Journal of Pharmaceutics (IJP-D-20-01718)	2020
33	MDPI Nanomaterials (ISSN 2079-4991)	2020
34	MDPI Polymers (polymers-891922)	2020
35	Applied Spectroscopy (ASP-20-0245)	2020
36	Natural Resources Research (NARR-D-20-00640)	2020
37	MDPI Sensors (sensors-922509)	2020
38	MDPI Polymers (polymers-949330)	2020
39	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-959340)	2020
40	MDPI International Journal of Molecular Sciences (ijms-977408)	2020
41	IET Nanobiotechnology (NBT-2020-09-0010)	2020
42	MDPI Materials (materials-993113)	2020
43	MDPI Materials (materials-993113)	2020
44	MDPI Materials (materials-1039838)	2020
45	MDPI Sensors (sensors-1038142)	2020
46	MDPI Sensors (sensors-1066912)	2020

47	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-1077138)	2020
48	Book chapter review "Metal aerogels for energy storage and conversion" in "Aerogels and their use for energy savings and storage", Wiley, Eds: Sabu Thomas, Ange NZIHOU, Hanna J. Maria & Meldin Mathew	2021
49	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-1104887)	2021
50	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-1104791)	2021
51	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-1096622)	2021
52	MDPI Materials (materials-1107286)	2021
53	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-1109833)	2021
54	MDPI Materials (materials-1107619)	2021
55	MDPI Crystals (crystals-1112486)	2021
56	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-1112872)	2021
57	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-1110055)	2021
58	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-1110055)	2021
59	MDPI Photonics (photonics-1116096)	2021
60	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-1124428)	2021
61	MDPI Materials (materials-1120638)	2021
62	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-1145978)	2021
63	MDPI Materials (materials-1142142)	2021
64	MDPI Materials (materials-1178194)	2021
65	MDPI Nanomaterials (nanomaterials-1195624)	2021
66	MDPI C — Journal of Carbon Research (<i>carbon-1232650</i>)	2021
67	MDPI Materials (materials-1223023)	2021
68	MDPI Sensors (sensors-1393778)	2021

Podsumowanie

Czasopismo	Liczba recenzji
Całkowita liczba recenzji	68
MDPI Nanomaterials	14
MDPI Materials	14
MDPI Sensors	5
MDPI International Journal of Molecular Sciences	4
MDPI Polymers	3
International Journal of Molecular Sciences	3
Acta Physica Polonica	3
Applied Surface Science	2
Rozdział w książce	2
Journal of Inorganic Biochemistry	1
ACS Applied Nano Materials	1
IET Nanobiotechnology	1
Acta innovations	1
Revista Ambiente & Água	1
MDPI Crystals	2
MDPI Photonics	1
SN Applied Sciences	1
MDPI Membranes	1
MDPI Processes	1
NANO	1
MDPI C — Journal of Carbon Research	2

Natural Resources Research	1
Podział na lata	Liczba recenzji
2016	5
2017	3
2018	2
2019	12
2020	25
2021	21

Stan z dnia 23 września 2021

Działalność dydaktyczna

40h (3.08-28.08.2015) Przeprowadziłem kurs dla studentów UAM w Centrum NanoBioMedycznym (UAM) w laboratorium EPR w zakresie:

- analiza i detekcja sygnału EPR,
- przygotowanie spektrometru EPR do pracy,
- przeprowadzenie podstawowych eksperymentów przy doborze odpowiednich parametrów,
- analiza widm EPR,
- analiza kształtu sygnału EPR.

39h (04.03.2016 - 10.06.2016) Prowadziłem zajęcia laboratoryjne w laboratorium EPR w Centrum NanoBioMedycznym UAM dla praktykantki Karoliny Rozwadowskiej (fizyka medyczna, III rok, 6 semestr).

W roku 2018-2019 byłem opiekunem naukowym pracy magisterskiej pt.: „Wytwarzanie i obrazowanie pian stałych z tlenku grafenu metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego”

Autor: Lena Śniadała

Kierunek: Fizyka medyczna

Numer albumu: 395076

Praca magisterska napisana pod kierunkiem

Prof. dr hab. Stefana Jurgi

Opiekun naukowy: Dr K. Tadyszak

30h (semestr letni 2020) Prowadziłem zajęcia laboratoryjne na Wydziale Chemii Fizycznej na Wolnym Uniwersytecie w Berlinie.

Łączna liczba godzin dydaktycznych: 109

Działalność organizacyjna

Organizacja konferencji naukowej *IV Forum EMR-PL Poznań*, (czerwiec 27-29, 2016, członek komitetu organizacyjnego).

Staż i wyjazdy zagraniczne

12-18.06.2011

Enikolopov Institute of Synthetic and Polymeric Materials in Moscow, Russia

1-15.12.2011

Max Planck Institute for Bioanorganic Chemistry in Mülheim an der Ruhr, Germany

15.05.2018 – 15.08.2018

Weizmann Institute of Science, Department of Chemical Physics, Rehovot Israel

01.09.2019 – 31.08.2021

Stażysta podoktorski Wolny Uniwersytet w Berlinie, Instytut Chemii i Biochemii, Zakład Chemii Fizycznej i Teoretycznej

01.09.2019 – 31.08.2021

Naukowiec wizytujący w Centrum Helmholtza w Berlinie, Laboratorium materiałów dla energii (Energy Materials In-Situ Laboratory)

Popularyzacja nauki

Książka popularnonaukowa wydana w formie albumu - opublikowana w postaci elektronicznej. Rola pełniona w powyższej książce to: Wydawca, Redaktor, Współautor.

1. **Krzysztof Tadyszak**, Olena Ivashchenko, Barbara Peplińska, Jagoda Litowczenko, Igor Iatsunskyi, Karol Załęski, Alicja Warowicka, Błażej Scheibe, Dorota Flak, Beata Wereszczyńska, Jacek Wychowaniec, Maciej Kasprzak, Klaudia Golba, Radosław Mrówczyński, Patryk Florczak, Ahmed Subrati, Piotr Graczyk, Ahmet Kertmen, Mikhael Bechelany, Emerson Coy, Edgar Gonzalez, Nataliya Babayevska, Katarzyna Szcześniak, Mateusz Kempieński, Bartosz Kawczyński, and M. Nowak, Microstructures - photo album. 2018, NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University in Poznan, Poland: **Krzysztof Tadyszak**, DOI: 10.5281/zenodo.2533061, ISBN: 978-83-950131-0-2.

Książka popularnonaukowa wydana w formie albumu - opublikowana w postaci elektronicznej. Rola pełniona w powyższej książce to: Wydawca, Redaktor, Współautor, Grafik. Poniższa książka została również wydana w wersji papierowej z nowym numerem ISBN 978-83-950131-2-6, w nakładzie 200 egzemplarzy w roku 2019 z okazji stulecia Uniwersytetu Poznańskiego.

1. **Krzysztof Tadyszak**, Olena Ivashchenko, Barbara Peplińska, Jagoda Litowczenko, Igor Iatsunskyi, Karol Załęski, Alicja Warowicka, Błażej Scheibe, Dorota Flak, Beata Wereszczyńska, Jacek Wychowaniec, Maciej Kasprzak, Klaudia Golba, Radosław Mrówczyński, Patryk Florczak, Ahmed Subrati, Ahmet Kertmen, Mikhael Bechelany, Emerson Coy, Nataliya Babayevska, Katarzyna Szcześniak, Mateusz Kempieński, Artur Jędrzak, Bartosz Kawczyński, and Marek Nowak, When Art Meets Science, ed. Stefan Jurga and **Krzysztof Tadyszak**. 2019, NanoBioMedical Centre at Adam Mickiewicz University in Poznan, Poland: **Krzysztof Tadyszak**, DOI: 10.5281/zenodo.2533342, ISBN: 978-83-950131-1-9.

Statystyka

Parametry	Web of Science	Scopus (36060479000)	Google Scholar (wnlIbk8AAAAJ)
Liczba artykułów w bazach danych	43	44	54
Liczba cytowań	475	497	579
Liczba cytowań bez własnych cytowań	341	359	---
Indeks Hirsha	14	14	16
Indeks Hirsha, bez własnych cytowań	---	11	---

Stan z dnia 21 września 2021.

Raport liczby cytowań w bazie Scopus

Lp.	Dokumenty	Cytowania	<2011	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Pod suma	>2021	Suma
	Total		1	1	3	5	13	10	17	36	45	82	160	121	493	3	497
1	Influence of thermochemical reduction on magnetic properties...	2021												1	1		1
2	Electron Spin Echo Studies of Hydrothermally Reduced Graphen...	2021												1	1		1
3	Electron Spin Relaxation Studies of Polydopamine Radicals	2021												1	1	1	2
4	CT, MR and EPR imaging of graphene oxide aerogels	2020												1	1		1
5	Unique cellular network formation guided by heterostructures...	2020												8	8		8
6	Tuning properties of partially reduced graphene oxide fibers...	2020												2	2		2
7	Unraveling origins of EPR spectrum in graphene oxide quantum...	2020											1	3	4		4
8	Fabricating versatile cell supports from nano- and micro-siz...	2020												4	2	6	6
9	Sucrose based cellular glassy carbon for biological applicat...	2020												2	1	3	3
10	Magnetic and electric properties of partially reduced graphe...	2019												6	10	16	16
11	Slow spin relaxation of paramagnetic centers in graphene oxi...	2019										2	8	4	14		14
12	Modeling spin Hamiltonian parameters for Fe2+ ada...	2019												2	1	3	3
13	Study on the magnetic properties of differently functionaliz...	2019										1	12	10	23		23
14	Modeling Spin Hamiltonian Parameters for Fe 2+ (S...	2019												2		2	2
15	Generation of UV-induced radiation defects in calcite	2019												2	4	6	6
16	Can the correspondence principle lead to improper relations ...	2019												1	1	2	2
17	The Influence of Oxygen Concentration during MAX Phases (Ti ...	2019										4	5	7	16	1	17
18	Preparation and characterization of partially reduced graphe...	2018										2	12	3	17		17
19	Biomedical applications of graphene-based structures	2018										13	29	30	72		72
20	EPR Oximetry Sensor—Developing a TAM Derivative for In Vivo ...	2018										1		1	4	6	6
21	Adaptive modulation amplitude in 2D spectral-spatial EPR ima...	2018												2		2	2
22	Electron magnetic resonance data on high-spin Mn(III; S = 2)...	2017								2		4	4		10		10
23	Spectroscopic and magnetic studies of highly dispersible sup...	2017								1	8	10	2	2	23		23
24	EMR data on Mn(III; S = 2) ions in MnTPPCI complex modelled ...	2017										1	3		4		4
25	Nanoscale Effects of Radiation (UV, X-ray, and γ) on Calcite...	2017										1	2	3	1	7	7
26	Single magnetic 3dNadatoms on surfaces – Proper o...	2017								1	1	5	3	2	12		12
27	Effect of Rabi splitting on the low-temperature electron par...	2017								1	1		4	1	7		7
28	The software for automatic creation of the formal grammars u...	2017									1				1		1
29	Orientation dependent Ti diffusion in YNMO/STO thin films de...	2016							1	1				2		4	4
30	Size effects in the conduction electron spin resonance of an...	2016								3	1	3	4	1	12		12
31	Overmodulation of projections as signal-to-noise enhancement...	2016								1	1	1			3		3
32	Synthesis, structure, EPR studies and up-conversion luminesc...	2016								4	1	3	1	2	11		11
33	Origin of electron paramagnetic resonance signal in anthraci...	2015								1	3	2	6	4	16		16
34	Electron Paramagnetic Resonance Imaging and Spectroscopy of ...	2015								4	4	8	2	4	26	1	27
35	FMR evidence of stable ferromagnetic correlations at zigzag	2015								1	1	2	7	1	13		13
36	EPR and UV-vis study on solutions of Cu(II) dmit complexes a...	2014					2		3	2	5	4			16		16
37	FMR evidence of ferromagnetic correlations at zigzag edge st...	2014							1	1	4	2	4	2	14		14
38	Two-dimensional EPR Imaging with the rapid scan and rotated ...	2014								2	1	3	3		9		9
39	An ESR study of the polymer synthesized from 1-aminonaphthal...	2013													0		0
40	ESR study of spin relaxation in graphene	2013				1	5	5	2	3	3	6	7	3	35		35
41	Polymerization of 1-Naphthylamine by DC discharge	2012				1									1		1
42	EPR evidence of antiferromagnetic ordering in single-layer g...	2011				1	2	2	2	2	2	6	7	2	26		26
43	Electronic structure and dynamics of low symmetry Cu2+<...	2010			2	2	2	1	1	3	2	1	1		15		15
44	EPR and magnetism of the nanostructured natural carbonaceous...	2010	1	1	1		2	1	2	1	3	3	6	2	22		23

Stan z dnia 21 września 2021.

Rozliczenie projektu NCN SONATA

Do rozliczenia kierowanego przez mnie projektu opublikowano:

- 19 publikacji (do dnia 9.02.2021),
- 2 prace magisterskie z podziękowaniami do projektu (nie uwzględnione w oficjalnym raporcie do NCN),
- 2 książki popularnonaukowe (w postaci elektronicznej i papierowej),
- 11 streszczeń w książkach konferencyjnych (Book of Abstracts).

Publikacje

1. **Tadyszak, K.**, Rudowicz, C. EMR data on Mn(III; $S = 2$) ions in MnTPPCL complex modelled by microscopic spin hamiltonian approach (2017) Acta Physica Polonica A, 132 (1), pp. 15-18, DOI: 10.12693/APhysPolA.132.15.
2. **Tadyszak, K.**, Majchrzycki, Ł., Szyller, Ł., Scheibe, B. Preparation and characterization of partially reduced graphene oxide aerogels doped with transition metal ions (2018) Journal of Materials Science, 53 (23), pp. 16086-16098, DOI: 10.1007/s10853-018-2770-x.
3. Scheibe, B., **Tadyszak, K.**, Jarek, M., Michalak, N., Kempański, M., Lewandowski, M., Peplińska, B., Chybczyńska, K. Study on the magnetic properties of differently functionalized multilayered $Ti_3C_2T_x$ MXenes and Ti-Al-C carbides (2019) Applied Surface Science, 479, pp. 216-224, DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.02.055.
4. Scheibe, B., Kupka, V., Peplińska, B., Jarek, M., **Tadyszak, K.** The Influence of Oxygen Concentration during MAX Phases (Ti_3AlC_2) Preparation on the $\alpha-Al_2O_3$ Microparticles Content and Specific Surface Area of Multilayered MXenes ($Ti_3C_2T_x$) (2019) Materials, 12 (3), art. no. 353, DOI: 10.3390/ma12030353.
5. **Tadyszak, K.**, Wychowaniec, J.K., Litowczenko, J. Biomedical applications of graphene-based structures (2018) Nanomaterials, 8 (11), art. no. 944, DOI: 10.3390/nano8110944.
6. M.A. Augustyniak-Jabłokow, R. Fedaruk, R. Strzelczyk, Ł. Majchrzycki, Identification of a Slowly Relaxing Paramagnetic Center in Graphene Oxide, Applied Magnetic Resonance, (2019) 50, 761-768, DOI: 10.1007/s00723-018-1058-2.
7. Augustyniak-Jabłokow, M.A., **Tadyszak, K.**, Strzelczyk, R., Fedaruk, R., Carmieli, R. Slow spin relaxation of paramagnetic centers in graphene oxide (2019) Carbon, 152, pp. 98-105, DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.024.
8. **Tadyszak, K.**, Chybczyńska, K., Ławniczak, P., Zalewska, A., Cieniek, B., Gonet, M., Murias, M. Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels (2019) Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 492, art. no. 165656, DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165656.

9. **Tadyszak, K.**, Litowczenko, J., Majchrzycki, Jeżowski, P., Załęski, K., Scheibe, B. Sucrose based cellular glassy carbon for biological applications (2020) *Materials Chemistry and Physics*, 239, art. no. 122033, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122033.
10. Wychowaniec, J.K., Litowczenko, J., **Tadyszak, K.** Fabricating versatile cell supports from nano- and micro-sized graphene oxide flakes (2020) *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 103, art. no. 103594, DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.103594.
11. **Tadyszak, K.**, Musiał, A., Ostrowski, A., Wychowaniec, J.K. Unraveling origins of EPR spectrum in graphene oxide quantum dots (2020) *Nanomaterials*, 10 (4), art. no. 798, DOI: 10.3390/nano10040798
12. **Tadyszak, K.**, Wychowaniec, J.K., Załęski, K., Coy, E., Majchrzycki, Ł., Carmieli, R. Tuning properties of partially reduced graphene oxide fibers upon calcium doping (2020) *Nanomaterials*, 10 (5), art. no. 957, DOI: 10.3390/nano10050957.
13. Augustyniak-Jabłokow, M.A., Strzelczyk, R., Fedaruk, R. Localization of conduction electrons in hydrothermally reduced graphene oxide: Electron paramagnetic resonance studies, (2020), *Carbon*, 168, pp. 665-672 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.023>.
14. Wychowaniec, J.K., Litowczenko, J., **Tadyszak, K.**, Natu, V., Aparicio, C., Peplińska, B., Barsoum, M.W., Otyepka, M., Scheibe, B. Unique cellular network formation guided by heterostructures based on reduced graphene oxide - $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene hydrogels (2020) *Acta Biomaterialia*, 115, pp. 104-115, DOI: 10.1016/j.actbio.2020.08.010.
15. **Tadyszak, K.**, Wereszczyńska, B., Gonet, M. CT, MR and EPR imaging of graphene oxide aerogels (2020) *Solid State Sciences*, 109, art. no. 106402, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106402.
16. Karol Rytel, Kamil Kędzierski, Bolesław Barszcz, Małgorzata Widelicka, Alicja Stachowiak, Andrzej Biadasz, Łukasz Majchrzycki, Emerson Coy, Danuta Wróbel, The influence of diameter of multiwalled carbon nanotubes on mechanical, optical and electrical properties of Langmuir-Schaefer films, (2020) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22, pp. 22380-22389, DOI: 10.1039/D0CP03687K.
17. **Tadyszak, K.**, Scheibe, B., Ostrowski, A., Musiał, A., Wychowaniec, J.K. Influence of thermochemical reduction on magnetic properties of reduced graphene oxide aerogels (2021) *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 151, art. no. 109898, DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109898.
18. **Tadyszak, K.**, Mrówczyński, R. Carmieli R. Electron spin relaxation studies of polydopamine radicals (2021) *Journal of Physical Chemistry B*, 125, 841–849, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c10485.
19. Augustyniak-Jabłokow, M.A., Carmieli, R., Strzelczyk, R., Fedaruk, R., **Tadyszak, K.**, Electron Spin Echo Studies of Hydrothermally Reduced Graphene Oxide (2021) *Journal of Physical Chemistry C* 125, 4102–4109, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c11316.

Prace magisterskie z podziękowaniem do projektu

Prace magisterskie z podziękowaniami do niniejszego projektu zaklasyfikowano, przez opiekuna projektu (NCN), jako materiały nieopublikowane, przez co zostały usunięte z oficjalnego raportu do Narodowego Centrum Nauki (NCN).

Praca Magisterska „Wytwarzanie i obrazowanie pian stałych z tlenku grafenu metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego” Autor: Lena Śniadała

Praca magisterska „Zastosowanie struktur typu rdzeń-powłoka sprzężonych z Beta-d-fruktofuranosydazą jako nośników enzymatycznych w biokatalizie sacharozy” Autor: Błażej Scheibe

Streszczenia w książkach pokonferencyjnych

1. VIII Krajowa Konferencja Nanotechnologii Łódź 20-23.06.2017 Plakat: Analiza oddziaływań magnetycznych w domieszkowanych jonami metali aerożelach grafenowych
2. Physics of Magnetism 2017 26-30.06 Poznań Polska, Plakat: Superparamagnetic behavior in well dispersible magnetite core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles; Plakat: EMR of high spin Mn(III) in porphyrinic complexes, Plakat: Magnetic clusters on a surface of the partly hydrogenated graphene and chemically reduced graphene oxide.
3. XI Konferencja Naukowo-Techniczna Materiały węglowe i kompozyty polimerowe 17-20 kwietnia 2018, Ustroń Jaszowiec, Oral: Partially reduced graphene oxide aerogels
4. V Forum EMR-PL 5-8.06.2018 Wrocław Plakat: Preparation and analysis of graphene oxide aerogels
5. Nanotech Poland & 1th Symposium on Polydopamine 6-9 czerwiec 2018 Poznań, Polska Plakat: Magnetism of partially reduced graphene oxide aerogels
6. I poznańskie mikrosymposium grafenowe 15.03.2019 Centrum Zaawansowanych Technologii UAM w Poznaniu Plakat: Long spin coherence time of paramagnetic centers in graphene oxide; Plakat: The fabrication and cytotoxicity dependence of macro-sized scaffolds made of nano- and micro-sized graphene oxide flakes
7. NanoTech Poland 2019 & Nanotechnology and Innovation in the Baltic Sea Region International Conference & Exhibition 5-8.06.2019 Plakat: Magnetic and electrical properties of graphene fibers

Spis prac stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej

H1. Tadyszak, K., Majchrzycki, Ł., Szyller, Ł., Scheibe, B. Preparation and characterization of partially reduced graphene oxide aerogels doped with transition metal ions (2018) *Journal of Materials Science*, 53 (23), pp. 16086-16098, DOI: 10.1007/s10853-018-2770-x.

IF (2019): 3.553

IF (5 year): 3.282

ISSN: 0022-2461

eISSN: 1573-4803

H2. Tadyszak, K., Wychowaniec, J.K., Litowczenko, J. Biomedical applications of graphene-based structures (2018) *Nanomaterials*, 8 (11), art. no. 944, DOI: 10.3390/nano8110944.

IF (2019): 4.324

IF (5 year): 4.514

ISSN: 2079-4991

H3. Tadyszak, K., Litowczenko, J., Majchrzycki, Jeżowski, P., Załęski, K., Scheibe, B. Sucrose based cellular glassy carbon for biological applications (2020) *Materials Chemistry and Physics*, 239, art. no. 122033, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122033.

IF (2019): 3.408

IF (5 year): 2.884

ISSN: 0254-0584

eISSN: 1879-3312

H4. Tadyszak, K., Chybczyńska, K., Ławniczak, P., Zalewska, A., Cieniek, B., Gonet, M., Murias, M. Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels (2019) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 492, art. no. 165656, DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165656.

IF (2019): 2.717

IF (5 year): 2.723

ISSN: 0304-8853

eISSN: 1873-4766

H5. Tadyszak, K., Wychowaniec, J.K., Załęski, K., Coy, E., Majchrzycki, Ł., Carmieli, R. Tuning properties of partially reduced graphene oxide fibers upon calcium doping (2020) *Nanomaterials*, 10 (5), art. no. 957, DOI: 10.3390/nano10050957.

IF (2019): 4.324

IF (5 year): 4.514

ISSN: eISSN: 2079-4991

H6. Tadyszak, K., Musiał, A., Ostrowski, A., Wychowaniec, J.K. Unraveling origins of EPR spectrum in graphene oxide quantum dots (2020) *Nanomaterials*, 10 (4), art. no. 798, DOI:

10.3390/nano10040798

IF (2019): 4.324

IF (5 year): 4.514

ISSN: eISSN: 2079-4991

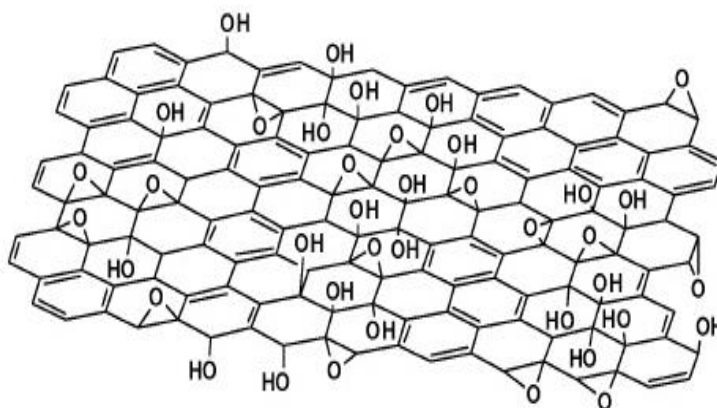
H7. Tadyszak, K., Wereszczyńska, B., Gonet, M. CT, MR and EPR imaging of graphene oxide aerogels (2020) Solid State Sciences, 109, art. no. 106402, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106402.
IF (2019): 2.434
IF (5 year): 2.039
ISSN: 1293-2558
eISSN: 1873-3085

H8. Tadyszak, K., Scheibe, B., Ostrowski, A., Musiał, A., Wychowaniec, J.K. Influence of thermochemical reduction on magnetic properties of reduced graphene oxide aerogels (2021) Journal of Physics and Chemistry of Solids, 151, art. no. 109898, DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109898.
IF (2019): 3.442
IF (5 year): 2.814
ISSN: 0022-3697
eISSN: 1879-2553

Omówienie prac stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej

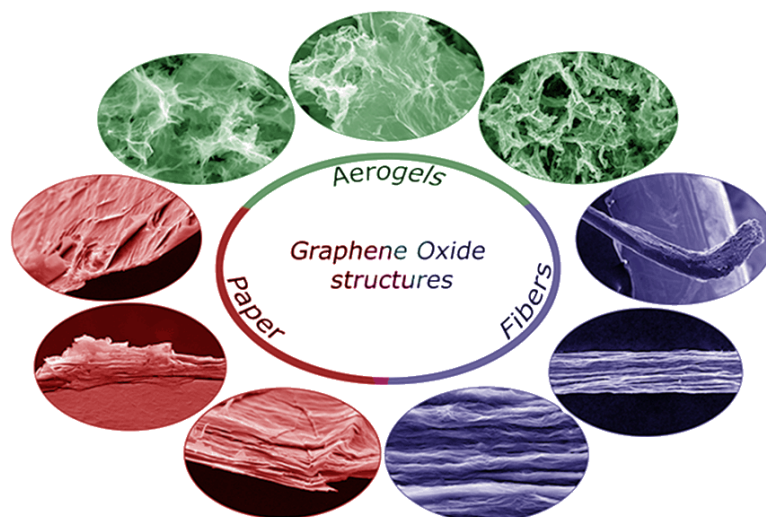
Wstęp

Modyfikowany grupami tlenowymi grafen – tlenek grafenu (GO) jest materiałem cieszącym się dużym zainteresowaniem wśród badaczy/naukowców¹⁻³. Materiał ten, ze względu na obecność znacznej ilości, przypadkowo rozłożonych, grup tlenowych (40-45% tlenu na powierzchni) jest izolatorem (⁴, **H5**). Te same grupy nie tylko zmniejszają przewodnictwo elektryczne, ale również ułatwiają dalszą funkcjonalizację. Na powierzchni badanego przeze mnie GO można odnaleźć następujące grupy w kolejności od najczęściej występujących: hydroksylowe, epoksydowe, karbonylowe, karboksylowe (**H4**) (Rys. 1).



Rys. 1 Tlenek grafenu (**H1**).

Właściwości tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu różnią się zdecydowanie. Proces redukcji zmniejsza koncentrację grup tlenowych, zmienia proporcje ilościowe między grupami i powoduje wytworzenie defektów wewnątrz sieci węglowej. Taki materiał swoją strukturą przypomina zdefektowany grafen z resztkowymi grupami tlenowymi, których nie udało się usunąć w procesie redukcji. Wszystko to sprawia, że grafen (G), tlenek grafenu (GO), częściowo i całkowicie zredukowany grafen (prGO, rGO) znacząco różnią się właściwościami fizycznymi⁵. Ponadto, te materiały mogą występować w różnych postaciach, którym można przypisać umowną wymiarowość np. kropki kwantowe (0D), włókna (1D, kserożel, Rys. 2), papier GO (2D, Rys. 2), aerożel (3D, Rys. 2). Papier GO to wysuszone warstwy z płatków GO osadzone jedna na drugiej. Aerożele to piany stałe o małej gęstości, której większa część 90-99,8% stanowi powietrze, a wspomniane wcześniej włókna to z kolei kserożel – zapadnięte piany stałe charakteryzujące się znacznie mniejszą objętością porów, objętością powietrza wewnątrz (Rys. 2).



Rys. 2 Zdjęcia SEM struktur wytworzonych z GO i prGO: aerożel - 3D (k. zielony), papier - 2D (k. czerwony), włókno - 1D (k. niebieski) (H2).

Zol to roztwór koloidalny, czyli zawiesina ciał stałego rozproszona w cieczy. W przypadku, gdy koncentracja cząstek (substancji rozproszonej) w układzie rozpraszającym jest na tyle duża, że łączą się one ze sobą tworząc przestrzenną strukturę ciała stałego w cieczy powstaje żel, czyli rezultat koagulacji zolu. Żele, w których rozpuszczalnikiem jest woda nazywa się hydrożelami (odpowiednio alkoholem - alkożelami). Jeżeli po osuszeniu hydrożelu objętość pozostawionego ciała stałego jest porównywalna z objętością ciała stałego zatopionego w cieczy ($>85\%$ objętości hydrożelu) to mówimy o aerożelu (Rys. 3).



Rys. 3 Aerożel z częściowo zredukowanego tlenu grafenu na Mniszku pospolitym (*Taraxacum officinale*). Gęstość aerożelu – piany stałej, masa i objętość to odpowiednio 5 mg/cm^3 , 30 mg, 6 cm^3 .

Dla porównania te same parametry dla grafitu o tej samej masie to 2160 mg/cm^3 , 30 mg zajmowałoby objętość 0.0064 cm^3 .

Jeżeli w czasie suszenia objętość ulega zmniejszeniu ($<85\%$ objętości hydrożelu) to taką strukturę nazywamy kserożelem. Jest on wynikiem zapadnięcia się struktury porów pod wpływem działania sił kapilarnych w porach, pojawiających się podczas parowania cieczy. Najbardziej znane aerożele są zbudowane z SiO_2 oraz z grafenu. Pierwszy aerożel (SiO_2) jest prawie idealnym izolatorem cieplnym, a drugi dobrym przewodnikiem i jednocześnie ciałem stałym o najmniejszej znanej gęstości ⁶⁻⁸ (0.16 mg/cm^3).

W zależności od intensywności/sposobu redukcji, żel z częściowo zredukowanego tlenku grafenu (prGO) wykazuje ciekawe właściwości magnetyczne, które zostały zbadane w prezentowanym cyklu publikacji.

Motywacja i cel badań

Tlenek grafenu jest sfunkcjonalizowaną grupami tlenowymi odmianą grafenu cieszącą się dużą popularnością ze względu na łatwość otrzymania, możliwość funkcjonalizacji i redukcji do postaci grafenu. Tlenek grafenu stanowi krok pośredni w celu otrzymania taniego materiału dwuwymiarowego - zredukowanego grafenu, czyli materiału o właściwościach zbliżonych do idealnego grafenu. Może on znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i przemysłu np. w elektronice jako aktywny element tranzystorów, elektrody w bateriach, różnego rodzaju sensory, nośniki leków itp.

Skupiłem się na badaniach żeli z częściowo zredukowanego tlenku grafenu (prGO), gdyż te były relatywnie mało przebadane. Nie istniały badania magnetyczne aerożeli prGO stwierdzające jaki jest wpływ luźnego, przestrzennego ułożenia płatków na właściwości magnetyczne, w szczególności na obecność i właściwości stanów krawędziowych.

Głównym celem prowadzonych badań było określenie właściwości magnetycznych żeli z częściowo zredukowanego tlenku grafenu (prGO), ocena wpływu elektronów przewodnictwa na właściwości magnetyczne, w szczególności na parametry sygnału EPR, oraz zmodyfikowaniu tych właściwości wybranymi czynnikami chemicznymi i fizycznymi. Badania wykonałem przy założeniu, że centra magnetyczne pozwalają monitorować właściwości tych materiałów, a także wnioskować o ich dalszym zastosowaniu.

Posłużyłem się metodą hydrotermalną w autoklawie, by wpłynąć na stopień redukcji tlenku grafenu, natomiast skuteczność procesu monitorowałem przy pomocy spektroskopii EDX. Metoda hydrotermalna GO (w temperaturze 180°C) prowadzi do częściowej redukcji tlenku grafenu. Ten stan pośredni pomiędzy GO, a rGO, czyli całkowicie zredukowanym tlenkiem grafenu, wykazuje interesujące właściwości. Wraz z postępowaniem stopnia redukcji zmieniają się właściwości mechaniczne, magnetyczne i elektryczne. Otrzymane w ten sposób żele modyfikowane były jonami metali przejściowych [H1], wapniem [H5], czynnikami redukującymi grupy tlenowe [H8] oraz czynnikami fizycznymi takimi jak: czas, temperatura [H1].

W celu wyekstrahowania właściwości magnetycznych charakteryzujących aerożele prGO, składające się głównie z dużych płatków grafenowych, zbadałem również właściwości mniejszych płatków (kropki kwantowe). Z płatków tych nie można otrzymać stabilnych aerożeli prGO. Równocześnie zbadałem piany z węgla szklatego, nieposiadające uporządkowanej dwuwymiarowej struktury, jak to miało miejsce w przypadku GO.

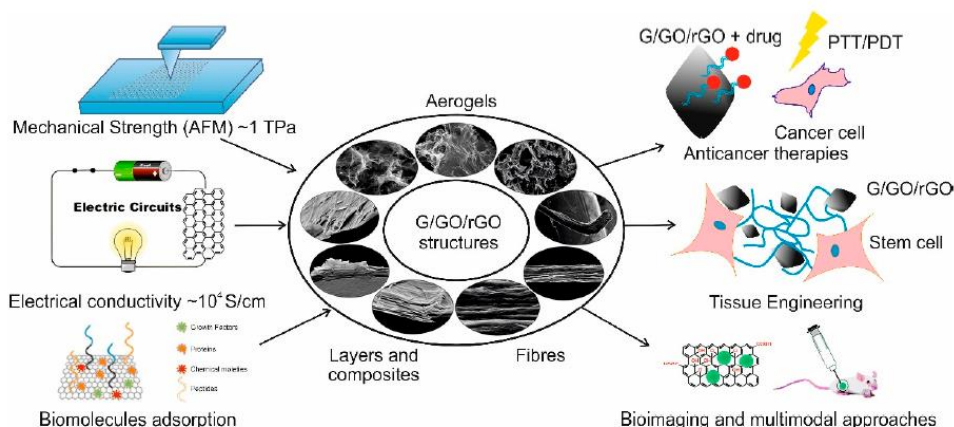
Zastosowania

Modyfikacja struktury (porowatości), koncentracji grup tlenowych, trwałych momentów magnetycznych, defektów strukturalnych wpływa na właściwości pożądane w wielu dziedzinach przemysłu⁹ i medycyny np.:

- Kataliza^{10, 11}
- Baterie litowe^{12, 13}
- Superkondensatory^{14, 15}
- Sensory^{16, 17}

- Oczyszczanie wody^{18, 19}
- Odsalanie wody^{20, 21}
- Odzyskiwanie energii słonecznej²²
- Biomedycyna²³ [H2, H3]
- Inne potencjalne urządzenia elektroniczne – przełączniki molekularne^{24, 25}

Zastosowania biologiczne aerożeli węglowych zostały opisane w publikacji [H2] (Rys 4), odnosząc się do zawartych w niej, oraz w [H3]. Pierwszy z artykułów (art. przeglądowy) zwraca uwagę na zagrożenia związane z toksycznością, proliferacją komórek, oraz na zastosowania kompozytów grafenu w medycynie regeneracyjnej np. jako rusztowania komórkowe, nośniki leków, lub jako źródło sygnału do różnego rodzaju metod obrazowania (CT, MRI, PET, EPRI, USG, fotoakustycznego, fluorescencyjnego). Interesującym trendem jest jednocześnie wykorzystanie GO w celach terapeutycznych i diagnostycznych (teranostyka). Pokazaliśmy możliwość zastosowania go do terapii fotodynamicznej i fototermalnej z jednoczesną funkcją dostarczania leku w wybrane miejsce organizmu. Podłoża z aerożeli węgla szklanego charakteryzują się niską cytotoksycznością dla wybranych komórek, dzięki czemu można je wykorzystać do eksperymentów stymulacji elektrycznej komórek nerwowych. Ponadto otrzymane struktury mogą znaleźć zastosowanie przy magazynowaniu energii elektrycznej.



Rys. 4 Schemat przedstawiający wykorzystanie kompozytów grafenowych w biomedycynie [H2].

Przedmiot badań

Cykl prac dotyczy częściowo zredukowanego tlenku grafenu w postaci żeli tj.

- Hydrożel – faza rozproszona to woda, faza rozpraszająca to ciało stałe (w tym przypadku odmiana węgla).
- Aerożel – faza rozproszona to powietrze, a rozpraszająca to ciało stałe (piana stała). Objętość piany porównywalna z objętością hydrożelu (>85%). Porowatość struktury w tym przypadku jest bardzo duża, dochodzi do 99.8% objętości gazu w całkowitej objętości próbki.
- Kserożel – faza rozproszona to powietrze, a rozpraszająca to ciało stałe. Objętość kserożelu stanowi mniej niż 85% objętości hydrożelu. Porowatość jest zdecydowanie mniejsza niż w przypadku aerożelu, co jest wynikiem zapadnięcia się struktury porów w trakcie suszenia.

W celach porównawczych, dla wyodrębnienia właściwości pochodzących wyłącznie od częściowo zredukowanego tlenku grafenu, składającego się z wzajemnie połączonych, zdefektowanych płatków grafenowych, wytworzyłem aerożel węgla szklistego w procesie karbonizacji sacharozy [H3]. W celu przeanalizowania wpływu rozmiaru płatków na proces żelowania i na właściwości magnetyczne wytworzyłem kropki kwantowe z tlenku grafenu (30 nm) [H6].

Metody badawcze opis metod i urządzeń

Do charakteryzacji właściwości magnetycznych posłużyłem się dwiema technikami: magnetometrią wibracyjną VSM (DC, zależności od pola magnetycznego, temperatury ZFC/FC) oraz elektronowym rezonansem paramagnetycznym (fali ciągłej, impulsowym, obrazowaniem). Główne metody badawcze realizowane były następującymi urządzeniami:

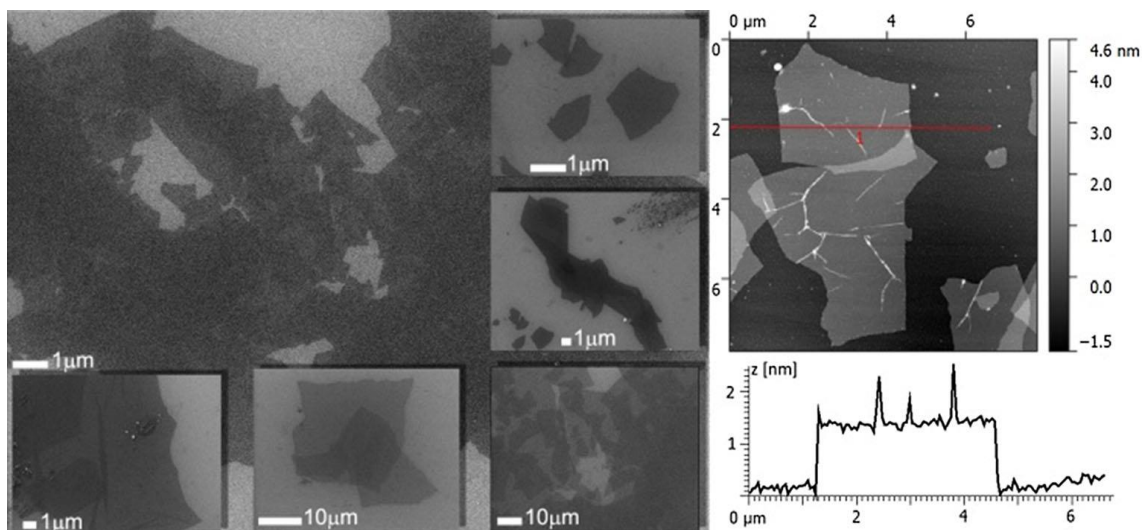
- Spektrometr EPR fali ciągłej, pasmo X (9 GHz) - Spektrometr marki Bruker ELEXSYS 500 oraz Spektrometr RADIOPAN SX z kriostatem Oxford CF935,
- Spektrometr impulsowy EPR, pasmo X, Q (9, 34 GHz) ELEXSYS E580 EPR,
- Spektrometr impulsowy EPR, pasmo W (94 GHz), konstrukcja własna (Prof. D. Goldfarb)²⁶,
- Spektrometr EPR do obrazowania, pasmo L (1 GHz) - Spektrometr Bruker ELEXSYS-II E540 z rezonatorem E540R23,
- Skaningowy mikroskop elektronowy SEM 7001TTLS JEOL,
- Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX, część mikroskopu SEM),
- Magnetometr wibracyjny, Physical Property Measurement System PPMS - Quantum Design.

Zróznicowana charakteryzacja żeli prowadzona dodatkowymi technikami miała na celu sprawdzenie czystości, klasyfikacji (aero-, kserożele) pian po syntezie (SEM, EDX, BET, gęstość, porowatość, spektroskopia Ramana, spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-Vis, spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni FTIR-ATR, spektroskopia fluorescencyjna) oraz aplikacyjności (przewodnictwo elektryczne, wytrzymałość mechaniczna) otrzymanych pian w kontekście przyszłej pracy naukowej/grantowej. Dodatkowe techniki pomiarowe są niezbędne w przypadku wytwarzania własnych próbek, jak to miało miejsce w tym przypadku. Uzyskanie odpowiednich parametrów (np. czystość, porowatość) pozwalało zakwalifikować próbkę do dalszych badań.

Do analizy danych i kontroli eksperymentu wykorzystywałem programy: Origin, Matlab (EasySpin), Mathematica, ImageJ, LabVIEW (Keithley), dedykowane do rekonstrukcji obrazów metodą EPRI programy firmy Bruker.

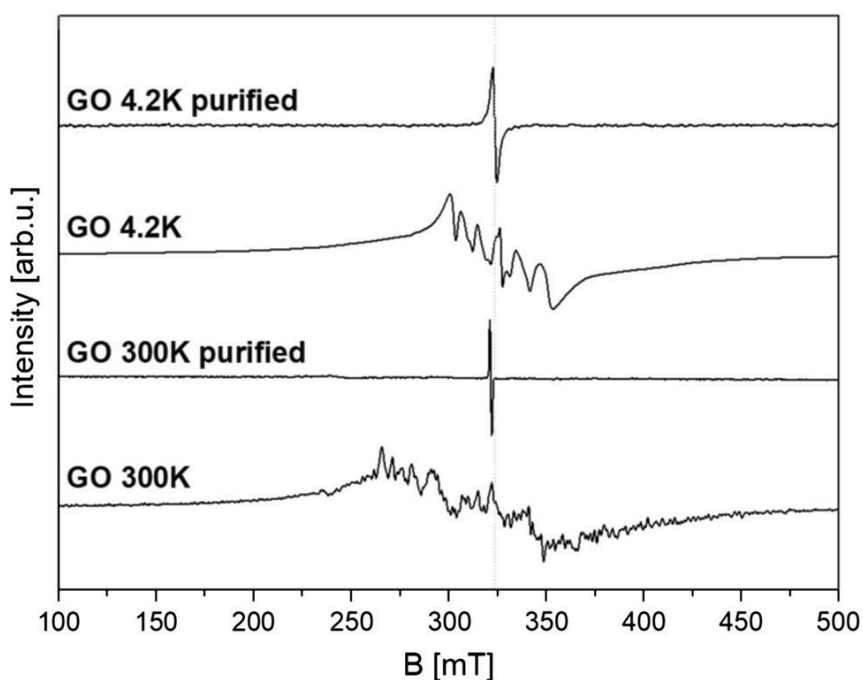
Preparatyka

Prace badawcze rozpocząłem opanowaniem metody utleniania grafitu do tlenku grafenu. W tym celu posłużyłem się metodą Hummersa. Pokróćce, polega ona na zmieszaniu azotanu sodu (NaNO_3) i kwasu siarkowego (H_2SO_4) z grafitem. Po schłodzeniu zawiesiny powoli dodajemy nadmanganian potasu (KMnO_4). Eksfoliację prowadziłem przez mieszanie w połączeniu ze słabymi ultradźwiękami. Po zakończeniu reakcji produkt tlenek grafenu jest kilkakrotnie przemywany wodą destylowaną do uzyskania obojętnego pH [H1]. Otrzymane płatki grafenu przedstawione zostały na Rys. 5.



Rys. 5 (z lewej) Zdjęcia GO z mikroskopu SEM; (z prawej) Zdjęcie z mikroskopu AFM płatka GO wraz z przekrojem przez płatek GO.

Badania GO wykonane różnymi metodami doprowadziły do przekonania, że jedną z najczulszych i najłatwiejszych w użyciu metod kontroli jakości jest spektroskopia EPR. Idealnie nadaje się do wykrywania śladowych ilości zanieczyszczeń manganu i żelaza (Rys. 6) **H1**. Można zwiększyć czułość metody przez prowadzenie badań w temperaturze ciekłego helu, aczkolwiek znacząco wydłuża to czas pomiaru i zwiększa koszty z nim związane.

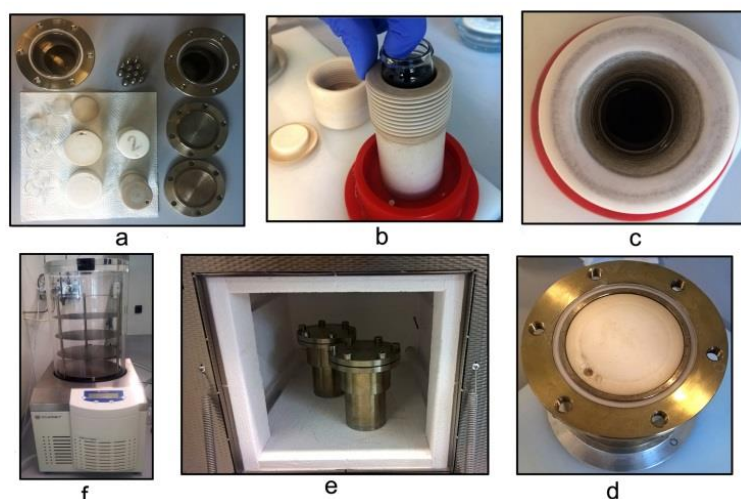


Rys. 6 Widma EPR zarejestrowane przed i po oczyszczeniu GO **[H1]** w temperaturze 300 K i 4.2 K.

W procesie hydrotermalnym z zawiesiny GO można otrzymać hydrożel. Autoklaw i preparatyka zostały przedstawione na Rys. 7a-e. Pokróćce, zawiesinę GO wlewa się do szklanej fiolki, którą umieszcza się wewnątrz teflonowego wkładu, który następnie zamyka się w metalowym autoklawie. Autoklaw lokuje się w piecu na kilka godzin. Maksymalna temperatura to 180°C (temp. używana dla wszystkich próbek). Po syntezie hydrotermalnej otrzymuje się hydrożele w kształcie walca odwzorowującego

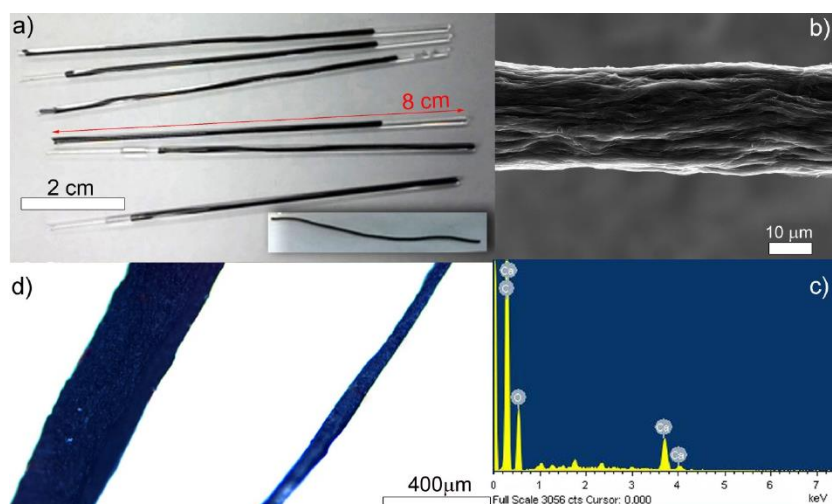
kształt szklanej fiolki. Przekształcenie hydrożelu w aerożel wymaga użycia liofilizatora Rys. 6f [H1]. Hydrożel jest gwałtownie mrożony w ciekłym azocie umieszczany w liofilizatorze na ok. 72 godziny. Niskie ciśnienie sprawia, że lód sublimuje utrzymując próbkę w temperaturze -40°C . Ostatnie 3h to tzw. dosuszanie, podczas którego obniżane jest ciśnienie i temperatura próbki spada do -67°C . Średnia masa aerożeli otrzymywanych przez mnie to ok. 30 mg, o gęstość $5\text{--}6\text{ mg cm}^{-3}$ (referencja). Gęstości aerożeli domieszkowanych metalami przejściowymi, mieściły się w przedziale $2.5\text{--}21\text{ mg cm}^{-3}$. Stosunek C/O = 2.35 (EDX). Dla porównania identyczne pomiary składu elementarnego i stosunku C/O wykonałem dla innych, badanych próbek. W przypadku węgla szklistych stosunek C/O wynosi ok. 11.3, dla HOPG 31, dla złota stosowanego jako podkład to 99 (1% zanieczyszczeń powierzchniowych, głównie węgiel i tlen), dla GO 1.3, i dla prGO 2.35. W wybranych pracach pokazuję, że odpowiednie zaprojektowanie eksperymentu pozwala na uzyskanie wiarygodnych wartości, które pozwalają na względną kwantyfikację stopnia redukcji tlenu. W celu dodatkowej kontroli potwierdziłem, że wartości otrzymane metodą EDX dla aerożelu referencyjnego pokrywały się z wynikami analizy elementarnej.

Z badań XPS wynika, że tlen został związany w największej mierze w grupach hydroksylowych 9.9% (-OH), następnie w epoksydowych 4.5% (C-O-C) i karbonylowych 3.7% (C=O).



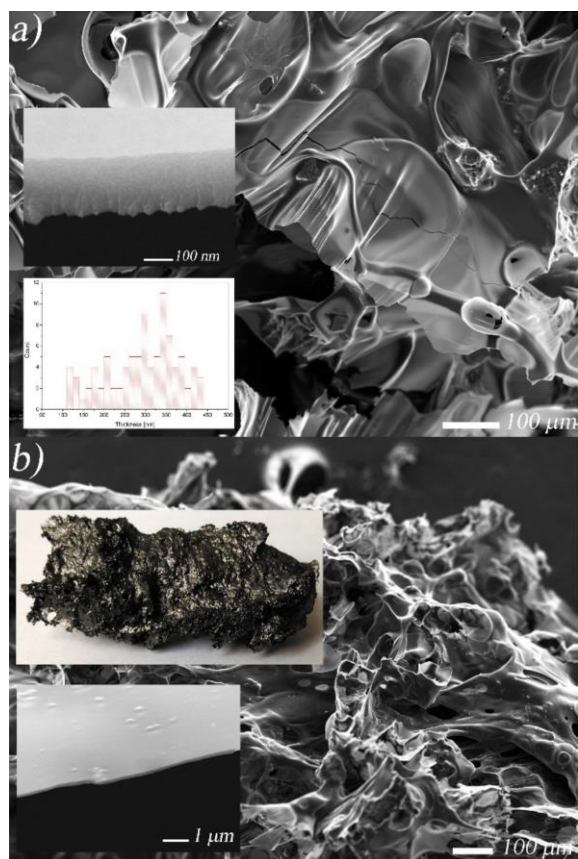
Rys 7 a) autoklaw z wkładem teflonowym, b) chwila włożenia fiolki szklanej z zawiesiną GO do wkładu teflonowego; c) widok do wnętrza fiolki, d) zamknięty wkład teflonowy umieszczony w autoklawie; e) zamknięty autoklaw w piecu; f) liofilizator.

Kserożele zostały otrzymane przez suszenie hydrożelu w powietrzu (bez liofilizacji) [H1, H5]. W tym przypadku podczas parowania cieczy pojawiają się siły kapilarne powodujące zapadanie się porów. Ze względów aplikacyjnych tego typu żele otrzymane zostały w rurkach zamiast fiolkach przez co hydrożele występują w postaci kilku centymetrowych włókien (Rys. 8).



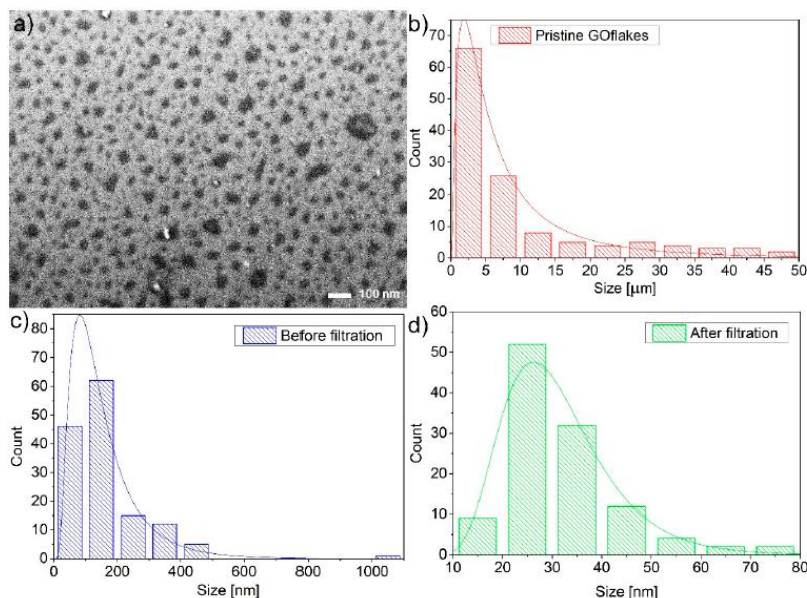
Rys. 8 a) Hydrożel prGO; b) Zdjęcie SEM kserożelu; c) Zdjęcia hydro- i kserożelu zarejestrowane mikroskopem optycznym; d) Wynik spektroskopii EDX kserożelu przedstawiający widmo atomów: C, O, Ca.

Aerożele węgla szklistego (strutted graphene, porowaty węgiel szklisty) zostały otrzymane w piecu rurowym w temperaturze 1100°C, w czasie 3h, w atmosferze ochronnej argonu (Rys. 9) [H3].



Rys. 9 a) Zdjęcie SEM powierzchni aerożelu węgla szklistego, wstawka przedstawia krawędź membrany i statystykę grubości krawędzi; b) Zdjęcie SEM powierzchni aerożelu węgla szklistego, wstawka przedstawia zdjęcie piany oraz krawędź membrany.

Kropki kwantowe z tlenku grafenu otrzymane zostały przez gotowanie w stężonym kwasie azotowym, ultrasonikowane i filtrowane, by osiągnąć, jak najmniejszy rozmiar płatków. Średni rozmiar płatków to 31 nm (Rys. 10) [H6].



Rys.10 a) Zdjęcie SEM płatków GO; b-d) rozkłady statystyczne rozmiarów płatków po kolejnych etapach filtracji.

Wzorce do spektroskopii EPR tj. DPPH, TCNQ, TEMPO przed użyciem zostały skalibrowane wzorcem pierwotnym – świeżo przygotowanymi monokryształami siarczany miedzi.

Kilka grup nanocząsteczek SiO_2 charakteryzujących się wąską dyspersją rozmiarów z maksimami dyspersji rozmiarów w zakresie 100 - 1000 nm. Nanocząsteczki zostały otrzymane z prekursora TEOS w wodzie amoniakalnej. Częsteczki zostały użyte do kwantyfikacji i kalibracji w spektroskopii EDX (Rys. 11).



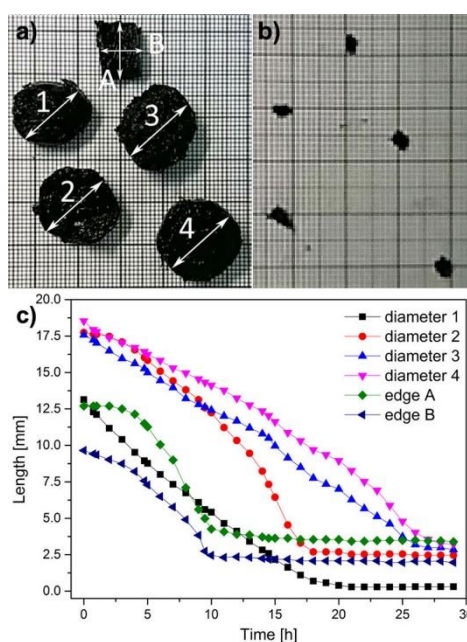
Rys 11 Zdjęcie SEM przedstawiające nanocząsteczki SiO_2 ²⁷.

Wyniki badań - dyskusja

Budowa i właściwości mechaniczne

Tlenek grafenu otrzymany metodą Hummersa z grafitu charakteryzuje się maksymalnym rozmiarem płatków $46.4\ \mu\text{m}$ z maksimum rozkładu przypadającym na ok. $2\ \mu\text{m}$. Początkowy rozmiar krystalitów grafitu wynosił $500\ \mu\text{m}$. Oznacza to, że zastosowana metoda prowadzi przynajmniej do dziesięciokrotnego zmniejszenia rozmiaru płatków GO względem początkowego rozmiaru krystalitów grafitu. Utlenienie płatków potwierdzone zostało analizą elementarną oraz metodą EDX dając w wyniku 40-45% tlenu (C/O ok. 1.35). Zawiesina wodna tlenku grafenu otrzymana w taki sposób jest stabilna. Płatki GO zawieszone w wodzie naładowane są ujemnie, wykazują potencjał Zeta na poziomie $-68\ \text{mV}$ [H1]. Z badań XRD wiadomo, że odległość między płaszczyznami płatków GO zwiększyła się z ok. 0.4 do ok. $0.79\ \text{nm}$, co również potwierdza funkcjonalizację powierzchni.

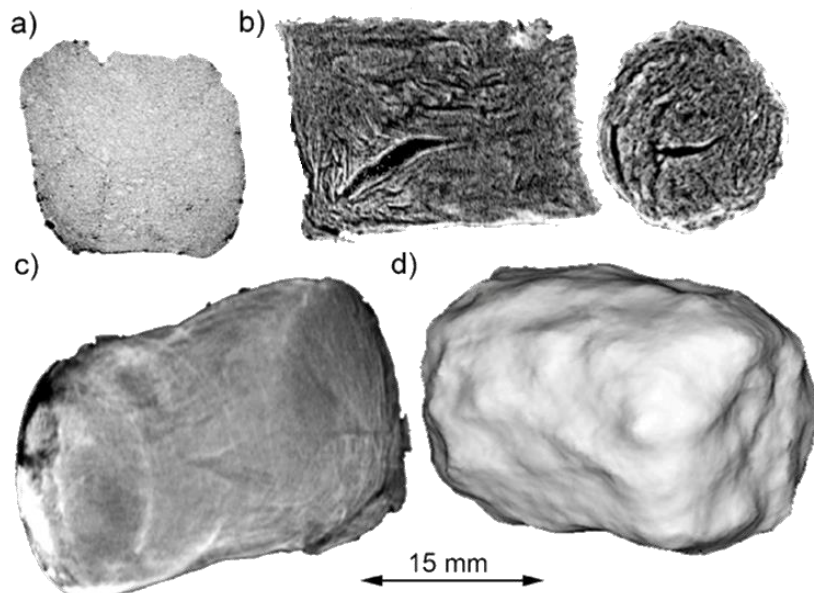
Tak otrzymana zawiesina wodna GO została użyta w procesie hydrotermalnym do otrzymania hydrożelu. Różnice między aerożelem, a kserożelem stają się widoczne, gdy doprowadzimy w warunkach atmosferycznych do odparowania cieczy z hydrożelu (Rys. 12). Na Rys. 12a przedstawiono hydrożele z prGO o kształtach walców i prostopadłościanu, które po wyschnięciu w warunkach atmosferycznych, w czasie 30h, drastycznie zmniejszyły swoje rozmiary (Rys. 12b i 12 c). Z badań powierzchni właściwej (BET) wiadomo, że powierzchnia właściwa aerożelu wynosi ok. $130\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$. Metaliczne zanieczyszczenia obecne w próbkach węglowych oraz celowe domieszkowanie jonami metali zawsze zmniejszają powierzchnię właściwą pian. Wniosek taki wynika z eksperymentów z domieszkowaniem metalami przejściowymi [H1]. Intensywne domieszkowanie wykazało, że powierzchnia właściwa może zmniejszyć się o ponad 75% (nawet do $7\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$) [H1].



Rys 12 a) Hydrożeli prGO; b) Kserożel prGO; c) Średnica żelu w funkcji czasu [H1].

W trakcie zapadania się struktury hydrożelu na skutek działania sił kapilarnych objętość piany zmniejszyła się 245 razy (przy założeniu niezmienności kształtu w trakcie procesu suszenia). Podobny stosunek objętości występuje pomiędzy aerożelem i kserożelem. Porowatość hydrożelu i uzyskanego z niego aerożelu nie jest jednorodna w całej objętości. We wnętrzu piany pory są większe niż przy powierzchni. Do analizy budowy aerożeli wykorzystaliśmy trzy metody obrazowania czułe na inne parametry fizyczne (Rys 13): obrazowanie metodą jądrowego rezonansu magnetycznego MRI -

koncentracja wodoru, tomografia komputerowa (CT) – masa, obrazowanie metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPRI – koncentracja rodników. Rozmiary geometryczne przykładowego aerożelu to: średnica 14.7 mm, długość 29.5 mm, objętość teoretyczna 5 cm³, średnia masa 30 mg gęstość teoretyczna 6 mg cm⁻³ (objętość obliczona z wymiarów walca).



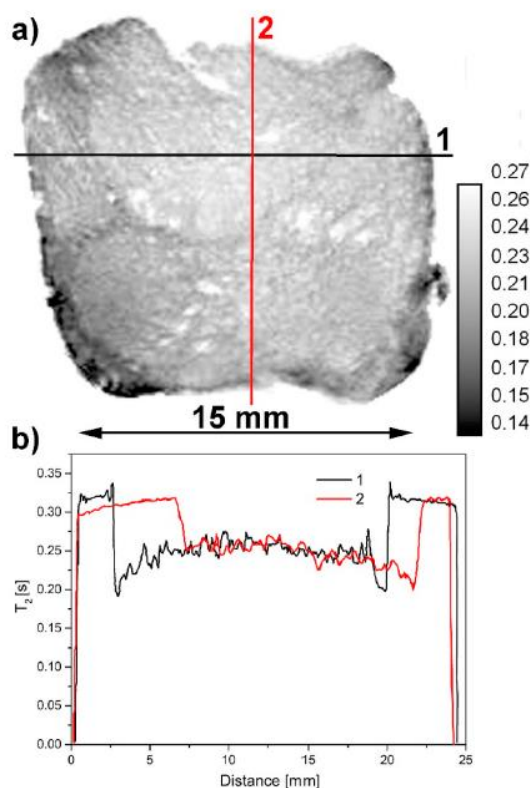
Rys. 13 a) Przekrój hydrożelu uzyskany metodą obrazowania zależnego od czasu relaksacji T_2 ; b) przekroje przez aerożel wykonane techniką tomografii komputerowej (CT); c) rekonstrukcja 3D wykonana techniką CT; d) rekonstrukcja 3D aerożelu wykonana techniką EPRI [H7].

Obrazy przedstawiają szczegóły w skali mikrometrycznej. Wykazaliśmy obecność większych porów we wnętrzu hydrożelu i mniejszych, bardziej spłaszczonych, w warstwie naskórkowej. Najdokładniejszy pomiar objętości uzyskaliśmy metodą CT: 5.3 cm³, a gęstość wyniosła 4.7 mg cm⁻³. Objętość zmierzona metodą EPRI mocno zależała od użytego do kontrastowania rodnika (a dokładniej od szerokości linii EPR tego rodnika). Najlepszy wynik uzyskano dla kontrastowania trwałym rodnikiem polidopaminą. Pomiar EPRI chociaż prowadzone z najmniejszą rozdzielczością pozwoliły uzyskać objętość 5.9 cm³ oraz gęstość 4.2 mg cm⁻³ przy pomocy kontrastowania polidopaminą. Znacznie gorszy wynik uzyskany został z rodnikiem TEMPO 6.8 cm³ oraz gęstość 3.7 mg cm⁻³.

Rekonstrukcja 3D z przekrojów pozwala oszacować objętość pian (Rys. 13c, d). Z pomiarów objętości wykonanych metodami CT i EPRI wynika, że najwyższą dokładność można uzyskać z pomiarów CT w dalszej kolejności EPRI [H7]. Zauważmy, że jest to pierwsze zastosowanie techniki EPRI do obrazowania kształtu aerożelu węglowego [H7]. Pomiar MRI ze względu na nakład czasu mogły być wykonane tylko w cienkiej warstwie hydrożelu. Uzyskanie wyższej rozdzielczości w technice EPRI wymagałoby użycia rodników charakteryzujących się bardzo małą szerokością linii EPR. Jest to obecnie możliwe, jednak takie badania będą bardzo kosztowne ze względu na cenę rodników. Metoda EPRI jest nadal rozwijana w kierunku zwiększenia rozdzielczości, by móc śledzić dynamikę molekularną rodników wewnątrz porów pian.

Budowę hydrożelu można zbadać metodą MRI (Rys. 14). Pozwala ona skonstrastować strukturę czasem relaksacji protonów wody uwięzionych w porach i na zewnątrz piany. Najlepszy kontrast uzyskaliśmy wykorzystując czas relaksacji spin-spin T_2 . Uwięzienie wody w porach powoduje skrócenie czasu relaksacji, co jest obserwowalne w całej objętości piany. Jednak, największy efekt jest

obserwowalny przy krawędziach piany, gdzie pory są najmniejsze. Porównywalny rezultat jest widoczny na przekrojach aerożeli wykonanych techniką CT (Rys. 13b). Duże pory wewnątrz i znacznie mniejsze przy krawędzi piany są widoczne również po wysuszeniu hydrożelu.



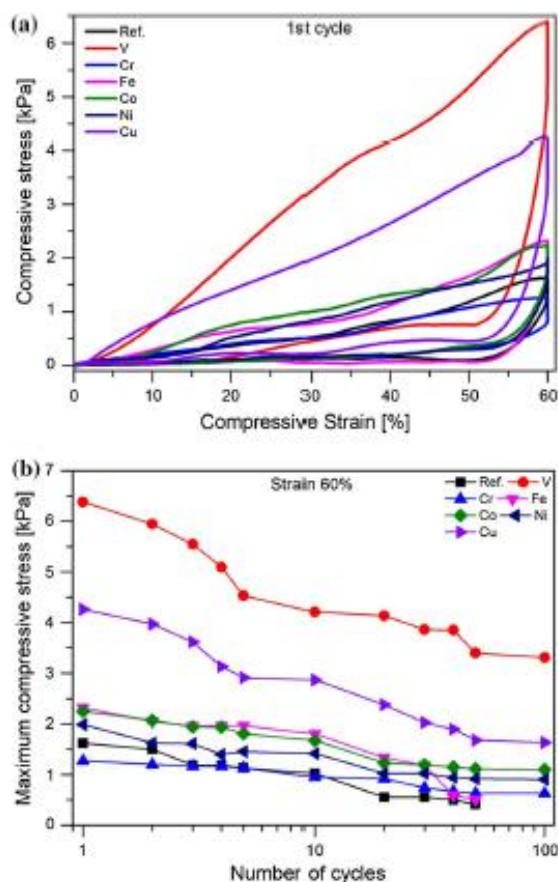
Rys. 14 a) Przekrój hydrożelu uzyskany metodą obrazowania MRI zależnego od czasu relaksacji T_2 ; b) Dwa przekroje przez hydrożel. Zmiany czasu T_2 na przekroju hydrożelu mierzone wzdłuż kierunków zaznaczonych na Rys 14a.

1.1. Wytrzymałość mechaniczna

Ze względu na dużą porowatość i słabe wiązania między płatkami prGO, aerożele ulegają szybkiemu uszkodzeniu mechanicznemu. Zaproponowany w tym rozdziale rodzaj badań, z jednej strony pozwala na ocenę budowy wewnętrznej pian, a z drugiej pozwala oszacować stopień aplikacyjności otrzymanych pian. Aerożele poddano 60% odkształceniu wysokości - ściśnięciu wzdłuż osi długiej walca. Naprężenie maksymalne dla tego odkształcenia to dla próbki referencyjnej ok. 1.5 kPa, natomiast dla próbki dodatkowo usztywnionej grupami wanadylowymi (VO^{2+}), pochodzącymi z domieszkowania wanadem, wartość ta sięga rekordowych 6.68 kPa. Usztywnienie piany jest jednocześnie powiązane ze spadkiem powierzchni właściwej. Cykliczne ściskanie aerożeli, w każdym przypadku, powoduje obniżenie maksymalnego naprężenia (ok. 50%). Nawet jednokrotne ściśnięcie piany do poziomu 60% wysokości powoduje nieodwracalne uszkodzenia części porów. Dla aerożeli z wanadem współczynnik strat energii po pierwszym cyklu wynosi ok. 80% i zmniejsza się do 60% po 100 cyklach. Po 100 cyklach może zmniejszyć się nawet do ok. 30% wartości początkowej co jest spowodowane uszkodzeniem porów – zmianą kształtu, rozmiaru (Rys. 15).

Duża porowatość aerożeli nie jest jednoznacznie powiązana z dużą powierzchnią właściwą, natomiast znacząco wpływa na obniżenie właściwości mechanicznych. Celowo rezygnując z wysokiej porowatości, czyli transformując hydrożel nie w aerożel przez liofilizację, lecz w kserożel, przez

suszenie w warunkach atmosferycznych, otrzymujemy żele o znacznie większej gęstości i twardości. Taki zabieg pozwala na otrzymanie mikrometrycznej szerokości włókien kserożeli prGO [H5], które wykazują duży potencjał aplikacyjny.

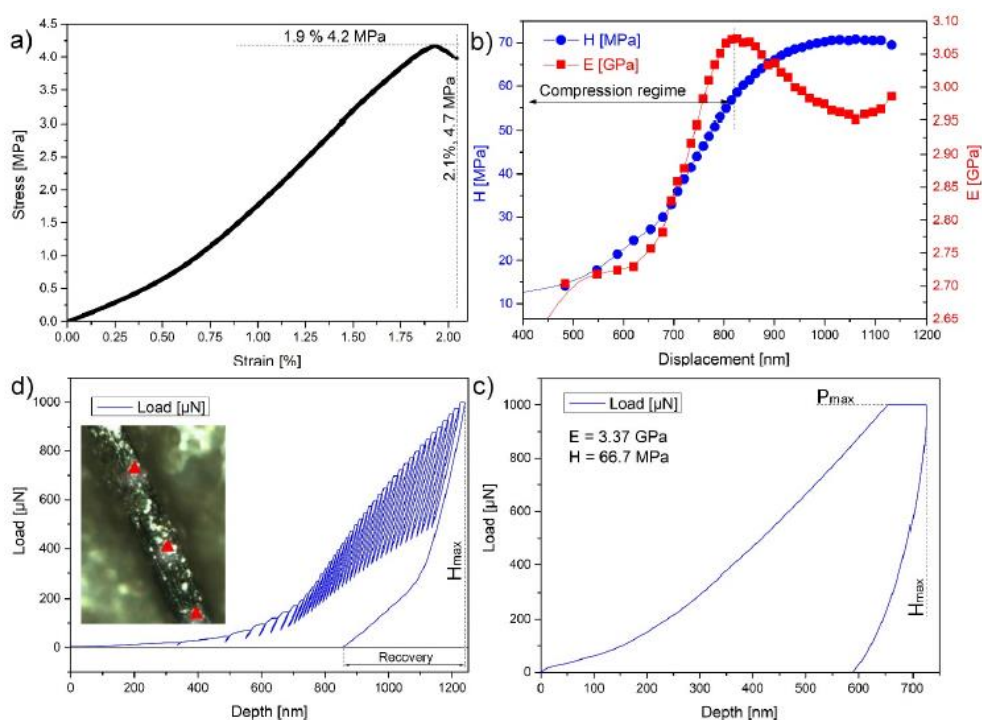


Rys. 15 a) Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie; b) zmiana naprężenia maksymalnego dla kolejnych 100 cykli ściskania.

Wykorzystując inny kształt naczynia mianowicie rurkę zamiast fiolki można otrzymać hydrożel o kształcie wydłużonym, przypominającym włókno (średnica ok. 600 μm długość ok. 8 cm). Aerożel o takich wymiarach (w szczególności szerokości) byłby zbyt delikatny dla większości zastosowań. Pozwalając na wysuszenie w warunkach atmosferycznych uzyskujemy kserożel w postaci włókna (średnica ok. 50 μm długość ok. 5 cm, stosunek C/O = 1.94, EDX). Ze względu na mniejszą porowatość, takie włókno jest twardsze, przez co można je podnieść pęsetą, bez zniszczenia. Usunięcie zewnętrznej warstwy włókna za pomocą wiązki jonów galu pozwala na przyjrzenie się strukturze porów wewnątrz. Średni rozmiar porów na testowej powierzchni wynosi ok. 360 ± 460 nm. Minimalny zmierzony rozmiar porów to ok. 50 nm a maksymalny to 3150 nm. Porowatość ze zdjęć próbek przygotowanych metodą FIB (focused ion beam milling) szacowana jest na ok 20% [H5].

W artykule [H5] przedstawiliśmy badania wytrzymałościowe kserożeli prGO z ok. 6% domieszką jonów wapnia. W celu domieszkowania wapniem zastosowano rurki ze szkła bogatego w tę domieszkę. Jony wapnia tworzące słabe wiązania z grupami tlenowymi wpłynęły na ułożenie płatków. Dokładniejsze przyleganie płatków do siebie spowodowało wzrost przewodnictwa elektrycznego przez włókna. Z pomiarów mechanicznych otrzymaliśmy wytrzymałość na zrywanie 4.7 MPa (tensile strength), oraz moduł Younga 360 MPa przy 2.1 % rozciągnięciu włókna. Nanoindentacja wykonana na bocznej ścianie

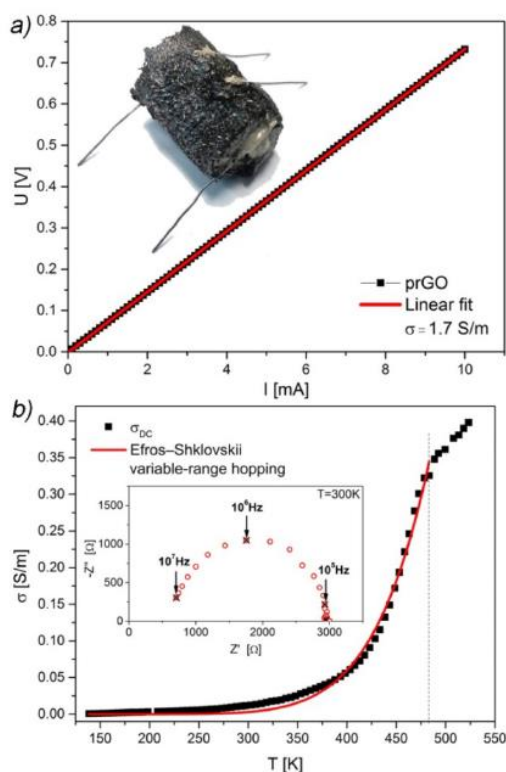
włókna pozwoliła na uzyskanie parametrów $E = 3.3$ GPa (moduł Younga) oraz $H = 66.7$ MPa (twardość) (Rys. 16).



Rys. 16 a) Wytrzymałość na rozciąganie; b) zredukowany moduł Younga, twardość w funkcji wgłębienia; c) wielokrotny pomiar naprężenia przy wgłębieniu próbника; d) przykładowy wykres naprężenie odkształcenie.

Właściwości elektryczne

Wyniki badania przewodnictwa elektrycznego są wskaźnikiem budowy wewnętrznej żeli i uzupełniają wyniki badań mechanicznych. Z uwagi na fakt, że wartości przewodnictwa elektrycznego dla badanych materiałów mogą zmieniać się w zakresie 6 rzędów wielkości ten rodzaj pomiaru jest niezwykle czułą sondą zmian chemicznych powierzchni – typów wiązań, grup funkcyjnych, lub budowy – przylegania płatków. Przewodnictwo elektryczne dla małych natężeń prądów spełnia prawo Ohma dla zakresu ok. 0 - 10 mA (Rys. 17) (węgle szkliste 125 mA [H3]). Wymuszenie przepływu prądów o wyższym natężeniu zawsze powoduje nieliniową odpowiedź układu. Z jednej strony ma to związek z gęstością nośników na złączach elektrycznych między porami/płatkami, a z drugiej z dyssypacją ciepła i zmianą parametrów powierzchni wynikających ze zmiennej temperatury w czasie przepływu prądu o wyższym natężeniu. Przewodnictwo elektryczne zdominowane oporem powstałym na granicy między płatkami prGO wynosi 1.7 S m^{-1} (powierzchnia właściwa $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [H4] (dla porównania: GO - 10^{-4} S m^{-1} [H5], włókna prGO - $2\text{-}7 \text{ S m}^{-1}$ [H5], włókna prGO:Ca - $20\text{-}40 \text{ S m}^{-1}$ [H5], węgiel szklisty $16\text{-}261 \text{ S m}^{-1}$ przy powierzchni właściwej $193 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [H3]). W przypadku słabych kontaktów elektrycznych pomiędzy płatkami przewodnictwo aerożelu może znacząco się zmniejszyć i wynieść $6.6 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ [H1]. Kontakt pomiędzy elektrodami a aerozelem był wykonany przy pomocy pasty srebrnej.



Rys. 17 a) Stałoprądowe przewodnictwo elektryczne w aerożelu prGO; b) składowa stała przewodnictwa AC w funkcji temperatury.

Temperaturowa zależność składowej stałej przewodnictwa elektrycznego może być opisana modelem przeskokowym Efrosa-Shklovskiego $\sigma = \sigma_0 \times e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^p}$ z następującymi parametrami $\sigma_0 = 1.59 \cdot 10^7$, $T_0 = 390$ K, $p = 0.5$, $R^2 = 0.993$ ^{25, 28}.

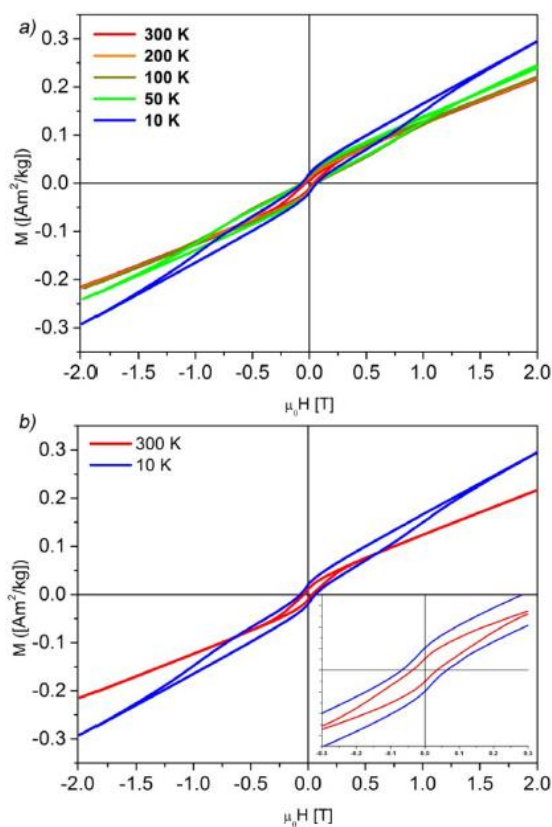
Powyższe wyniki wskazują, że w czasie redukcji struktura żelu się zmienia. Pomiarów elektrycznych i mechanicznych potwierdzają ten wniosek. Zmieniają się parametry mechaniczne, elektryczne i, co zostanie pokazane w kolejnym rozdziale, również magnetyczne. Na skutek redukcji przewodnictwo elektryczne zwiększa się, co powiązane jest z lepszym kontaktem pomiędzy płatkami węglowymi. Redukcja grup tlenowych powoduje wzrost twardości, wytrzymałości na cykliczne ściskanie aerożeli. Jest to uwiarygodnione w przypadku próbek domieszkowanych wanadem [H1].

Właściwości magnetyczne

Pomiary właściwości magnetycznych, zaraz obok pomiarów elektrycznych, należą do jednych z najczulszych metod badawczych. Ponadto w materiałach przewodzących prąd elektryczny właściwości elektryczne przejawiają się w pomiarach magnetycznych i vice versa. Oznacza to, że niewielkie zmiany struktury/budowy mogą istotnie wpłynąć na końcowy wynik pomiarów magnetycznych. Jedną z najczulszych technik badań centrów magnetycznych tj. jonów paramagnetycznych, rodników, defektów strukturalnych jest elektronowy rezonans paramagnetyczny wykorzystany w niniejszej analizie. Wcześniej przeprowadzona charakteryzacja właściwości mechanicznych i elektrycznych umożliwiła właściwą interpretację wyników opisywanych w tym rozdziale.

Model magnetyczny, który najlepiej odwzorowuje wyniki obserwowane w prGO to model superparamagnetyczny z temperaturą blokowania powyżej temperatury pokojowej^{29, 30}. Dla ułatwienia opisu rozważmy następujący obraz. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi^{30, 31} trwałe defekty magnetyczne znajdują się na powierzchni prGO oraz na krawędziach. Najsilniejszym oddziaływaniami wzajemnym podlegają momenty magnetyczne w bezpośrednim sąsiedztwie. Obserwowane oddziaływania ferromagnetyczne pomiędzy centrami paramagnetycznymi na

powierzchni pochodzą od grupy defektów zlokalizowanych w niewielkiej odległości od siebie, zlokalizowanych w klastrach. Tego typu oddziaływania poniżej temperatury blokowania T_B prowadzą do pojawienia się pętli histerezy magnetycznej. Dalsze oddziaływania pomiędzy klastrami, jeżeli w ogóle wystąpią, mogą wpłynąć na kształt pętli histerezy magnetycznej. W jednym przypadku zaobserwowaliśmy oddziaływania antyferromagnetyczne pomiędzy klastrami zlokalizowanymi na tych samych płatkach³². Doprowadziły one do pojawienia się podwójnej pętli histerezy magnetycznej $\mu_0 H$ ok. 100 mT [H4].



Rys. 18 a) Pętle histerezy magnetycznej prGO dla różnych temperatur; b) Pętle histerezy magnetycznych prGO dla wybranych, skrajnych temperatur 300 K i 10 K. Wstawka przedstawia ten sam wykres w węższym zakresie pola magnetycznego [H3].

Zazwyczaj częściowo zredukowany tlenek grafenu wykazuje wąską pętlę histerezy magnetycznej [H5, H8] $\mu_0 H$ ok. 50 mT. We wszystkich badanych przypadkach aerożeli z prGO poniżej 100 K pojawiają się rozwidlenia w krzywych ZFC/FC. W spektroskopii EPR zazwyczaj można zaobserwować dwie składowe sygnały. Pochodzenie sygnałów można przypisać do elektronów przewodnictwa oraz defektów/rodników obdarzonych momentem magnetycznym. Liczba składowych może się różnić w zależności od czasu trwania oraz sposobu redukcji GO. W przypadku redukcji dwunastogodzinnej zaobserwowano kolejną składową sygnału o kształcie Lorentza - łącznie trzy składowe sygnały EPR [H8], w porównaniu z redukcją dwugodzinną [H4, H5]. Proces redukcji wpływa również na skrócenie czasów relaksacji elektronowej, czyli na zwiększenie tempa relaksacji spin-sieć. Na skrócenie czasu relaksacji spin-sieć wpływa zwiększenie nieporządku strukturalnego, przewodnictwa elektrycznego oraz wzrost koncentracji defektów magnetycznych oddziałujących ze sobą (3×10^{18} spinów g⁻¹ [H5]) na powierzchni płatka prGO [H4]. Dla porównania rekordowo długie czasy relaksacji spin-sieć zaobserwowaliśmy w przypadku próbek dziewiczego tlenu grafenu w postaci papieru GO³³. Relaksacja w układzie mogła

być opisana modelem TLS (tunnelling of two-Level systems – TLS model), który sprawdza się dla próbek amorficznych – polimerowych, lub przez proces Ramana z zależnością od temperatury T^5 [H5].

Dla wyodrębnienia typowych właściwości piany z prGO porównałem ten materiał z porowatym węglem szklстым (aerozelem węgla szklстого) wytworzonym przez karbonizację sacharozy [H3]. Celem było sprawdzenie czy występują pętle histerezy magnetycznych o podobnym polu koercji oraz czy sygnał EPR wykazuje podobne cechy. Pętle histerezy magnetycznych porowatego węgla szklстого wykazuje pole koercji (μ_0H) na poziomie ok. 7 mT (dla prGO to 60-100 mT [H4, H8]), magnetyzacja w nasyceniu to ok 3.6×10^{-5} emu/g, a remanencja to 1.2×10^{-5} emu/g, oraz zdecydowanie silniejszy diamagnetyzm (-3.6×10^{-7} emu/g) związany z wysokim przewodnictwem elektrycznym porównywalny z diamagnetyzmem antracytu diamentu fulerenów, HOPG [H3]. Różnice występują również w sygnale EPR, gdzie obserwuje się dwie szerokie linie 12.5mT z czynnikiem $g \sim 2.28$ i 2.11 pochodzące wyłącznie od jonów żelaza, które są głównym zanieczyszczeniem materiałów organicznych [H3]. Te dwie grupy pian charakteryzują się podobną wysoką porowatością i powierzchnią właściwą jednak wykazują różne właściwości magnetyczne i elektryczne. W przypadku aerozeli grafenowych zbudowanych z dużych płatków grafenowych obserwujemy szersze pętle histerezy magnetycznej (momenty magnetyczne powierzchniowe i krawędziowe), mniejsze przewodnictwo elektryczne zdominowane słabymi kontaktami między płatkami. Przewodnictwo elektryczne porowatych węgla szklстых jest wyższe, źródłem wąskiej pętli histerezy magnetycznej są zanieczyszczenia metaliczne.

Pętli histerezy magnetycznej nie zaobserwowano również w przypadku kropek kwantowych z tlenku grafenu (~ 31 nm). Kropki kwantowe wykazały obecność para- i diamagnetyzmu. Wyniki te sugerują, że oddziaływania magnetyczne między momentami magnetycznymi na powierzchni płatków dochodzą do skutku tylko w przypadku większych płatków, posiadających umiarkowanie zdefektowaną powierzchnię oraz długą krawędź. Małe płatki wypychają defekty powierzchniowe na zewnątrz^{34, 35} i w tych przypadkach decydujący efekt pochodzić będzie od krawędzi. W zależności od sposobu funkcjonalizacji krawędzi (np. wodór, inne grupy funkcyjne) oraz dominującego typu krawędzi, zig-zag, lub arm-chair, można spodziewać się innych efektów magnetycznych i elektronicznych³⁶⁻⁴¹. Przebieg namagnesowania kropek kwantowych może być dopasowany funkcją Brillouina z dokładnością $R^2=0.9999$. Z dopasowania otrzymujemy trwały moment magnetyczny $2.41 \mu_B$ na atom próbki. Badania EPR w tych materiałach wykazały obecność dużej liczby jonów żelaza Fe^{3+} , manganu Mn^{2+} oraz zdecydowanie mniejszą liczbę centrów paramagnetycznych powiązanych z powierzchnią GO [H6].

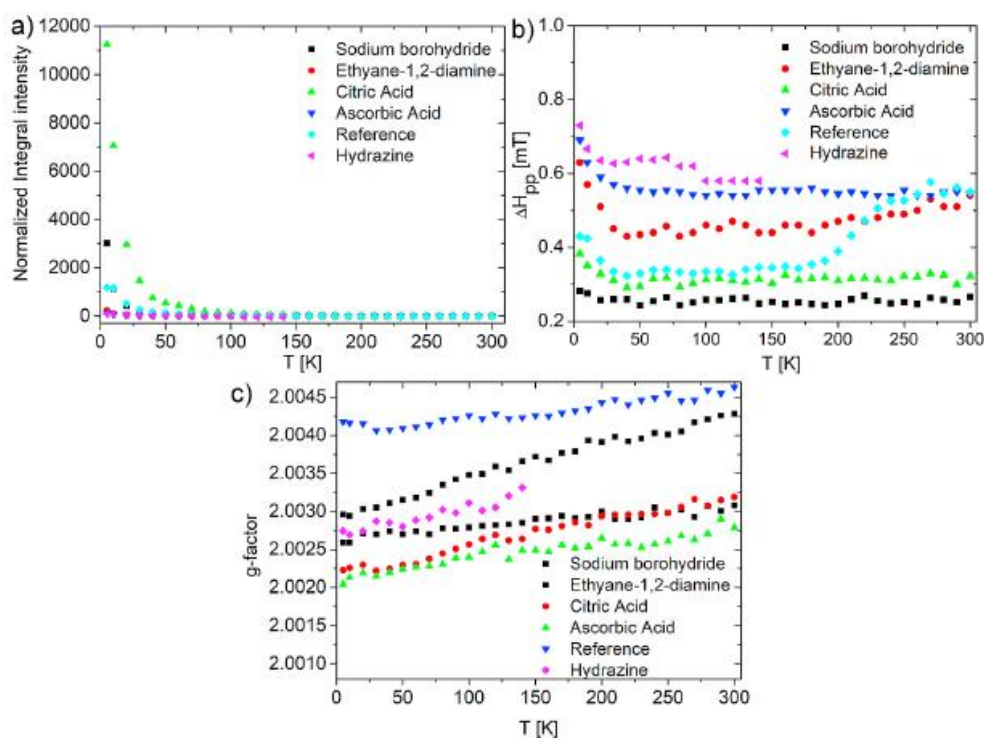
W przypadku obecności w próbce prGO dużych płatków stosunek węgla do zanieczyszczeń metalicznych jest na tyle duży, że sygnał od jonów metali jest zawsze poniżej progu detekcji nawet w temperaturach helowych. Analiza sygnału EPR (GOQD) pochodzącego od defektów powierzchniowych, czyli dla $g \sim 2$ mogła być przeprowadzona przez dopasowanie pojedynczą linią Lorentza [H6]. Linia wykazywała niewielkie zmiany zależności intensywności integralnej od temperatury. Sugeruje to obecność pojedynczego źródła sygnału EPR.

Należy zwrócić uwagę, że w pomiarach magnetycznych GOQD metodą magnetometrii wibracyjnej główny przyczynik do momentu magnetycznego pochodzi od jonów metali, natomiast w przypadku spektroskopii EPR część linii pochodzenia jonowego może być niewidoczna, ze względu na duże rozszczępienie w polu zerowym. Zanieczyszczenie próbek otrzymanych metodą Hummusa jonami metali (Mn, Fe) jest naturalne i zawsze obecne. Łatwość domieszkowania wybranymi jonami metali i czułość metody EPR przedstawiłem w artykule [H1] w którym otrzymałem sygnały EPR jonów wanadu (V^{4+}), żelaza (Fe^{3+}), miedzi (Cu^{2+}) w temperaturze pokojowej.

Czas redukcji termicznej GO ma wpływ na liczbę składowych sygnału EPR [H4, H8]. Dla redukcji trwającej dwie i dwanaście godzin pojawiają się odpowiednio dwie i trzy składowe w sygnale zapisanym metodą EPR. Oznacza to, że przerwanie procesu redukcji po dwóch godzinach nie pozwala na

powstanie kolejnego defektu magnetycznego. W trakcie procesu zmienia się koncentracja defektów, rozkład grup tlenowych i parametry sygnału EPR. Pewnym jest, że w procesie hydrotermalnym, w temperaturze zaledwie 180°C, nie można całkowicie zredukować wszystkich grup tlenowych (maksymalna temp. dla autoklawu z wkładem teflonowym). Przeprowadziłem chemiczne czynniki redukujące, które są standardowo stosowane w laboratoriach pod względem wydajności redukcji, i oceniłem je metodą EDX. Przetestowałem następujące reduktory: hydrazynę, borowodorek sodu, etano-1,2-diaminę, kwas cytrynowy, oraz kwas askorbinowy. Hydrazyna okazała się najlepszym czynnikiem redukującym (EDX), w dalszej kolejności pojawia się etano-1,2-diamina i kwas askorbinowy. Wszystkie próbki charakteryzowały się rozszczepieniem krzywych ZFC/FC oraz wąskimi pętlami histerezy magnetycznych $\mu_0 H$ ok. 50 mT w temperaturach poniżej 100K. Analiza parametryczna sygnałów EPR wykazała duże różnice intensywności integralnej, całkowitej szerokości sygnału (peak-to-peak) dla wszystkich próbek (Rys. 19). Zróżnicowanie tych wartości pomiędzy próbkami wynosiło dla czynnika $g \sim 7.5\%$, dla szerokości linii $\sim 59\%$ oraz dla unormowanej intensywności $\sim 99.2\%$. Wartości uzyskano ze wzoru $((\text{Max.} - \text{Min.})/\text{Max.}) \times 100\%$. Największym zmianom podlegała intensywność integralna. Całkowita unormowana intensywność integralna otrzymana z pomiarów EPR znacznie przewyższa intensywność, którą można by uzyskać dla zlokalizowanych centrów paramagnetycznych opisywanych prawem Curie. W celu wyjaśnienia tego efektu zasugerowano wpływ zjawiska lokalizacji elektronów przewodnictwa (lokalizacja Andersona)⁴² [H8]. Zjawisko to sprawia, że elektrony przewodnictwa lokalizują się w małych obszarach/wyspach przewodzących i wraz z obniżeniem temperatury wnoszą wkład do podatności magnetycznej zbliżony do tego jaki wносиłyby centra zlokalizowane, opisywane funkcją Curie ($\sim C/T$). Liczba zlokalizowanych elektronów przewodnictwa została uwzględniona równaniem

$N(T) = N_0(1 - A \exp(-\frac{\Delta}{kT}))$, gdzie N_0 to liczba elektronów, Δ to energia aktywacji, k to stała Boltzmanna, T to temperatura. Całkowita intensywność została opisana równaniem $\chi = \frac{300}{T} + \frac{N(T)}{T}$, gdzie pierwszy człon opisuje przypadek idealnego paramagnetyka, a drugi człon, dodatkowy wkład od zlokalizowanych elektronów przewodnictwa. Oszacowano energię aktywacji lokalizacji elektronów. Dla różnych przypadków mieściła się ona w zakresie 10-254 K.



Rys. 19 Temperaturowa zależność a) unormowanej intensywności integralnej; b) szerokości pik-pik sygnału; c) efektywnego czynnika g.

Opis analityczny publikacji

Zaangażowanie w przygotowanie publikacji

[H1]

Mój udział w pracy szacuję na 60%.

Jestem odpowiedzialny za ostateczną wersję tekstu. Jestem autorem wszystkich rysunków i tabel. Otrzymane próbki badałem metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), przygotowałem wszystkie użyte wzorce do pomiarów EPR oraz wyznaczyłem koncentrację spinów w próbkach. Wykonałem zdjęcia metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), AFM oraz scharakteryzowałem skład pierwiastkowy metodą spektroskopii EDX. Wykonałem pomiary: rozkładu wielkości płatków - metodą DLS, ładunku powierzchniowego przy pomocy pomiaru potencjału zeta, spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis, objętości pian stałych (gęstość) i opisałem uzyskane wyniki w tekście. Jestem autorem rozdziałów: Introduction, Characterization of GO, EPR spectroscopy of TMi-doped prGO, Conclusions.

Łukasz Szyller - udział oszacowano na 20%. Wykonanie pomiarów wytrzymałości pian na ściskanie i opisanie wyników.

Łukasz Majchrzycki - udział oszacowano na 10%. Wykonanie pomiarów powierzchni właściwej metodą izoterm adsorpcji BET i opisanie rezultatów.

Błażej Scheibe - udział oszacowano na 10%. Wykonanie pomiarów spektroskopią Ramana i opisanie wyników.

[H2]

Mój udział w pracy szacuję na 45% całkowitej pracy włożonej w przygotowanie tego artykułu.

Jestem w tej pracy pierwszym i korespondencyjnym autorem (wspólnie z Jackiem Wychowañcem). Wykonałem przegląd dostępnej literatury oraz napisałem następujące rozdziały: Introduction, Graphene-Based Materials in Anticancer Drug Delivery Systems, Two-Dimensional (2D) Substrates, Graphene-Based Materials in Bio-Imaging, Conclusions. Jestem współautorem rysunku 2.

Jacek K Wychowañec - udział oszacowano na 45%. Odpowiedzialny za wykonanie analizy literatury, opracowanie rozdziałów: The Toxicity of Graphene-Based Materials: Graphene and Graphene Oxide in Tissue Engineering. Odpowiedzialny za rysunki: 1, 3, częściowo 2 oraz za finalną korektę językową.

Jagoda Litowczenko - udział oszacowano na 10%. Wykonanie przeglądu literatury i napisanie rozdziału: Graphene and Graphene oxide in Tissue Engineering.

[H3]

Mój udział w pracy szacuję na 50%.

Wykonałem pomiary i przeanalizowałem wyniki z następujących technik: CW-EPR, SEM, EDX, AFM, stałoprądowe przewodnictwo elektryczne. Dodatkowo przeanalizowałem wyniki spektroskopii Ramana. Wykonałem analizę rozmiaru porów, grubości membran. Jestem autorem rozdziałów: Introduction, Structural and surface properties, Raman spectroscopy and fluorescence, Magnetic properties, Conclusions. Jestem autorem rysunków 1-6.

Jagoda Litowczenko - udział oszacowano na 15%. Wykonanie badań biologicznych i opisanie wyników.

Łukasz Majchrzycki - udział oszacowano na 5%. Wykonanie pomiarów powierzchni właściwej metodą izoterm adsorpcji BET.

Paweł Jeżowski – udział oszacowano na 20%. Wykonanie pomiarów elektrochemicznych z analizą wyników

Karol Załęski - udział oszacowano na 5%. Wykonanie pomiarów podatności magnetycznej.

Błażej Scheibe - udział oszacowano na 5%. Wykonanie pomiarów metodą spektroskopii Ramana.

[H4]

Mój udział w pracy szacuję na 55%.

Przygotowane próbki zmierzyłem następującymi technikami: CW-EPR, impulsowy EPR, SEM, EDX, stałoprądowe przewodnictwo elektryczne wraz z analizą wyników. Opracowałem wyniki elektronowej relaksacji spinowej. Jestem jedynym autorem rozdziałów: Introduction, Electron paramagnetic resonance, Conclusions, współautorem rozdziału: Electrical properties w części poświęconej stałoprądowemu przewodnictwu elektrycznemu. Jestem autorem rysunków 1, 4, 7, 8.

Katarzyna Chybczyńska - udział oszacowano na 10%. Wykonanie pomiarów podatności magnetycznej wraz ze wstępną analizą wyników.

Paweł Ławniczak - udział oszacowano na 10%. Wykonanie pomiarów przewodnictwa zmiennoprądowego wraz ze wstępną analizą wyników.

Alina Zalewska - udział oszacowano na 10%. Wykonanie pomiarów XPS wraz ze wstępną analizą wyników.

Bogumił Cieniek - udział oszacowano na 5%. Wykonanie pomiarów relaksacji spinowej.

Michał Gonet - udział oszacowano na 5%. Wykonanie pomiarów CT.

Marek Murias - udział oszacowano na 5%. Nadzór i pomoc przy wykonywaniu pomiarów CT.

[H5]

Mój udział w pracy szacuję na 65%.

Otrzymane próbki badałem następującymi technikami: SEM, EDX, CW-EPR, impulsowy EPR, stałoprądowe przewodnictwo elektryczne. Wykonałem analizę rozmiarów porów ze zdjęć SEM. Jestem jedynym autorem rysunków: 1-3 i 6-8. Jestem autorem wszystkich rozdziałów z wyjątkiem rozdziału: Mechanical properties.

Jacek K. Wychowaniec - udział oszacowano na 10%. Krytyczna analiza tekstu, poprawki językowe.

Karol Załęski - udział oszacowano na 5%. Wykonał zdjęcia włókien metodą Focused ion beam (FIB) bez dodatkowej analizy.

Emerson Coy - udział oszacowano na 10%. Wykonał pomiary mechaniczne przy pomocy Nanoindentera. Analiza wyników została zamieszczona w rozdziale: Mechanical properties. Wykonał również rysunek 4.

Łukasz Majchrzycki - udział oszacowano na 5%. Wykonał pomiary wytrzymałości włókien na rozciąganie.

Raanan Carmieli - udział oszacowano na 5%. Nadzorował pomiary metodą impulsowego EPR wprowadził poprawki do tekstu w artykule.

[H6]

Mój udział w pracy szacuję na 60%.

Otrzymane próbki zmierzyłem następującymi technikami: impulsowy EPR, SEM, EDX, spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-Vis. Wykonałem analizę rozmiarów płatków, danych relaksacji EPR, powiązałem wyniki pomiarów VSM z CW-EPR. Jestem głównym autorem wszystkich rozdziałów, rysunków 1-4, tabeli 1.

Andrzej Musiał - udział oszacowano na 5%. Wykonał pomiar podatności magnetycznej.

Adam Ostrowski - udział oszacowano na 15%. Wykonał pomiary CW-EPR, określił z nich parametry niezbędne do dalszej analizy. Skorygował ostateczną wersję artykułu.

Jacek K. Wychowaniec - udział oszacowano na 20%. Korekta tekstu, poprawa języka angielskiego.

[H7]

Mój udział w pracy szacuję na 60%.

Otrzymane próbki zmierzyłem następującymi technikami: SEM, EDX, obrazowanie EPR - EPRI. Przeanalizowałem dane z CT i EPRI, zrekonstruowałem obrazy w obu technikach, obliczyłem objętości pian. Jestem jedynym autorem wszystkich rozdziałów z wyjątkiem rozdziału: Magnetic resonance imaging (MRI).

Beata Wereszczyńska - udział oszacowano na 30%. Wykonała pomiary MRI wraz z analizą danych. Napisała rozdział: Magnetic resonance imaging (MRI).

Michał Gonet - udział oszacowano na 10%. Wykonał pomiar obrazowania aerożelu metodą tomografii komputerowej.

[H8]

Mój udział w pracy szacuję na 55% całkowitej pracy włożonej w przygotowanie tego artykułu.

Otrzymane próbki zmierzyłem następującymi technikami: SEM, EDX oraz przeanalizowałem wyniki EPR (pomiary wykonał Adam Ostrowski). Jestem autorem rysunków, abstraktu graficznego oraz wszystkich tabel. Wykonałem analizę EDX. Powiązałem wyniki temperaturowej zależności intensywności integralnej z lokalizacją Andersona. Wszystkie rysunki i dopasowania z wyjątkiem pomiarów Ramana zostały wykonane przeze mnie. Przygotowałem wstępny tekst artykułu, który później był korygowany przez Jacka Wychowaićca.

Błażej Scheibe - udział oszacowano na 5%. Wykonał pomiary Ramana prezentowane w części dodatkowej/pomocniczej artykułu (supporting information). Krytycznie zredagował tekst.

Adam Ostrowski - udział oszacowano na 20%. Wykonał pomiary EPR. Dopasował się funkcjami Lorentza do uzyskanych danych. Otrzymał z zarejestrowanych widm EPR: intensywność, czynnik g, szerokość linii składowych.

Andrzej Musiał - udział oszacowano na 10%. Wykonał pomiary namagnesowania magnetometrem wibracyjnym dostarczonych próbek.

Jacek K. Wychowaniec - udział oszacowano na 10%. Krytyczna analiza tekstu, finalne poprawki językowe. Wykonał mapowanie metodą spektroskopii Ramana przedstawione w części dodatkowej/pomocniczej artykułu (supporting information).

Streszczenia i wnioski

[H1]

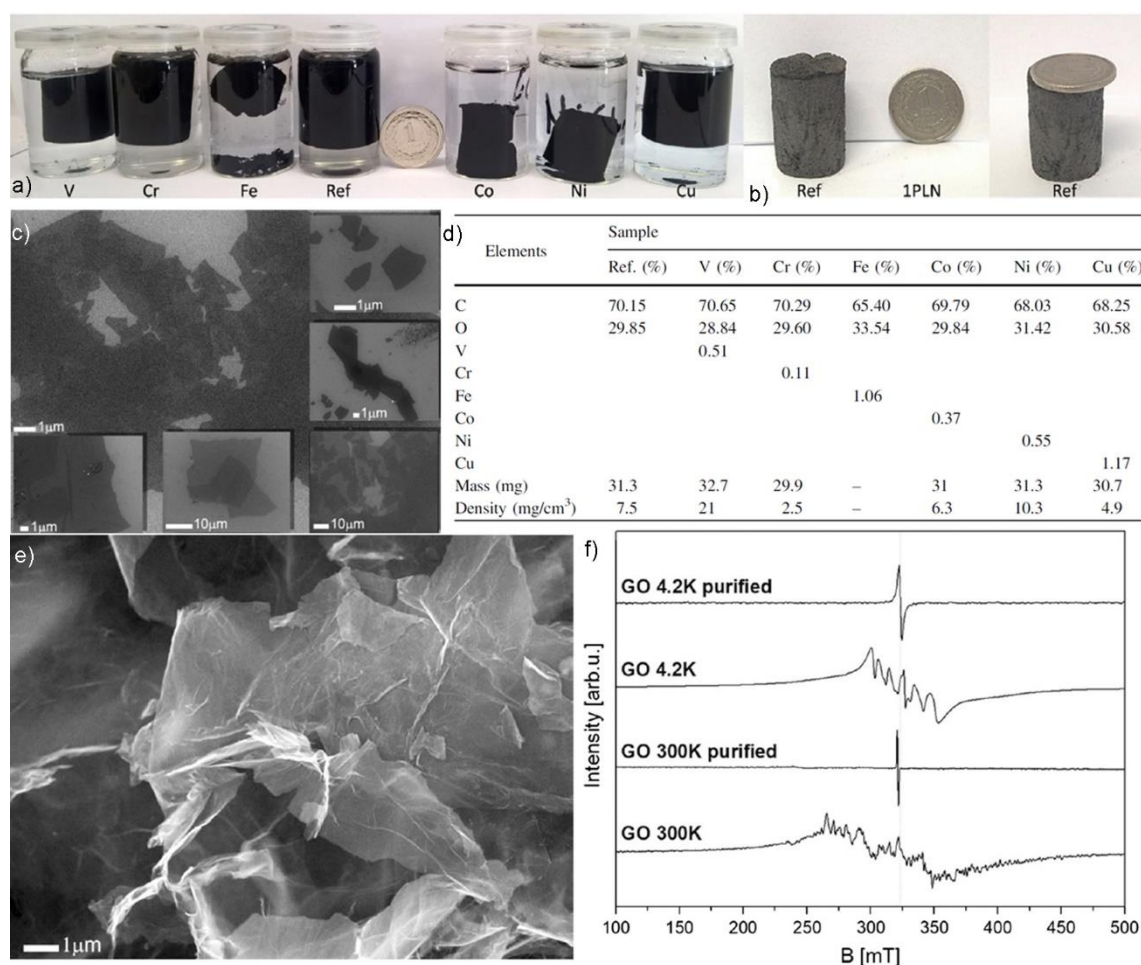
Streszczenie

W trakcie badań wstępnych, poprzedzających badania omawiane w artykule, opracowałem metodę uzyskiwania stabilnych pian węglowych, w procesie hydrotermalnym, w autoklawie. W głównej mierze dotyczyły one ustalenia minimalnej gęstości zawiesiny GO w wodzie, minimalnej temperatury procesu oraz czasu trwania redukcji. Wyniki tych prób pozwoliły na uzyskanie pierwszych pian z tlenku grafenu. Jedną z tych pian stała się również próbka referencyjną w niniejszym artykule.

W artykule zawarte zostały wyniki dotyczące pierwszych otrzymanych przeze mnie hydro- i aerożeli z częściowo zredukowanego tlenku grafenu. Do zawiesiny GO dodane zostały prekursorzy metali

przejściowych w postaci chlorków: VCl_3 , CrCl_3 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 , NiCl_2 i CuCl_2 , by przetestować ich wpływ na redukcję grup tlenowych, wydrukować trwały moment magnetyczny w pianach węglowych spowodowany obecnością jonów metali, oraz ocenić wpływ jonów na wytrzymałość mechaniczną pian (Rys. 20). Charakterystyka pian odbyła się następującymi metodami: SEM, EDX, EPR, spektroskopia Ramana, dyfrakcją rentgenowską XRD, AFM, spektroskopia absorpcyjną w zakresie UV-Vis, DLS, metodą adsorpcji par gazów (BET). Oszacowano również gęstość otrzymanych pianek.

Przedstawiono możliwość zastosowania metody EPR do oszacowania pozostałości zanieczyszczeń metalicznych Mn i Fe obecnych w tlenku grafenu zaraz po procesie utleniania. Spośród wykorzystanych chlorków VCl_3 okazał się najsilniejszym reduktorem. Pianki charakteryzowały się największą gęstością i najmniejszą koncentracją grup tlenowych. Otrzymane piany węglowe domieszkowane jonami metali przejściowych mogą znaleźć zastosowanie w elektro-katalizie, pozwalając zwiększyć przewodnictwo elektryczne oraz pojemność elektrod.



Rys. 20 a) Hydro- i b) aerozele otrzymane metodą hydrotermalną; c) płatki tlenku grafenu z zawiesiny GO; d) tabela z wynikami EDX zawartości poszczególnych jonów metali d) zdjęcie SEM częściowo zredukowanej piany; f) widma EPR zarejestrowane przed i po oczyszczeniu GO. Rysunki pochodzą z omawianego artykułu.

Wnioski

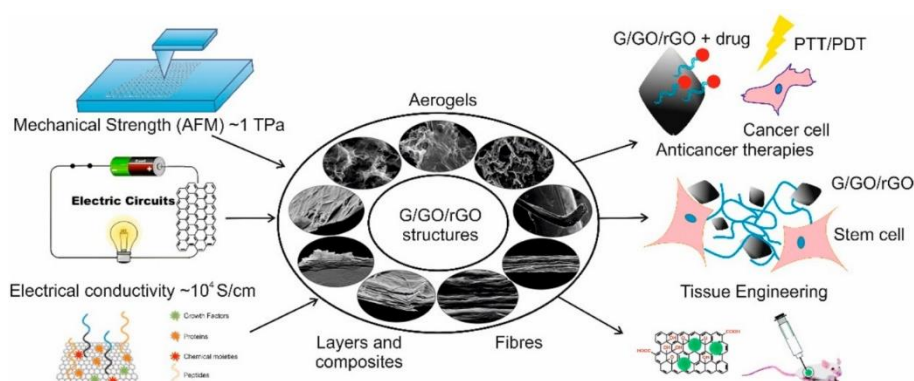
- Chlorek wanadu VCl_3 okazał się najsilniejszym reduktorem grup tlenowych spośród badanych chlorków. Doprowadził do uzyskania piany o najwyższej gęstości (najmniejszej objętości).
- Jony wanadu występują w pianie w postaci grup wanadylowych VO^{2+} widocznych w spektroskopii EPR (V^{4+}).
- Aerozel posiada przynajmniej ~ 245 razy większą objętość niż kserożel.

- Wytworzenie tlenku grafenu metodą Hummersa spowodowało zmniejszenie średnicy płatków grafenowych z początkowych 500 μm (lateralny rozmiar krystalitów grafitu) do maksymalnie 46.4 μm .
- Płatki tlenku grafenu posiadają ładunek ujemny w wodzie.
- Po redukcji stosunek C/O zwiększył się z początkowych 1.35 (GO) do ok. 2.45 (rGO:V) dla próbki domieszkowanej wanadem, dla próbki referencyjnej do ok. 2.35 (badanie metodą EDX).
- Powierzchnia właściwa aerożelu referencyjnego to 130 m^2g^{-1} . Domieszkowanie jonami powodowało obniżenie tej powierzchni nawet do 7 m^2g^{-1} w przypadku próbki domieszkowanej wanadem. Powierzchnie właściwe innych domieszkowanych aerożeli nie przekraczały 30 m^2g^{-1} .
- Największą gęstością wykazał się aerożel domieszkowany wanadem.
- Dla piany z wanadem współczynnik strat energii po pierwszym cyklu wyniósł ok. 80% i zmniejszył się do 60% po 100 cyklach. Po 100 cyklach zmniejszył się nawet ok. 30% wartości początkowej, co było spowodowane uszkodzeniem porów.
- W czasie redukcji zachodzi zmniejszenie odległości między warstwami grafenowymi z początkowych 0.789 nm (GO) do ok. ~ 0.4 nm dla wszystkich zredukowanych pian.
- Metodą spektroskopii EPR można posłużyć się w celu wykrycia śladowych ilości manganu po syntezie GO.

[H2]

Streszczenie

Jest to praca przeglądowa dotycząca zastosowania grafenu, tlenku grafenu w biologii i medycynie (Rys. 21). Z literatury wiadomo, że cytotoksyczność GO zależy od funkcjonalizacji powierzchni oraz od rozmiaru płatków. Zwróciliśmy uwagę na zagadnienia związane z toksycznością, proliferacją komórek oraz na zastosowania kompozytów grafenu w medycynie regeneracyjnej np. jako rusztowania komórkowe, nośniki leków, lub jako źródło sygnału do różnego rodzaju metod obrazowania (fluorescencyjnego, MRI). Interesującym trendem jest jednocześnie wykorzystanie GO w celach terapeutycznych i diagnostycznych (teranostyka). Opisaliśmy zastosowanie ich do terapii fotodynamicznej i fototermalnej z jednoczesną funkcją dostarczania leku w wybrane miejsce organizmu.



Rys. 21 Schemat przedstawiający wykorzystanie tlenku grafenu w postaci aerożelu, papieru, włókien w różnych dziedzinach biologii, elektroniki, medycyny. Rysunki pochodzą z omawianego artykułu.

Wnioski

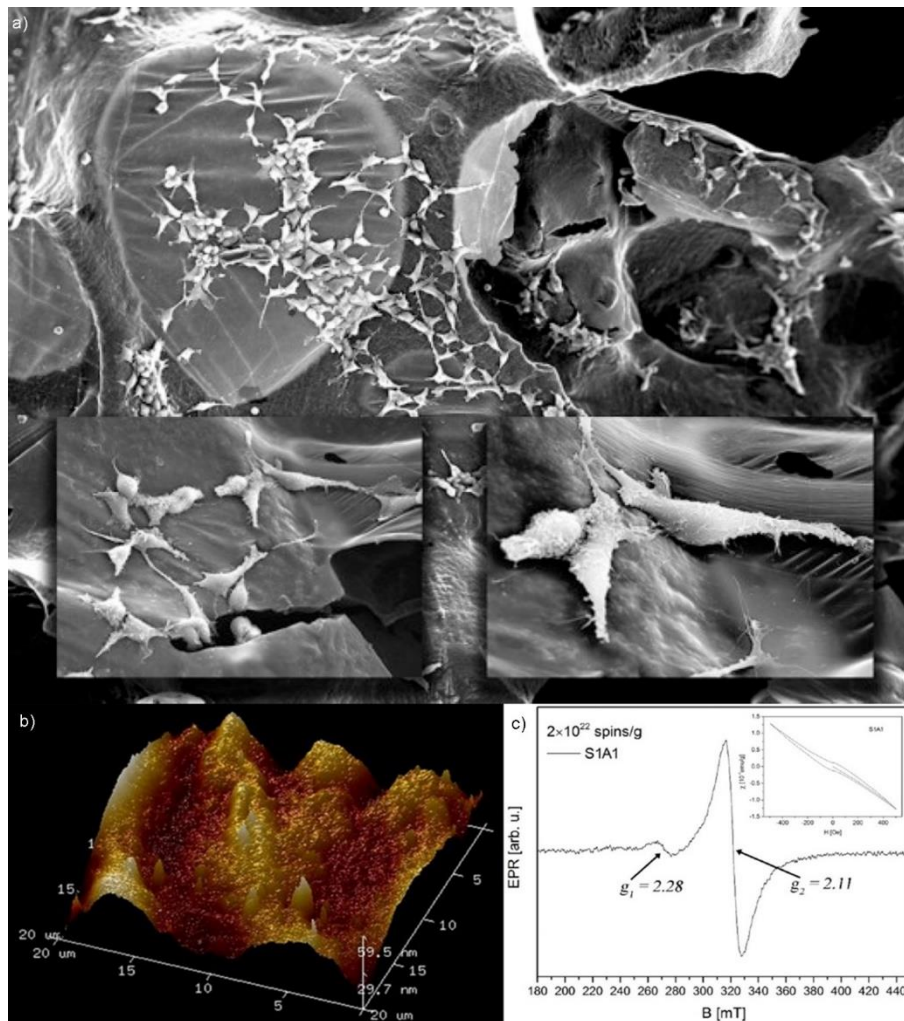
- Cytotoksyczność materiałów grafenowych zależy od rozmiaru płatków. Mniejsze płatki są bardziej toksyczne i łatwiej wchłaniają się do komórek. Zaskakującym wyjątkiem od tej zasady są grafenowe kropki kwantowe z rozmiarem lateralnym mniejszym niż 10 nm.
- Cytotoksyczność rośnie wraz ze wzrostem liczby grup tlenowych na powierzchni GO, zależy od użytego typu komórek.
- Metodą obniżenia cytotoksyczności grafenu oraz zwiększenia jego hydrofilowości jest funkcjonalizacja powierzchni, lub stworzenie układu typu rdzeń powłoka (core/shell - grafen/polimer).
- Kompozyty grafenowe znalazły zastosowanie jako nośniki leków przeciwnowotworowych. Jedną z metod zakłada wydzielanie leku przez zmianę pH otoczenia. Uzyskuje się dużą śmiertelność w przypadku komórek nowotworowych oraz znikomą w przypadku komórek normalnych.
- Sfunkcjonalizowane płatki grafenowe są zdolne wylapywać unoszące się w krwioobiegu komórki nowotworowe, które mogłyby powodować przerzuty. Badania w tym temacie mogą doprowadzić do uzyskania tanich sensorów komórek nowotworowych.
- Biodystrybucja do wielu typów komórek nowotworowych i biodegradacja pozostają kluczowym problemem terapii przeciwnowotworowych.
- Z kompozytów grafenowych wytwarza się rusztowania komórkowe, które można użyć w bandażach uwalniających leki. Jednymi z najważniejszych parametrów rusztowań są: statyczna i dynamiczna wytrzymałość mechaniczna, porowatość pozwalająca na migrację komórek do wnętrza szkieletu (5 -500 μm), niska cytotoksyczność, biodegradowalność.
- Przewodzące prąd elektryczny podłoża węglowe (grafen, zredukowany tlenek grafenu) udające macierz zewnątrzkomórkową mogą znaleźć zastosowanie w eksperymentach, w których zasiedlające taką strukturę komórki (np. komórki nerwowe), stymulowane są prądem elektrycznym tzw. stymulacja elektryczna.
- Struktury grafenowe wykorzystywane są do bioobrazowania metodami: CT, MRI, PET, EPRI, USG, obrazowaniem fotoakustycznym. Pochodne grafenu traktowane są jako platformy służące do dołączenia czynników kontrastujących w różnych metodach diagnostycznych.
- Kolejnym krokiem w diagnostyce jest obrazowanie multimodalne. Polega ono na jednoczesnej diagnostyce kilkoma metodami wykorzystując te same czynniki kontrastujące. Inny trend na który zwróciliśmy uwagę to teranostyka, czyli połączenie diagnostyki (czynnik kontrastujący) i leczenia (nośnik leku) w jednym układzie.

[H3]

Streszczenie

W artykule przedstawiłem sposób wytworzenia piany węglowej przez karbonizację (1100°C w atmosferze argonu) sacharozy wraz z czynnikiem gazującym - chlorkiem amonu, w różnych stosunkach sacharozy do chlorku (1:3, 1:1, 3:1). Tak otrzymane struktury charakteryzowały się różną rozkładem rozmiarów porów i grubości membran zamykających te pory. Scharakteryzowaliśmy właściwości strukturalne, elektryczne magnetyczne i cytotoksyczność otrzymanych pian. Badania przeprowadzone metodą EDX wykazały wysoki stopień karbonizacji: węgiel ~92% tlen ~8% (C/O ~11.3). Stałoprądowe przewodnictwo elektryczne wyniosło 261 S m⁻¹ dla próbki z największym stosunkiem sacharozy do czynnika gazującego. Z pomiarów elektrochemicznych otrzymaliśmy pojemność właściwą 30 mF g⁻¹, natomiast z pomiarów BET powierzchnię właściwą 193 m² g⁻¹ dla pianki o najmniejszym stosunku sacharozy do czynnika gazującego. Piany wykazywały ferro-, para- oraz diamagnetyzm wynikające z obecności jonów

żelaza i elektronów przewodnictwa. Badania biologiczne wykazały, że możliwa jest proliferacja komórek ludzkich na powierzchni pian, tym samym pokazaliśmy, że taka piana może posłużyć jako przewodzące prąd elektryczny rusztowanie (scaffold) do badań komórkowych (np. komórek nerwowych) (Rys. 22).



Rys. 22 a) Zdjęcie SEM powierzchni piany z wysianymi komórkami (wstawka) zbliżenie na komórki na membranie węglowej; b) powierzchnia membrany wykonana techniką AFM; d) widmo CW-EPR w temperaturze pokojowej z oszacowaną koncentracją spinów, (wstawka) podatność magnetyczna w funkcji pola magnetycznego. Rysunki pochodzą z omawianego artykułu.

Wnioski

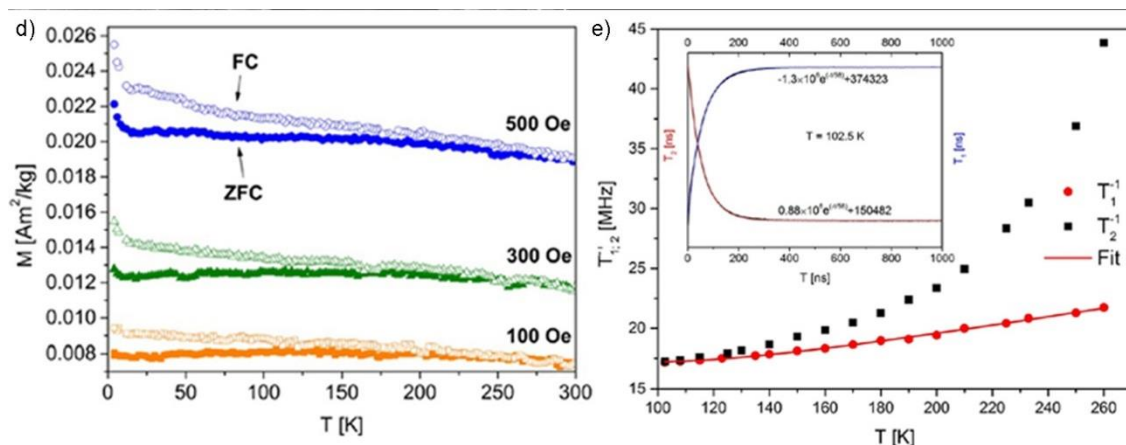
- Różny stosunek sacharozy do chlorku amonu prowadzi do powstania porowatych pian węglowych o różnym rozkładzie rozmiarów porów.
- Rozkłady rozmiarów porów (10 - 525 μm) w każdym przypadku umożliwiały migrację/zasiedlenie pian przez komórki.
- Większy stosunek sacharozy do chlorku amonu w pianie powoduje powstanie masywniejszego szkieletu węglowego z mniejszymi porami charakteryzującymi się grubszymi membranami.
- Porowate węgle szkliste charakteryzują się znacznie większym stosunkiem węgla do tlenu ok. 92:8, w porównaniu z GO i prGO. Stosunek C/O (EDX) wynosił dla porowatych węgli szklistych 10.9, 10.7, 12.4 (średnio 11.3), dla porównania dla grafitu ten sam stosunek wyniósł 31, dla GO 1.3, dla prGO 2.35.

- Różny stosunek chlorku amonu do sacharozy nie powoduje znaczącego wzrostu powierzchni właściwej. Maksymalna wartość uzyskana dla piany z największą ilością chlorku amonu to ok. $193 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- Przewodnictwo elektryczne stałoprądowe dla próbki z najmniejszą ilością chlorku amonu uzyskało rekordową wartość 261 S m^{-1} pozostałe próbki wykazywały ok. 20 S m^{-1} . Jest to próbka z najgrubszym szkieletem i najmniejszymi porami. Próbka ta charakteryzowała się też największą wytrzymałością mechaniczną spośród badanych.
- Komórki były w stanie skolonizować wszystkie piany. Cytotoksyczność pian (24h, 48h, 72h) była podobna do cytotoksyczności próbki kontrolnej. Największą cytotoksycznością wykazywała się piana z największym dodatkiem chlorku amonu (najbardziej krucha). Komórki były w stanie osiąść na membranach o grubości nawet 120 nm, bez ich uszkodzenia.

[H4]

Streszczenie

W tej pracy przedstawiłem wyniki badania częściowo zredukowanego aerożelu z wodnej zawiesiny tlenku grafenu, otrzymanego metodą hydrotermalną w autoklawie. Badania metodą EDX wykazały częściową redukcję ze stosunkiem C/O wynoszącym 2.35. Po raz pierwszy wykorzystaliśmy metodę tomografii komputerowej w naszych próbkach do zobrazowania wewnętrznej struktury porów (Rys. 23). Pokazaliśmy, że pory wewnątrz piany są większe niż przy warstwie powierzchniowej. Badania elektryczne wykazały prostoliniową charakterystykę prądowo napięciową oraz zależność temperaturową przewodnictwa odpowiadającą modelowi przeskokowemu (variable range hopping model). Piany wykazywały pętle histerezy magnetycznej z dodatkowymi oddziaływaniami antyferromagnetycznymi i paramagnetyzmem widocznym w badaniach EPR. W badaniach EPR widoczne są dwie składowe pochodzące od zlokalizowanych i zdelokalizowanych centrów paramagnetycznych. Czasy relaksacji spinowej mogły być opisane modelem TLS (tunnelling of two-level systems – TLS model).



Rys. 23 d) Namagnesowanie jako funkcja temperatury zmierzone technikami Field cooling/Zero field cooling (FC/ZFC) w polach magnetycznych 100, 300, 500 Oe; e) Tempo relaksacji elektronowej T_1 , T_2^* jako funkcja temperatury. Rysunki pochodzą z omawianego artykułu.

Wnioski

- Odległości między płaszczyznami warstw grafenowych w prGO mieszczą się w przedziale 0.437-0.372 nm. Jest to wartość większa niż 0.342 nm uzyskana dla grafitu co świadczy o częściowej interkalacji warstw.
- Budowa wewnętrzna pian jest niejednorodna. Puste przestrzenie wewnątrz mogą sięgać wymiarów 8 mm. Pory przy powierzchni są znacznie mniejsze niż wewnątrz.
- Dla małych prądów próbka spełnia prawo Ohma. Przewodnictwo elektryczne właściwe, stało-prądowe wyniosło 1.7 S m^{-1} .
- Przewodnictwo właściwe w funkcji temperatury można było dopasować modelem Efrosa-Shklovskiego z parametrami $\sigma_0 = 1.59 \cdot 10^7$, $T_0 = 390 \text{ K}$, $p = 0.5$, $R^2 = 0.993$.
- Histerezy magnetyczne (pole koercji $\mu_B H = 0.1 \text{ T}$) wykazują przewężenie horyzontalne podobne do tego obserwowalnego dla warstw sprzężonych antyferromagnetycznie.
- Krzywe ZFC/FC wykazują temperaturową zależność charakterystyczną dla superparamagnetyków.
- Linia EPR jest dwuskładnikowa.
- Elektronowa relaksacja spinowa może być opisana modelem TLS.

[H5]

Streszczenie

W artykule przedstawiliśmy włókna z częściowo zredukowanego tlenku grafenu z ok. 6% domieszką jonów wapnia. Domieszka wapnia była wynikiem zastosowania rurek szklanych bogatych w tę domieszkę. Domieszkowanie wapniem uzyskaliśmy stosując rurki szklane wzbogacone tym pierwiastkiem. Zbadaliśmy wpływ jonów na ułożenie płatków. Pomiarы przewodnictwa elektrycznego pokazały ciaśniejsze ułożenie płatków, co skutkowało zwiększeniem przewodnictwa elektrycznego włókien w porównaniu z wcześniej otrzymanymi włóknami bez domieszek. Z pomiarów mechanicznych otrzymaliśmy wytrzymałość na zrywanie 4.7 MPa oraz moduł Younga 360 MPa. Badania elektronowej relaksacji spinowej wykazały skrócenie czasów relaksacji elektronowej T_1 . Skrócenie czasów elektronowej relaksacji spinowej powiązane jest ze wzrostem przewodnictwa elektrycznego ($\sim 20 - 40 \text{ S m}^{-1}$ w porównaniu z $2 - 7 \text{ S m}^{-1}$ dla niedomieszkowanych włókien i $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ dla papieru GO). Doszliśmy do wniosku, że sygnał EPR pochodzi z dwóch składowych, które można przypisać do defektów, grup funkcyjnych (-OH) oraz elektronów przewodnictwa (Rys. 24). Relaksację opisaliśmy przy pomocy relaksacji Ramana z zależnością od temperatury T^5 . Nasze wyniki pokazują istotny wpływ ułożenia płatków grafenowych we włóknie na właściwości magnetyczne, głównie na relaksację elektronową.

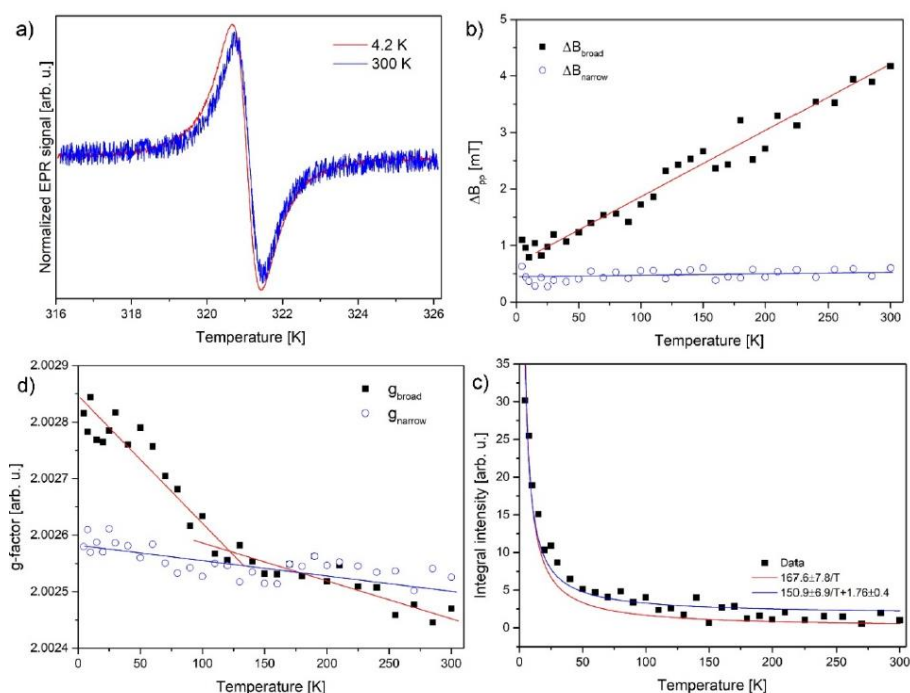


Fig. 24 a) Unormowane sygnały EPR zapisane w 4.2 i 300 K; b) międzyszczytowa szerokość linii EPR w funkcji temperatury dla dwóch składowych sygnału EPR; c) Intensywność integralna w funkcji temperatury, z dopasowaniem krzywą teoretyczną do danych d) czynnik g w funkcji temperatury dla dwóch składowych sygnału. Linie wskazują przybliżony przebieg. Rysunki pochodzą z omawianego artykułu.

Wnioski

- Aerożele powstają z hydrożelu poddanego procesowi liofilizacji. W przypadku pominięcia tego kroku i suszeniu w warunkach otwartych struktura hydrożeli zapada się. W ten sposób uzyskuje się kserożel, którego wytrzymałość mechaniczna jest znacznie większa niż aerożelu. W ten sposób można by uzyskać długie (8 cm) włókna.
- Zapadnięta struktura charakteryzuje się mniejszymi porami niż aerożel. Stosunek powierzchni porów do powierzchni testowej zmierzona metodą FIB została zgrubnie oszacowana na ok. 20%. Rozmiary porów wynoszą 360 ± 460 nm. Minimalny zmierzony rozmiar porów to ok. 50 nm a maksymalny to 3150 nm.
- Domieszkowanie jonami wapnia zmienia ułożenie płatków GO względem siebie. To powoduje wzrost przewodnictwa właściwego z $2 - 7 \text{ Sm}^{-1}$ do ok. $20 - 40 \text{ Sm}^{-1}$.
- Domieszkowanie hydrożelu jonami wapnia i suszenie do postaci kserożelu silnie wpływają na mechaniczne, elektryczne i magnetyczne właściwości włókien.

[H6]

Streszczenie

Zbadaliśmy kropki kwantowe otrzymane z tlenku grafenu (GOQD) metodą top-down przez gotowanie w stężonym kwasie azotowym HNO_3 . Po kilku etapach wirowania/filtracji uzyskałem płatki o średnim rozmiarze ~ 30 nm (Rys. 25). Wykonałem analizy rozmiaru płatków na podstawie zdjęć SEM.

EDX potwierdził obecność tlenowych grup funkcyjnych po wszystkich krokach preparatywnych. Maksimum fluorescencji przypada na 500 nm. Badania magnetyczne potwierdziły, że próbka w przedziale temperatur 300-50K jest przed wszystkim diamagnetyczna, lecz w temperaturach niższych staje się paramagnetyczna z momentem magnetycznym $2.41 \mu_B$ na atom. Głównym źródłem magnetyzmu okazały się jony żelaza oraz manganu. CW-EPR pozwolił rozdzielić wkłady od metali i rodników. Wyniki wskazują, że EPR w badaniach węglowych kropek kwantowych pozwala określić liczbę zanieczyszczeń metalicznych i oddzielić ich wkład od sygnału pochodzącego od rodników, defektów.

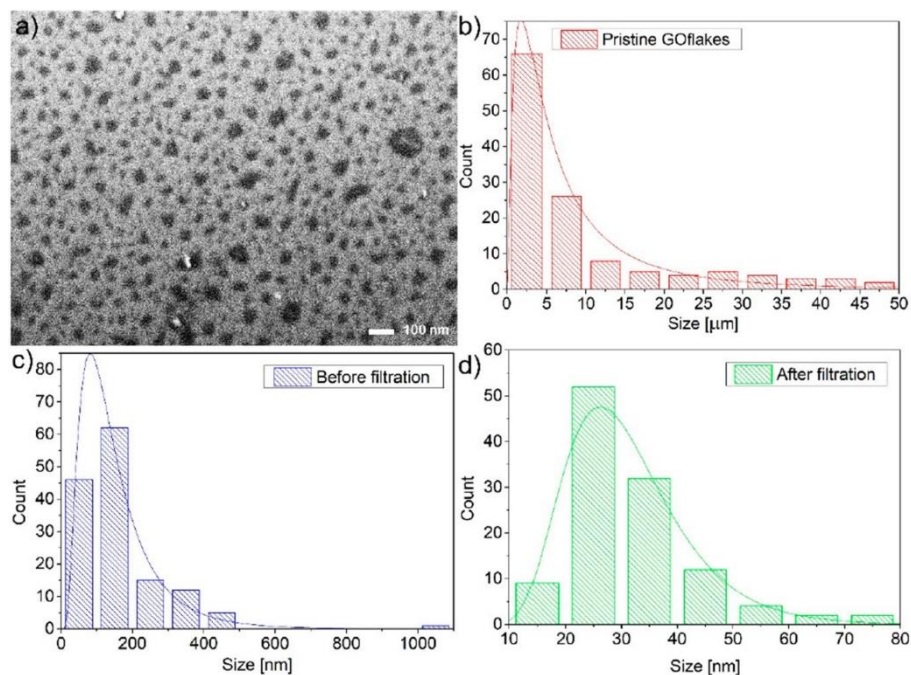


Fig. 25 a) Zdjęcie SEM kropek kwantowych z tlenku grafenu na podłożu krzemowym b) Histogram rozmiarów dziewiczych płatków GO zakupionych z Nanopoz c) histogram płatków GO po gotowaniu w kwasie, wirowaniu i dekantacji; d) histogram rozmiarów kropek kwantowych otrzymany po filtrowaniu próbki na filtrze strzykawkom. Rysunki pochodzą z omawianego artykułu.

Wnioski

- Zastosowana metoda top-down polegająca na gotowaniu zawiesiny GO w stężonym kwasie azotowym HNO_3 z kolejnymi etapami filtracji pozwala na uzyskanie kropek kwantowych o średniej średnicy ok. 30 nm.
- Przebieg namagnesowania w funkcji indukcji pola magnetycznego nie wykazuje histerezy. Może być dopasowany funkcją Brillouina z dokładnością $R^2=0.9999$.
- Sygnał EPR tych kropek kwantowych pochodzi głównie od zanieczyszczeń metalami przejściowymi.
- Badania EPR wykazały obecność dużej liczby jonów żelaza Fe^{3+} , manganu Mn^{2+} oraz centrów paramagnetycznych powiązanych z powierzchnią GO dających sygnał w spektroskopii EPR. Zanieczyszczenia metalami stały się widoczne wraz z rozwarstwieniem płatków GO, co spowodowało uwolnienie interkalujących je jonów metali. Każdy kolejny etap filtracji zmniejszał liczbę węglowych płatków o zbyt dużych rozmiarach pozwalając za każdym razem na przepuszczenie jonów metali. Dodatkowym czynnikiem mogącym mieć wpływ na wzrost intensywności sy-

gnału EPR zanieczyszczeń jest możliwa zmiana stopnia utlenienia metali. W badaniach magnetycznych metodą magnetometrii wibracyjnej główny przyczynek do momentu magnetycznego pochodzi od jonów metali.

- Dalsza analiza wąskiego sygnału EPR ($g = 2$) pochodzącego od GO pozwoliła na dopasowanie się pojedynczą linią Lorentza. Linia wykazywała niewielkie zmiany zależności intensywności integralnej od temperatury.
- Ograniczenie rozmiarów spowalnia procesy relaksacji spinowej

[H7]

Streszczenie

Przygotowałem hydro- i aerożele zredukowanego tlenku grafenu oraz zobrazowałem ich wnętrze metodą EPRI. Współautorzy zobrazowali je metodami: CT oraz MRI. Wykorzystując fakt, że każda z tych metod jest czuła na inny parametr fizyczny, na przykład: MRI - koncentracja wodoru, CT – masa, EPRI – koncentracja rodników, uzyskaliśmy komplementarne obrazy wnętrza pian (Rys. 26). Obrazy przedstawiają szczegóły w skali mikrometrycznej. Wykazaliśmy obecność większych porów we wnętrzu hydrożelu i mniejszych, bardziej spłaszczonych, w warstwie naskórkowej. Najdokładniejszy pomiar objętości uzyskaliśmy metodą CT: 4.7 mg cm^{-3} . W przypadku objętości zmierzonej przy pomocy EPRI wielkość ta mocno zależała od użytego do kontrastowania rodnika (a dokładniej od szerokości linii EPR tego rodnika). Najlepszy wynik uzyskano dla kontrastowania trwałym rodnikiem polidopaminą. Gęstość piany w tym przypadku wyniosła 4.2 mg cm^{-3} . Uzyskanie wyższej rozdzielczości w technice EPRI wymagałoby użycia rodników charakteryzujących się bardzo małą szerokością linii EPR. Metoda EPRI jest nadal rozwijana i w przyszłości liczymy na możliwość śledzenia dynamiki molekularnej rodników we wnętrzu porów podobnych pian, a także na uzyskanie danych komplementarnych do danych MRI dynamiki wody w porach.

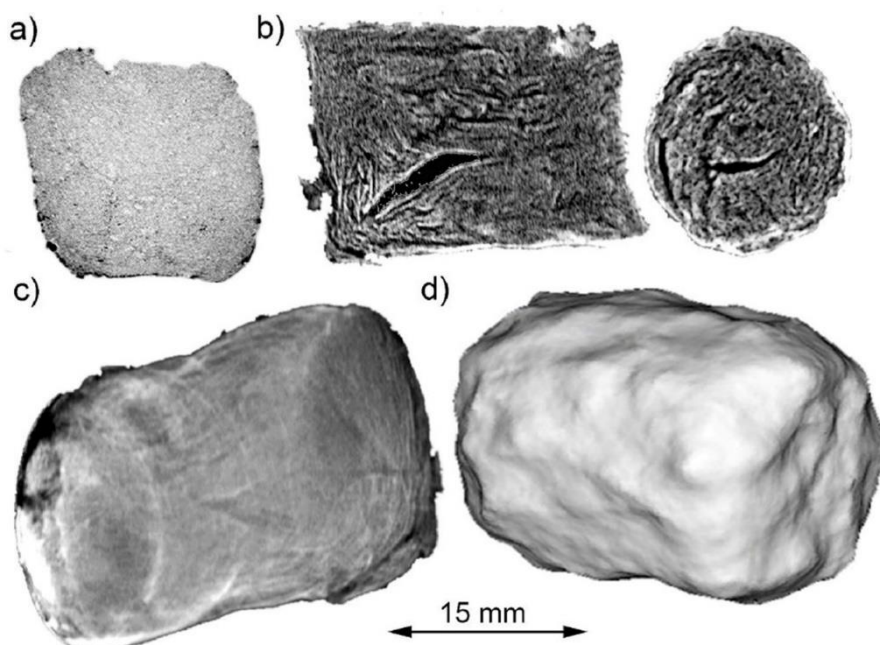


Fig. 26. Przekroje aerożelu otrzymane z pomiarów: a) MRI, b) CT (2 przekroje); Rekonstrukcja 3D aerożelu otrzymana metodami: c) CT i d) EPRI. Piany miały średnie ok 15 mm i długość 30mm. Wyniki pochodzą z omawianego artykułu.

Wnioski

- Zastosowane metody obrazowania CT, EPR pozwoliły na oszacowanie rzeczywistej objętości pian. Metoda CT ze względu na wyższą rozdzielczość pozwoliła na uwidocznienie struktury porów w mikrometrowym zakresie rozmiarów (objętość 5.3 cm^3 , gęstość 4.7 mg cm^{-3}).
- W badaniach MRI widać skrócenie czasów relaksacji spin-spin T_2 w obrębie całej piany względem wody swobodnej. Największe skrócenie tego czasu obserwowane jest przy krawędziach żelu. W badaniach MRI krótsze czasy relaksacji T_2 obserwowane przy krawędziach żelu wskazują, że pory przy powierzchni hydrożelu są gęściej upakowane niż w środku żelu.
- Obrazowanie metodą Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego (EPRI) pozwoliło uzyskać objętość aerożelu 5.9 cm^3 oraz oszacować gęstość na 4.2 mg cm^{-3} . Trwały rodnik polidopamina okazała się najlepszym czynnikiem kontrastującym w tych badaniach.

[H8]

Streszczenie

Zbadaliśmy wpływ różnych czynników redukujących (hydrazyna, borowodorek sodu, etano-1,2-diamina, kwas cytrynowy, kwas askorbinowy) na proces eliminacji wiązań tlenowych w GO w procesie hydrotermalnym w autoklawie (Rys. 27). Przy pomocy spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii EDX oceniłem zdolność redukcyjną poszczególnych związków chemicznych oraz przeanalizowałem ich wpływ na właściwości magnetyczne aerożeli. W tym celu wykorzystaliśmy metody magnetometrii wi-bracyjnej oraz elektronowy rezonans paramagnetyczny. Sygnały EPR od wszystkich próbek mogły być rozłożone na trzy składowe. W analizie porównawczej próbek wyodrębniłem podstawowe parametry sygnału tj. czynnik g, szerokość linii intensywność w najniższej temperaturze pomiarowej 5 K. Zróżnicowanie tych wartości pomiędzy próbkami wynosiło dla czynnika g $\sim 7.5 \%$, dla szerokości linii $\sim 59 \%$, dla unormowanej intensywności $\sim 99.2 \%$. Okazało się, że największym zmianom podlega intensywność integralna. Wyjaśnienie dużych zmian tego parametru było możliwe biorąc pod uwagę zjawisko lokalizacji Andersona elektronów przewodnictwa. Oszacowano energię aktywacji tego procesu w zakresie 10-254 K dla różnych przypadków.

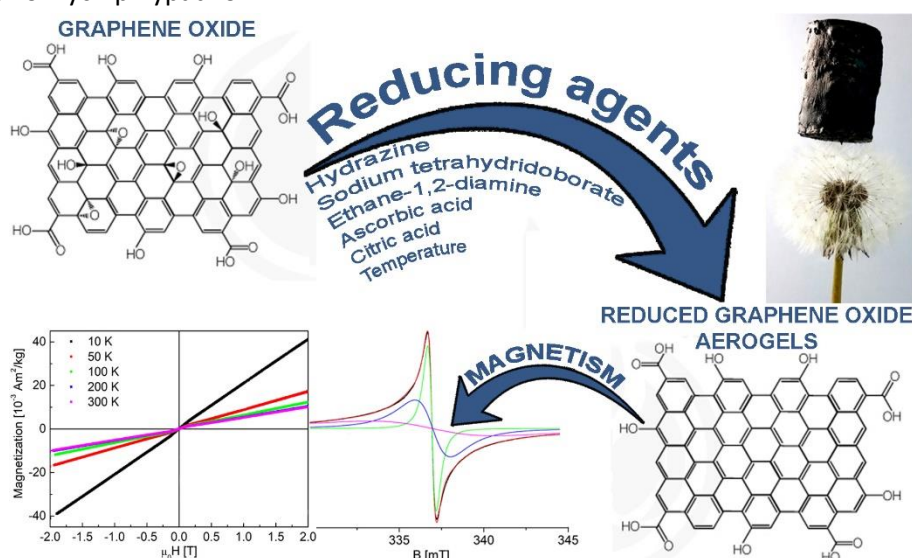


Fig. 27. Kolaż przedstawia redukcję GO pod wpływem różnych czynników chemicznych, w wyniku których otrzymujemy lekką strukturę aerożelu grafenowego. Otrzymane struktury następnie badamy metodami magnetometrycznymi VSM i EPR.

Wnioski

- Spośród wybranych czynników redukujących (hydrazyna, borowodorek sodu, etano-1,2-diamina, kwas cytrynowy, kwas askorbinowy i próbka referencyjna) najlepszym okazała się hydrazyna. W dalszej kolejności była to etano-1,2-diamina, kwas askorbinowy.
- Sygnał EPR mógł być dopasowany sumą trzech linii Lorentza. Dwie linie pochodzą od defektów (centrów zlokalizowanych) jedna została przypisana elektronom przewodnictwa (centrom zde-lokalizowanym).
- Najczulszym obserwowalnym parametrem sygnałów EPR, zmieniającym się najbardziej między próbkami, była unormowana intensywność integralna, w dalszej kolejności szerokość linii i najmniej zmieniał się czynnik g (odpowiednio o $\sim 99.2\%$, $\sim 59\%$ $\sim 7.5\%$).
- Całkowita unormowana intensywność integralna otrzymana z pomiarów EPR dla niektórych próbek znacznie przewyższa intensywność, którą można by uzyskać dla zlokalizowanych centrów paramagnetycznych opisywanych prawem Curie. W celu wyjaśnienia tego efektu zasugerowano duży wpływ zjawiska lokalizacji elektronów przewodnictwa (lokalizacja Andersona). Zjawisko to sprawia, że elektrony przewodnictwa (zdelokalizowane) lokalizują się w małych obszarach/wyspach przewodzących wraz z obniżeniem temperatury wnosząc wkład do podatności magnetycznej zbliżony do tego jaki wnosiliby centra zlokalizowane, opisywane funkcją Curie ($\sim C/T$). To powoduje zwiększenie obserwowanej intensywności integralnej.

Podsumowanie i najważniejsze osiągnięcia

Wykorzystując metodę hydrotermalną w autoklawie doprowadziłem do żelowania oraz częściowej redukcji tlenku grafenu. Otrzymałem hydrożel z częściowo zredukowanego tlenku grafenu (hydrożel prGO). W kolejnym kroku, w zależności od sposobu suszenia hydrożelu, uzyskałem ksero- lub aerożel prGO. Kserożele otrzymane przez suszenie w warunkach atmosferycznych charakteryzują się objętością 245 razy mniejszą od aerożeli i jednocześnie znacznie większą wytrzymałością mechaniczną. Poprzez domieszkowanie jonami wapnia udało się około sześciokrotnie zwiększyć przewodnictwo elektryczne. Średni rozmiar porów w kserożelach zmniejszył się względem aerożeli i mieścił się w przedziale 0.36 – 3.15 μm . W przypadku aerożelu były to setki mikrometrów, a nawet milimetry.

Prace przygotowawcze polegały na opanowaniu techniki żelowania. Okazało się, że znacznie trudniej otrzymuje się hydrożel tylko i wyłącznie z najmniejszej rozmiarowo frakcji płatków GO (<800 nm), jak również, gdy redukcję prowadzi się w temperaturze poniżej 120°C. Proces żelowania GO wymaga chociażby częściowej redukcji grup tlenowych oraz odpowiednio dużego stężenia płatków GO w zawiesinie.

W wybranym cyklu prac badałem wpływ domieszkowania oraz czasu redukcji grup tlenowych na właściwości magnetyczne i elektryczne. Za najważniejsze wnioski z prowadzonych badań uważam:

- Zaobserwowałem bardzo silną temperaturową zależność unormowanej intensywności integralnej linii EPR, którą można wyjaśnić przy pomocy zjawiska lokalizacji Andersona. Obserwowana w niskich temperaturach lokalizacja Andersona polega na uwięzieniu elektronów przewodnictwa w uporządkowanych strukturalnie obszarach, oddzielonych obszarami silnie zdefektowanymi. Takie elektrony przewodnictwa, w takich specyficznych warunkach, wykazują paramagnetyzm Langevina (charakterystyczny dla elektronów zlokalizowanych). Wzrost temperatury umożliwia przeskok elektronów nad barierami potencjału rozdzielającymi obszary uporządkowane i oddziaływania z innymi elektronami. W efekcie liczba elektronów przewodnictwa wykazujących paramagnetyzm Langevina maleje, a liczba wykazujących paramagnetyzm Pauliego rośnie, co przekłada się na gwałtowny spadek podatności magnetycznej, proporcjonalnej do intensywności sygnału EPR. Taka interpretacja wyników pozwala przyjąć, że temperaturowa zależność intensywności sygnału EPR jest miarą zdefektowania struktury zredukowanego tlenku grafenu. Zjawisko lokalizacji elektronów przewodnictwa pozwala kwantyfikowalnie opisać wyniki, a także pokazać znaczący wpływ elektronów przewodnictwa na parametry widm EPR w prGO. To sugeruje, że spektroskopia EPR może być wykorzystana nie tylko do badania zredukowanego tlenku grafenu otrzymanego przez zastosowanie różnych metod redukcji, ale także do badania stopnia zdefektowania różnych innych materiałów grafenowych.
- Częściowo zredukowany tlenek grafenu jest w stanie przejściowym pomiędzy strukturą tlenku grafenu (GO) i całkowicie zredukowanym tlenkiem grafenu (rGO). Na wzrost liczby i rodzaju defektów można wpłynąć wydłużeniem czasu redukcji. Próbkę zredukowaną 2 i 12 godzin różnią się właściwościami magnetycznymi tj. liczbą składowych linii EPR, odpowiedni dwie i trzy składowe i ich temperaturowym zachowaniem. Zmianom podlegały również parametry: unormowana intensywność integralna, szerokość linii, czynnik spektroskopowy g. W ogólności sygnał EPR jest jednoskładnikowy dla GOQD, dwuskładnikowy dla prGO zredukowanego 2h i trójskładnikowy w przypadku prGO zredukowanego 12h.
- Wszystkie próbki prGO charakteryzowały się pętlą histerezy ferromagnetycznej z polem koercji mieszającym się w przedziale ok. 50-100 mT (porowaty węgiel szklisty - 7 mT, GOQD - brak histerezy). Oznacza to, że pomimo zanieczyszczenia metalami, w przypadku węgla szklistych, pętla histerezy magnetycznej jest znacząco węższa.

- Oddziaływania ferromagnetyczne w próbkach kropek kwantowych z tlenku grafenu GOQD zanikały co sugeruje, że są one wynikiem grupowania się trwałych momentów magnetycznych w klastry na powierzchni dużych płatków prGO. Na otrzymanych płatkach GOQD znajdowała się znacznie mniejsza liczba defektów magnetycznych niż w przypadku wyjściowej zawiesziny GO. To doprowadziło do osłabienia widocznych oddziaływań ferromagnetycznych między centrami paramagnetycznymi. Przebieg namagnesowania kropek kwantowych z tlenku grafenu w funkcji indukcji pola magnetycznego można było dokładnie odwzorować funkcją Brillouina.
- Głównym źródłem magnetyzmu w GOQD w badaniach VSM są jony żelaza Fe^{3+} i manganu Mn^{2+} , które są jednocześnie głównym zanieczyszczeniem materiału węglowego. EPR pozwala wyodrębnić sygnały pochodzące od jonów metali i defektów powierzchni.
- Zakładając, że płatki w aerożelu połączone są głównie krawędziami, to z porównania właściwości magnetycznych rGO otrzymanego metodą Hummersa (dane literaturowe) z aerożelami prGO (po liofilizacji, bez dalszej funkcjonalizacji) nie zaobserwowano znaczący różnic. Magnetyzm wynika z oddziaływań momentów magnetycznych na powierzchni płatków prGO, bez zauważalnego udziału krawędzi w tym procesie.
- Aerożele wykazują wąską pętlę histerezy magnetycznej, której źródłem są oddziaływania ferromagnetyczne momentów magnetycznych na powierzchni. W jednym przypadku, udało się zaobserwować oddziaływania antyferromagnetyczne, między klastrami, które wpłynęło na kształt histerezy magnetycznej. Krzywe FC i ZFC wykazują niewielkie rozszczenie w temperaturach kriogenicznych.
- Spośród wybranych czynników redukujących (hydrazyna, borowodorek sodu, etano-1,2-diamina, kwas cytrynowy, kwas askorbinowy i próbka referencyjna) najskuteczniejszą okazała się hydrazyna. W dalszej kolejności była to etano-1,2-diamina i kwas askorbinowy.
- Metoda EPRI wykorzystana została po raz pierwszy do odwzorowania kształtu piany i porów, nadal wymaga dalszych ulepszeń. EPRI co do zasady jest techniką szybszą od MRI, wymaga mniej akumulacji do otrzymania porównywalnego stosunku sygnału szumu. Mniejszą niż w tomografii komputerowej rozdzielczość można poprawić stosując rodniki o węższej szerokości linii EPR, większe gradienty pól magnetycznych, wyższą częstotliwość promieniowania mikrofalowego.
- Potwierdzono wysoką skuteczność metody EPR dla standardowej kontroli czystości próbek węglowych w kontekście zanieczyszczeń żelazem i manganem po utlenianiu metodą Hummersa.
- Wykorzystałem metodą EDX do kwantyfikowalnego oszacowania procentowego udziału grup tlenowych w próbkach węglowych. Pokazałem jej skuteczność na kilku wybranych materiałach węglowych.
- Aerożele z częściowo zredukowanego tlenku grafenu są pianami bardzo lekkimi i zarazem delikatnymi. Parametry przeciętnego aerożelu, który otrzymywałem to: gęstość 5 mg/cm^3 , masa 30 mg i objętość 6 cm^3 , powierzchnia właściwa $130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, porowatość $>99\%$.
- Pomimo dużej porowatości powierzchnia właściwa pozostaje względnie mała, tj. $130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Domieszkowanie metalami przejściowymi aerożelu zawsze zmniejszało wartość tego parametru nawet do ok. $7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
- Wewnątrz aerożelu pory są większe niż przy powierzchni.
- Najdokładniejszą metodą nieinwazyjnej oceny rozmiaru porów i objętości aerożelu jest tomografia komputerowa.

Referencje

1. Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H. B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* **2007**, *448* (7152), 457-460.
2. Nebol'sin, V. A.; Galstyan, V.; Silina, Y. E., Graphene oxide and its chemical nature: Multi-stage interactions between the oxygen and graphene. *Surfaces and Interfaces* **2020**, *21*, 100763.
3. Abraham, J.; Vasu, K. S.; Williams, C. D.; Gopinadhan, K.; Su, Y.; Cherian, C. T.; Dix, J.; Prestat, E.; Haigh, S. J.; Grigorieva, I. V.; Carbone, P.; Geim, A. K.; Nair, R. R., Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nature Nanotechnology* **2017**, *12* (6), 546-550.
4. Gómez-Navarro, C.; Weitz, R. T.; Bittner, A. M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K., Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Letters* **2009**, *9* (5), 2206-2206.
5. Compton, O. C.; Nguyen, S. T., Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2010**, *6* (6), 711-723.
6. Solid carbon, springy and light. *Nature* **2013**, *494* (7438), 404-404.
7. Sun, H.; Xu, Z.; Gao, C., Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels. *Advanced Materials* **2013**, *25* (18), 2554-2560.
8. Hu, H.; Zhao, Z.; Wan, W.; Gogotsi, Y.; Qiu, J., Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels. *Advanced Materials* **2013**, *25* (15), 2219-2223.
9. Gorgolis, G.; Galiotis, C., Graphene aerogels: a review. *2D Materials* **2017**, *4* (3), 032001.
10. Lan, Y.; Jin, B.; Deng, J.; Luo, Y., Graphene/nickel aerogel: an effective catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *RSC Advances* **2016**, *6* (85), 82112-82117.
11. Li, J.; Li, X.; Huang, C.; Zhang, J., Catalytic activity of Ni-based/graphene aerogel for urea electrooxidation in alkaline solution. *Ionics* **2019**, *25* (4), 1943-1951.
12. Qiu, B.; Xing, M.; Zhang, J., Mesoporous TiO₂ nanocrystals grown in situ on graphene aerogels for high photocatalysis and lithium-ion batteries. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (16), 5852-5.
13. Zhang, X.; Sui, Z.; Xu, B.; Yue, S.; Luo, Y.; Zhan, W.; Liu, B., Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (18), 6494-6497.
14. Wu, Z.-S.; Winter, A.; Chen, L.; Sun, Y.; Turchanin, A.; Feng, X.; Müllen, K., Three-Dimensional Nitrogen and Boron Co-doped Graphene for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors. *Advanced Materials* **2012**, *24* (37), 5130-5135.
15. Meng, F.; Zhang, X.; Xu, B.; Yue, S.; Guo, H.; Luo, Y., Alkali-treated graphene oxide as a solid base catalyst: synthesis and electrochemical capacitance of graphene/carbon composite aerogels. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (46), 18537-18539.
16. Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials* **2007**, *6* (9), 652-655.
17. Shao, Y.; Wang, J.; Wu, H.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Lin, Y., Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. **2010**, *22* (10), 1027-1036.
18. Wei, G.; Miao, Y.-E.; Zhang, C.; Yang, Z.; Liu, Z.; Tjiu, W. W.; Liu, T., Ni-Doped Graphene/Carbon Cryogels and Their Applications As Versatile Sorbents for Water Purification. *ACS applied materials & interfaces* **2013**, *5* (15), 7584-7591.
19. Sui, Z.; Meng, Q.; Zhang, X.; Ma, R.; Cao, B., Green synthesis of carbon nanotube-graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (18), 8767-8771.
20. Surwade, S. P.; Smirnov, S. N.; Vlassioun, I. V.; Unocic, R. R.; Veith, G. M.; Dai, S.; Mahurin, S. M., Water desalination using nanoporous single-layer graphene. *Nature Nanotechnology* **2015**, *10* (5), 459-464.
21. Wu, W.; Shi, Y.; Liu, G.; Fan, X.; Yu, Y., Recent development of graphene oxide based forward osmosis membrane for water treatment: A critical review. *Desalination* **2020**, *491*, 114452.
22. Fu, Y.; Wang, G.; Mei, T.; Li, J.; Wang, J.; Wang, X., Accessible Graphene Aerogel for Efficiently Harvesting Solar Energy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5* (6), 4665-4671.

23. Berrio, M. E.; Oñate, A.; Salas, A.; Fernández, K.; Meléndrez, M. F., Synthesis and applications of graphene oxide aerogels in bone tissue regeneration: a review. *Materials Today Chemistry* **2021**, *20*, 100422.
24. Fujii, S.; Enoki, T., Rearrangement of π -Electron Network and Switching of Edge-Localized π State in Reduced Graphene Oxide. *ACS Nano* **2013**, *7* (12), 11190-11199.
25. Park, W.; Hu, J.; Jauregui, L. A.; Ruan, X.; Chen, Y. P., Electrical and thermal conductivities of reduced graphene oxide/polystyrene composites. **2014**, *104* (11), 113101.
26. Goldfarb, D.; Lipkin, Y.; Potapov, A.; Gorodetsky, Y.; Epel, B.; Raitsimring, A. M.; Radoul, M.; Kaminker, I., HYSCORE and DEER with an upgraded 95GHz pulse EPR spectrometer. *Journal of Magnetic Resonance* **2008**, *194* (1), 8-15.
27. Krzysztof Tadyszak; Olena Ivashchenko; Barbara Peplińska; Jagoda Litowczenko; Igor Iatsunskyi; Karol Załęski; Alicja Warowicka; Błażej Scheibe; Dorota Flak; Beata Wereszczyńska; Jacek Wychowaniec; Maciej Kasprzak; Klaudia Golba; Radosław Mrówczyński; Patryk Florczak; Ahmed Subrati; Piotr Graczyk; Ahmet Kertmen; Mikhael Bechelany; Emerson Coy; Edgar Gonzalez; Nataliya Babayevska; Katarzyna Szcześniak; Mateusz Kempański; Bartosz Kawczyński; Nowak, M., *Microstructures - photo album*. Krzysztof Tadyszak: NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University in Poznan, Poland, 2018; p 212.
28. Haque, A.; Mamun, M. A.; Taufique, M. F. N.; Karnati, P.; Ghosh, K., Large Magnetoresistance and Electrical Transport Properties in Reduced Graphene Oxide Thin Film. *IEEE Transactions on Magnetics* **2018**, *54* (12), 1-9.
29. Peng, J.; Guo, Y.; Lv, H.; Dou, X.; Chen, Q.; Zhao, J.; Wu, C.; Zhu, X.; Lin, Y.; Lu, W.; Wu, X.; Xie, Y., Superparamagnetic Reduced Graphene Oxide with Large Magnetoresistance: A Surface Modulation Strategy. **2016**, *55* (9), 3176-3180.
30. Tang, T.; Tang, N.; Zheng, Y.; Wan, X.; Liu, Y.; Liu, F.; Xu, Q.; Du, Y., Robust magnetic moments on the basal plane of the graphene sheet effectively induced by OH groups. *Scientific reports* **2015**, *5*, 8448-8448.
31. Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I., sp-Electron Magnetic Clusters with a Large Spin in Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5* (4), 2440-2446.
32. Wu, H.-C.; Arora, S. K.; Mryasov, O. N.; Shvets, I. V., Antiferromagnetic interlayer exchange coupling between Fe₃O₄ layers across a nonmagnetic MgO dielectric layer. **2008**, *92* (18), 182502.
33. Augustyniak-Jabłokow, M. A.; Tadyszak, K.; Strzelczyk, R.; Fedaruk, R.; Carmieli, R., Slow spin relaxation of paramagnetic centers in graphene oxide. *Carbon* **2019**, *152*, 98-105.
34. VijayaSekhar, K.; Acharyya, S. G.; Debroy, S.; Miriyala, V. P. K.; Acharyya, A., Self-healing phenomena of graphene: potential and applications. *Open Physics* **2016**, *14* (1), 364-370.
35. Chen, J.; Shi, T.; Cai, T.; Xu, T.; Sun, L.; Wu, X.; Yu, D., Self healing of defected graphene. *Applied Physics Letters* **2013**, *102* (10), 103107.
36. Acik, M.; Chabal, Y. J., Nature of Graphene Edges: A Review. *Japanese Journal of Applied Physics* **2011**, *50* (7), 070101.
37. Jia, X.; Campos-Delgado, J.; Terrones, M.; Meunier, V.; Dresselhaus, M. S., Graphene edges: a review of their fabrication and characterization. *Nanoscale* **2011**, *3* (1), 86-95.
38. Deyo, S.; Hershfield, S., Magnetism in graphene flakes with edge disorder. *Physical Review B* **2021**, *104* (1), 014404.
39. Sinha, A.; Ali, A.; Thakur, A. D., Ferromagnetism in graphene oxide. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *46*, 6230-6233.
40. Bellunato, A.; Arjmandi Tash, H.; Cesa, Y.; Schneider, G. F., Chemistry at the Edge of Graphene. **2016**, *17* (6), 785-801.
41. Qin, S.; Sun, P.; Di, Q.; Zhou, S.; Yang, C.; Xu, Q., Ferromagnetism of three-dimensional graphene framework. *RSC Advances* **2015**, *5* (113), 92899-92904.
42. Augustyniak-Jabłokow, M. A.; Strzelczyk, R.; Fedaruk, R., Localization of conduction electrons in hydrothermally reduced graphene oxide: electron paramagnetic resonance studies. *Carbon* **2020**, *168*, 665-672.

Oświadczenia odnośnie wkładu do wspólnych publikacji

1. **Tadyszak, K.**, Majchrzycki, Ł., Szyller, Ł., Scheibe, B. Preparation and characterization of partially reduced graphene oxide aerogels doped with transition metal ions (2018) Journal of Materials Science, 53 (23), pp. 16086-16098, DOI: 10.1007/s10853-018-2770-x.

Poznań 10.01.2020r

Imię i nazwisko Błażej Scheibe

Afiliacja Centrum NanoBioMedyczne Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Tadyszak, K., Ł. Majchrzycki, Ł. Szyller, and B. Scheibe, Preparation and characterization of partially reduced graphene oxide aerogels doped with transition metal ions. Journal of Materials Science, 2018. 53(23): p. 16086-16098.

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów metodą Spektroskopii Ramana. Mój udział szacuję na 10%


Podpis

Poznań 10.01.2020r

Imię i nazwisko Łukasz Szyller

Afiliacja Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej


OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Tadyszak, K., Ł. Majchrzycki, Ł. Szyller, and B. Scheibe, Preparation and characterization of partially reduced graphene oxide aerogels doped with transition metal ions. Journal of Materials Science, 2018. 53(23): p. 16086-16098.

mój udział polegał na wykonaniu badań wytrzymałości pianek na ściskanie wraz ze wstępną analizą wyników. Mój udział szacuję na 20%

Podpis



Poznań 10.01.2020r

Imię i nazwisko Łukasz Majchrzycki

Afilacja Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Tadyszak, K., Ł. Majchrzycki, Ł. Szyller, and B. Scheibe, Preparation and characterization of partially reduced graphene oxide aerogels doped with transition metal ions. Journal of Materials Science, 2018. 53(23): p. 16086-16098.

mój udział polegał na pomiarze izoterm adsorpcji BET. Mój udział szacuje na 10%

Podpis



2. **Tadyszak, K.**, Wychowaniec, J.K., Litowczenko, J. Biomedical applications of graphene-based structures (2018) *Nanomaterials*, 8 (11), art. no. 944, DOI: 10.3390/nano8110944.

Dublin 07.01.2020r

Imię i nazwisko Jacek K. Wychowaniec

Afiliacja Centrum NanoBiomedyczne Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
i School of Chemistry, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

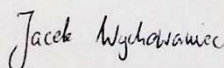
Tadyszak, K.; Wychowaniec, J.K.; Litowczenko, J. Biomedical Applications of Graphene-Based Structures. *Nanomaterials* **2018**, 8, 944, doi:10.3390/nano8110944,

mój udział polegał na wykonaniu:

- analizy literatury
- opracowaniu rozdziałów:
 - 2. The Toxicity of Graphene-Based Materials;
 - 4. Graphene and Graphene Oxide in Tissue Engineering
- przygotowaniu rysunków 1, 3 oraz częściowo rysunku 2
- oraz generalną korektę języka angielskiego pracy

Mój wkład oceniam na 45%.

Z poważaniem,



Poznań 10.01.2020r

Imię i nazwisko Jagoda Litowczenko

Afiliacja Centrum NanoBioMedyczne Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Tadyszak, K., J.K. Wychowaniec, and J. Litowczenko, Biomedical Applications of Graphene-Based Structures. *Nanomaterials*, 2018. 8(11): p. 944.9. DOI: 10.3390/nano8110944

Mój udział polegał na opracowaniu części tekstu dotyczącego podsumowania najnowszej wiedzy dotyczącej zastosowania grafenu w aplikacjach biomedycznych, jako rusztowania komórkowe. Swój wkład oceniam na 10%.

Podpis



3. **Tadyszak, K.**, Litowczenko, J., Majchrzycki, Jeżowski, P., Załęski, K., Scheibe, B. Sucrose based cellular glassy carbon for biological applications (2020) Materials Chemistry and Physics, 239, art. no. 122033, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122033.

Poznań 10.01.2020r

Imię i nazwisko Łukasz Majchrzycki

Afilacja Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Jagoda Litowczenko, Łukasz Majchrzycki, Paweł Jeżowski, Karol Załęski, Błażej Scheibe, Sucrose based cellular glassy carbon for biological applications, Materials Chemistry and Physics, 239, 2020 DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122033.

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów powierzchni właściwej pian węglowych. Swój wkład oceniam na 5%.

Podpis



Poznań 10.01.2020r

Imię i nazwisko Jagoda Litowczenko

Afilacja Centrum NanoBioMedyczne Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Jagoda Litowczenko, Łukasz Majchrzycki, Paweł Jeżowski, Karol Załęski, Błażej Scheibe, Sucrose based cellular glassy carbon for biological applications, Materials Chemistry and Physics, 239, 2020 DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122033.

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów biologicznych, opracowaniu części tekstu dotyczącego analizy wyników biologicznych. Swój wkład oceniam na 15%.

Podpis



Poznań 10.01.2020r

Imię i nazwisko Błażej Scheibe

Afiliacja Centrum NanoBioMedyczne Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Jagoda Litowczenko, Łukasz Majchrzycki, Paweł Jeżowski, Karol Załęski, Błażej Scheibe, Sucrose based cellular glassy carbon for biological applications, Materials Chemistry and Physics, 239, 2020 DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122033,

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów metodą Spektroskopii Ramana. Swój wkład oceniam na 5%.


Podpis

4. **Tadyszak, K.**, Chybczyńska, K., Ławniczak, P., Zalewska, A., Cieniek, B., Gonet, M., Murias, M. Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels (2019) Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 492, art. no. 165656, DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165656.

Poznań 10.01.2020r

Imię i nazwisko Bogumił Cieniek

Afiliacja Kolegium Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Rzeszowski

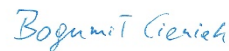
OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy

Krzysztof Tadyszak, Katarzyna Chybczyńska, Paweł Ławniczak, Alina Zalewska, Bogumił Cieniek, Michał Gonet, Marek Murias, Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 492, 2019,

mój udział polegał na wykonaniu temperaturowych pomiarów relaksacji spinowej. Mój wkład oceniam na 5%.

Podpis



Poznań 10.01.2020r

Imię i nazwisko Michał Gonet

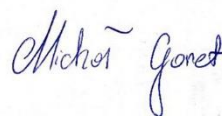
Afiliacja Wydział Toksykologii, Uniwersytet Medyczny; Wydział Biochemii, Biofizyki, Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Katarzyna Chybczyńska, Paweł Ławniczak, Alina Zalewska, Bogumił Cieniek, Michał Gonet, Marek Murias, Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 492, 2019,

mój udział polegał na wykonaniu obrazowania pianki węglowej metodą tomografii komputerowej (CT). Mój wkład oceniam na 5%.



Imię i nazwisko Alina Zalewska

Afiliacja Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Katarzyna Chybczyńska, Paweł Ławniczak, Alina Zalewska, Bogumił Cieniek, Michał Gonet, Marek Murias, Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 492, 2019,

mój udział polegał na wykonaniu pomiaru przy pomocy Spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) wraz ze wstępną analizą wyników. Mój wkład oceniam na 10%.

Podpis

Zalewska A.



UNIWERSYTET MEDYCZNY IM. KAROLA MARCINKOWSKIEGO W POZNANIU

KATEDRA I ZAKŁAD TOKSYKOLOGII
prof. dr hab. n. farm. Marek Murias

ul. Dojazd 30
60-631 Poznań

tel/fax: 61 8470721
e-mail: marek.murias@ump.edu.pl

Poznań 10.01.2020r

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Katarzyna Chybczyńska, Paweł Ławniczak, Alina Zalewska, Bogumił Cieniek, Michał Gonet, Marek Murias, Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 492, 2019,

mój udział polegał na nadzorze i pomocy przy wykonywaniu pomiarów metodą tomografii komputerowej (CT) oraz na finalnej obróbce tekstu. Mój wkład oceniam na 5%.

Kierownik
Katedry i Zakładu Toksykologii
Uniwersytetu Medycznego
Prof. dr hab. Marek Murias

Poznań 10.01.2020r

Imię i nazwisko Katarzyna Chybczyńska

Afiliacja Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy

Krzysztof Tadyszak, Katarzyna Chybczyńska, Paweł Ławniczak, Alina Zalewska, Bogumił Cieniek, Michał Gonet, Marek Murias, Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 492, 2019,

mój udział polegał na wykonaniu temperaturowych pomiarów podatności magnetycznej wraz ze wstępną analizą wyników. Mój wkład oceniam na 10%.

Podpis

Katarzyna Chybczyńska

Poznań 10.01.2020r

Imię i nazwisko Paweł Ławniczak

Afiliacja Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Katarzyna Chybczyńska, Paweł Ławniczak, Alina Zalewska, Bogumił Cieniek, Michał Gonet, Marek Murias, Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 492 (2019) 165656

mój udział polegał na wykonaniu temperaturowych pomiarów przewodnictwa elektrycznego wraz ze wstępną analizą wyników. Mój wkład oceniam na 10%.

Ławniczak

Podpis

5. **Tadyszak, K.**, Wychowaniec, J.K., Załęski, K., Coy, E., Majchrzycki, Ł., Carmieli, R. Tuning properties of partially reduced graphene oxide fibers upon calcium doping (2020) *Nanomaterials*, 10 (5), art. no. 957, DOI: 10.3390/nano10050957.

Dublin 05.10.2020r

Imię i nazwisko Jacek K. Wychowaniec

Afiliacja School of Chemistry, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland


OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Jacek K. Wychowaniec, Karol Załęski, Emerson Coy, Łukasz Majchrzycki, Raanan Carmieli
Tuning Properties of Partially Reduced Graphene Oxide Fibers upon Calcium Doping
Nanomaterials 2020, 10, 957; doi:10.3390/nano10050957

mój udział polegał na krytycznej analizie tekstu, wraz z niezbędnymi poprawkami do wersji finalnej. Swój wkład oceniam na 10%.

Z poważaniem,



Poznań 20.05.2020r

Imię i nazwisko Emerson Coy

Afiliacja Centrum NanoBioMedyczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Jacek K. Wychowaniec, Karol Załęski, Emerson Coy, Łukasz Majchrzycki, Raanan Carmieli
Tuning Properties of Partially Reduced Graphene Oxide Fibers upon Calcium Doping,
Nanomaterials 2020, 10, 957; doi:10.3390/nano10050957

Mój udział polegał na wykonaniu pomiarów wytrzymałości mechanicznej włókien metodą nanoindentacji wraz z opisaniem wyników. Swój wkład oceniam na 10%.

Podpis



Poznań 20.05.2020r

Imię i nazwisko Karol Załęski

Afiliacja Centrum NanoBioMedyczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Jacek K. Wychowaniec, Karol Załęski, Emerson Coy,

Łukasz Majchrzycki, Raanan Carmeli

Tuning Properties of Partially Reduced Graphene Oxide Fibers upon Calcium Doping

Nanomaterials 2020, 10, 957; doi:10.3390/nano10050957

mój udział polegał na wykonaniu przekrojów oraz zdjęć włókien węglowych metodą Focus Ion Beam (FIB). Swój wkład oceniam na 5%.

Podpis



Imię i nazwisko Łukasz Majchrzycki

Afiliacja Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Jacek K. Wychowaniec, Karol Załęski, Emerson Coy, Łukasz Majchrzycki, Raanan Carmieli
Tuning Properties of Partially Reduced Graphene Oxide Fibers upon Calcium Doping
Nanomaterials 2020, 10, 957; doi:10.3390/nano10050957

mój udział polegał wykonaniu pomiarów wytrzymałości na rozciąganie włókien węglowych. Swoje wkład oceniam na 5%.

Podpis



Rehovot 20.05.2020r

Imię i nazwisko Raanan Carmieli

Afiliacja Department of Chemical Research Support, Faculty of Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel

OŚWIADCZENIE

I declare that in the article:

Krzysztof Tadyszak, Jacek K. Wychowaniec, Karol Załęski, Emerson Coy, Łukasz Majchrzycki, Raanan Carmieli
Tuning Properties of Partially Reduced Graphene Oxide Fibers upon Calcium Doping
Nanomaterials 2020, 10, 957; doi:10.3390/nano10050957

I was responsible for the supervision of the EPR relaxation measurements and for the corrections of the final version of the article. I estimate my contribution as 5% of the total work done.



Signature

6. **Tadyszak, K.**, Musiał, A., Ostrowski, A., Wychowaniec, J.K. Unraveling origins of EPR spectrum in graphene oxide quantum dots (2020) *Nanomaterials*, 10 (4), art. no. 798, DOI: 10.3390/nano10040798

Poznań 23.04.2020r

Imię i nazwisko Andrzej Musiał

Afiliacja Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Andrzej Musiał, Adam Ostrowski, Jacek K. Wychowaniec
Unraveling Origins of EPR Spectrum in Graphene Oxide Quantum Dots
Nanomaterials 2020, 10, 798; doi:10.3390/nano10040798.

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów momentu magnetycznego w zależności od temperatury oraz przyłożonego pola magnetycznego, trzech dostarczonych próbek grafenowych kropek kwantowych. Swój wkład oceniam na 5%.


Podpis



Instytut Fizyki Molekularnej PAN

ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
tel. 61 8695 100, fax 61 8684524
mail: office@ifmpan.poznan.pl Internet: <http://www.ifmpan.poznan.pl>

Poznań, dnia 23.04.2020 r.

Dr Adam Ostrowski
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk
ul. Smoluchowskiego 17
60-179 Poznań

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Andrzej Musiał, Adam Ostrowski, Jacek K. Wychowaniec
Unraveling Origins of EPR Spectrum in Graphene Oxide Quantum Dots
Nanomaterials 2020, 10, 798; doi:10.3390/nano10040798.

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów EPR grafenowych kropek kwantowych wraz z analizą wyników. Swój wkład oceniam na 15%.



7. **Tadyszak, K.**, Wereszczyńska, B., Gonet, M. CT, MR and EPR imaging of graphene oxide aerogels (2020) Solid State Sciences, 109, art. no. 106402, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106402.

Leeds UK, 22.09.2020r

Imię i nazwisko Beata Wereszczyńska

Afiliacja:

Centrum NanoBioMedyczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614, Poznan, Poland

Wydział Fizyki Makromolekularnej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614, Poznan, Poland

Leeds Institute of Cardiovascular and Metabolic Medicine, University of Leeds, Leeds,
United Kingdom

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Krzysztof Tadyszak, Beata Wereszczyńska, Michał Gonet
CT, MR and EPR imaging of graphene oxide aerogels
Solid State Sciences 109 (2020) 106402,
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106402>

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów MRI, analizie wyników i napisaniu rozdziału poświęconego obrazowaniu metodą jądrowego rezonansu paramagnetycznego. Swój wkład oceniam na 30%.



8. **Tadyszak, K.**, Scheibe, B., Ostrowski, A., Musiał, A., Wychowaniec, J.K. Influence of thermochemical reduction on magnetic properties of reduced graphene oxide aerogels (2021) Journal of Physics and Chemistry of Solids, 151, art. no. 109898, DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109898

Dublin 30.12.2020r

Imię i nazwisko Jacek K. Wychowaniec

Afiliacja School of Chemistry, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Tadyszak, K.; Scheibe, B.; Ostrowski, A.; Musiał, A.; Wychowaniec, J.K.
Influence of thermochemical reduction on magnetic properties of reduced graphene oxide aerogels. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2021, 151, 109898,
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109898>.

mój udział polegał na krytycznej analizie tekstu, wraz z niezbędnymi poprawkami do wersji finalnej oraz na wykonaniu mapowania metodą spektroskopii Ramana przedstawionej w części dodatko-wej/pomocniczej artykułu. Swój wkład oceniam na 10%.

Z poważaniem,

Jacek Wychowaniec



Poznań 29.12.2020r

Imię i nazwisko Andrzej Musiał

Afiliacja Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Tadyszak, K.; Scheibe, B.; Ostrowski, A.; Musiał, A.; Wychowaniec, J.K.
Influence of thermochemical reduction on magnetic properties of reduced graphene oxide aerogels. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2021, 151, 109898,
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109898>.

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów podatności magnetycznej dostarczonych próbek, bez dodatkowej analizy wyników. Swój wkład oceniam na 10%.

Podpis





Instytut Fizyki Molekularnej PAN

ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

tel. 61 8695 100, fax 61 8684524

mail: office@ifmpan.poznan.pl

Internet: <http://www.ifmpan.poznan.pl>

Poznań, dnia 29.12.2020 r.

Dr Adam Ostrowski
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk
ul. Smoluchowskiego 17
60-179 Poznań

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Tadyszak, K.; Scheibe, B.; Ostrowski, A.; Musiał, A.; Wychowaniec, J.K.
Influence of thermochemical reduction on magnetic properties of reduced graphene oxide
aerogels. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2021, 151, 109898,
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109898>.

mój udział polegał na wykonaniu pomiarów EPR dostarczonych próbek wraz ze wstępną
analizą wyników. Swój wkład oceniam na 20%.

Adam Ostrowski

Dyplom doktora w dziedzinie nauk fizycznych



WYDANY W RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
INSTYTUT FIZYKI MOLEKULARNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

DYPLOM

Grzegorz Jadycaak
(imię i nazwisko)

urodzony dnia *14 lipca 1983* roku w *Poznamiu*

na podstawie przedstawionej rozprawy doktorskiej

Efekty nieumiarowe w przewodzących materiałach węglowych

oraz po złożeniu wymaganych egzaminów uzyskał stopień naukowy

DOKTORA

w dziedzinie nauk fizycznych, w dyscyplinie fizyka

nadany uchwałą Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej

Polskiej Akademii Nauk

z dnia *29 października 2013* roku

Promotor w przewodzie doktorskim: *dr hab. Maria Augustyniak-Jabłokow*

Recenzenci w przewodzie doktorskim: *prof. dr hab. Franciszek Rogulski*
prof. dr hab. Grzegorz Trybula

PRZEWODNICZĄCY RADY NAUKOWEJ

prof. dr hab.

Roman Micuag

Roman Micuag

PROMOTOR

dr hab.

Maria Augustyniak-Jabłokow

Maria Augustyniak-Jabłokow

DYREKTOR INSTYTUTU

prof. dr hab.

Andrzej Jędrzejewski

Andrzej Jędrzejewski

Poznań, *27 maja 2014* roku
(data)



Nr *179/2014*



ODPIS

WYDANY W RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
INSTYTUT FIZYKI MOLEKULARNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

DYPLOM

Krzysztof Tadyszak
(imię i nazwisko)

urodzony y dnia **14 lipca 1983 roku** w **Poznaniu**
na podstawie przedstawionej rozprawy doktorskiej
Efekty rozmiarowe w przewodzących materiałach węglowych

oraz po złożeniu wymaganych egzaminów uzyskał stopień naukowy

DOKTORA

w dziedzinie nauk fizycznych, w dyscyplinie fizyka
nadany uchwałą Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk

z dnia **29 października 2013 roku**

Promotor w przewodzie doktorskim: **dr hab. Maria Augustyniak-Jabłokow**

Recenzenci w przewodzie doktorskim: **prof. dr hab. Franciszek Rozpłoch**
prof. dr hab. Zbigniew Trybuła

PRZEWODNICZĄCY RADY NAUKOWEJ

PROMOTOR

DYREKTOR INSTYTUTU

Przewodniczący Rady Naukowej
Instytutu Fizyki Molekularnej PAN
Roman Mielniczek
Prof. dr hab. Roman Mielniczek

dr hab. Maria Augustyniak-Jabłokow*Maria Augustyniak-Jabłokow*

Dyrektor
Instytutu Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk
prof. dr hab. Andrzej Jezierski

Poznań, **27 maja 2014 roku**
(data)

Nr **179/2014**



DIPLOMA

Issued in the Republic of Poland

INSTITUTE OF MOLECULAR PHYSICS
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES

*[Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk]*

Krzysztof Tadyszak

(Given name and surname)

born on the 14 July 1983 in Poznań

on the basis of the presented doctoral dissertation entitled:

“Size effects in conductive carbon materials”

having passed the prescribed exams

was awarded the degree of

Ph.D. in Physical Sciences

[Polish: “Doktor Nauk Fizycznych”]

in the area of Physics

conferred on him by a Resolution of the Scientific Committee
of the Institute of Molecular Physics of the Polish Academy of Sciences
on 29 October 2013

The Supervisor of Doctoral Proceedings:

Dr hab. Maria Augustyniak-Jablokow

The Reviewers in the Doctoral Proceedings:

Prof. dr hab. Franciszek Rozpłoch

Prof. dr hab. Zbigniew Trybula

Chairman of Scientific Council

Supervisor

Head of Institute

Dr hab. Maria Augustyniak-Jablokow

/-/ An illegible signature

/-/ Maria Augustyniak-Jablokow

/-/ An illegible signature

*A round raised seal with the coat of arms
of the Republic of Poland reading:
“Polish Academy of Sciences
Institute of Molecular Physics
Poznań”*

Poznań, 27 May 2014
(Date)

No 179/2014

I, Przemysław Kiliński, sworn translator and interpreter of the English Language, sworn in on 17 July 1997, with the seat at: os. Zwycięstwa 21/4, Poznań, Poland, registered with the Register of Certified Translators and Interpreters maintained by the Minister of Justice under entry number TP/1030/05, (performing business operations as a self-employed translator with VAT Registration Number 563-108-33-34 issued by the Tax Office in Chelm, payer of Personal Income Tax registered with Tax Office, Poznań, Winogrody, Poland) approve conformity of the present translation with the document in the Polish language shown and reported to me as the original.

Poznań, 08 September 2016, Repertory 1380a/2016

