

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

На V редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 20.05.2024. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације мастер физикохемичара Теодоре Вићентић под насловом: „**Припрема графена на полиимиду и натријум-алгинату путем ласерске индукције и његова карактеризација за примену у развоју носивих сензора**“. Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа са VII редовне седнице од 13.04.2023. године. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници одржаној 27.4.2023. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације. На основу прегледа и анализе докторске дисертације, подносимо Наставном-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Теодоре Вићентић написана је на 103 стране куцаног текста према Упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду и садржи следеће делове: насловне странице на српском и енглеском језику (2 стране), страницу са информацијама о менторима и члановима комисије (1 страна), захвалницу (1 страна), странице са подацима о докторској дисертацији на српском и енглеском језику (2 стране) и садржај (2 стране). Текст рада по поглављима је подељен на: **Увод** (2 стране), **Теоријски увод** (26 страна), **Циљ дисертације** (1 страна), **Експериментални део** (8 страна), **Резултати и дискусија** (33 стране), **Закључак** (2 стране) и **Литература** (237 навода, 16 страна). Кандидаткиња је уз текст дисертације приложила Биографију и изјаве прописане од стране Универзитета. Дисертација садржи укупно 48 слика и 11 табела, од којих су 34 слике и 11 табела резултат истраживања кандидаткиње.

У **Уводу** су представљене предности производње графена методом ласерске индукције (ЛИ) у односу на друге конкурентне методе. Наведени су полимерни супстрати на којима је графен успешно индукован. Указано је на недостатак биокомпатибилности постојећих супстрата која ограничава примену у носивим сензорима. Показана је могућност примене ласерски индукованог графена као сензора за праћење рада срца и дисања испитиваног субјекта, али и недостатак адекватне врсте анализе прикупљених резултата.

Теоријски увод подељен је на пет целина. У првој целини детаљно је описана структура графена. У другој целини наведена су важна својства графена, укључујући: електричну проводљивост, покретљивост електрона, транспаренцију и механичка својства. У оквиру треће целине дат је преглед најзаступљенијих метода синтезе графена, међу којима су: микромеханичка ексфолијација, хемијска депозиција из парне фазе, епитаксијални раст на силицијум-карбиду, ексфолијација из течне фазе и ласерска индукција графена, при чему је последња метода детаљно описана. Наведени су различити типови ласера уз помоћ којих је могуће извршити индукцију графена. Објашњен је механизам формирања ласерски индукованог графена, приказани су различити прекурсорски материјали за синтезу графена, као и могући начини модификације индукованог графена. Четврта целина обрађује тему примене ласерски индукованог графена у различитим гранама науке. Приказане су најзначајније примене ласерски индукованог графена као физичких и хемијских сензора, микрофлуидних уређаја, уређаја за заштиту животне средине

и уређаја за складиштење енергије. У петој целини описана је обрада сигнала носивих сензора коришћењем *HeartPy* софтверског пакета алата.

Поглавље **Циљ дисертације** састоји се из јасно дефинисаних циљева који су реализовани у оквиру ове докторске дисертације.

Поглавље **Експериментални део** подељено је на седам целина. У оквиру прве целине наведени су коришћени материјали. Друга целина обрађује синтезу алгинатног супстрата и ласерску индукцију графена на умреженом алгинату. Трећа целина обрађује ласерску индукцију графена на комерцијалном полиимидном филму. У оквиру четврте целине наведене су коришћене физичкохемијске методе карактеризације. У оквиру пете и шесте целине приказана је експериментална поставка сензора за праћење рада срца и дисања. Анализа добијених сигнала коришћењем *HeartPy* пакета алата описана је у оквиру седме целине.

Поглавље **Резултати и дискусија** подељено је на седам целина, у којима су приказани резултати добијени током израде дисертације. У првој целини приказана је детаљна физичкохемијска карактеризација ласерски индукованог графена на умреженом алгинату, док је у оквиру друге целине приказана физичкохемијска карактеризација графена индукованог на комерцијалном полиимиду. У трећој и четвртој целини приказана су мерења електричне отпорности узорака ласерски индукованог графена на умреженом алгинату и полиимиду, редом. У оквиру пете целине описан је дизајн сензора на бази ласерски индукованог графена, док је у шестој и седмој целини показан одзив сензора за праћење рада срца и дисања, редом.

У поглављу **Закључак** сумирани су сви закључци изведени на основу резултата приказаних у докторској дисертацији.

У поглављу **Литература** наведене су цитиране референце по редоследу њиховог појављивања.

Б. Опис резултата дисертације

Резултати ове дисертације обухватају оптимизацију производње ласерски индукованог графена (ЛИГ) озрачивањем комерцијалног полиимида и лабораторијски синтетисаног натријум-алгината, као и детаљну физичкохемијску карактеризацију, за примену у носивим сензорима. Овај рад представља прву демонстрацију директне ласерске индукције графена на умреженом натријум-алгинату и прву успешну примену *HeartPy* пакета алата у анализи сигнала сензора у развоју.

Испитан је утицај радних параметара ласера на физичка и хемијска ЛИГ-а на поменути прекурсорима. Својства припремљених узорака систематски су испитана физичкохемијским методама карактеризације, укључујући: раманску спектроскопију, инфрацрвену спектроскопију са Фуријеовом трансформацијом, скенирајућу електронску микроскопију са енергијски дисперзивном спектроскопијом X-зрака, рендгенску структурну анализу и трансмисиону електронску микроскопију. Наведеним методама карактеризације потврђено је формирање ЛИГ-а, како на полиимиду, тако и на умреженом алгинату. Пронађени су оптимални радни параметри угљен-диоксидног ласера за индукцију графена на поменути прекурсорима. Електричне отпорности припремљених узорака измерене методом четири тачке показале су знатно ниже вредности у случају графена индукованог на полиимидном прекурзору, због чега је графен индукован на овом прекурзору одабран за примену у носивим сензорима.

Припремљени су носиви сензори на бази ЛИГ-а правоугаоног облика, димензија 3×1 cm. За праћење дисања и откуцаја срца искоришћено је пиезорезистивно својство овог материјала. Израђене су три врсте сензора рада срца. Прва врста сензора базирана је на филму ласерски индукованог графена на полиимидном супстрату. Другу врсту такође је чинио графен на полиимидном супстрату, али је „spin coating“ техником додат и заштитни слој од полидиметилсилоксана. Трећа врста сензора припремљена је трансфером ласерски индукованог графена на полидиметилсилоксан. Након што су електрични контакти повезани са активном

површином сензора сребрном пастом, сензор је постављен на позицији медијалне кубиталне вене, на подлактици субјекта који се налазио у стању мировања. Овако конструисани сензори повезани су на Keithley 2450 SMU уређај за електрична мерења. Мерења су извршена у режиму константне струје. Промена напона мерена је у временском периоду од неколико минута. Сва мерења упоредно су вршена и комерцијално доступним сензором, ради утврђивања тачности добијених резултата.

У случају сензора за праћење дисања, током електричних мерења испитано је седам различитих положаја на телу, у циљу проналажења оптималног места за постављање сензора. Праћење промене напона током дисања вршено је на исти начин као у случају сензора рада срца, уз поређење добијених резултата са комерцијалним сензором.

Сигнали рада срца и дисања анализирани су коришћењем Python *HeartPy* пакета алата. Овом врстом софтверске анализе израчунато је 13 физиолошких параметара који пружају комплетне информације о раду срца и дисању испитиваног субјекта. У случају сензора за праћење рада срца, утврђено је да је оптимална прва врста сензора. У случају сензора за праћење дисања, потврђена је могућност примене у реалном времену, без обзира на одабрани положај сензора.

Свеобухватан сет физичкохемијских техника карактеризације коришћених у овој тези пружа детаљно разумевање својстава ЛИГ-а. Ова опсежна карактеризација помаже у успостављању везе између услова производње са коначним својствима материјала, нудећи јаснији пут за проширивање истраживања која се тичу примене ЛИГ-а. Коришћењем природног, биоразградивог материјала као прекурсора, ово истраживање се усклађује са све већом потражњом за одрживим и еколошки прихватљивим електронским компонентама. Овај приступ проширује потенцијалне примене ЛИГ-а, чинећи га погодним не само за примене у носивим уређајима, већ за примене у електричним компонентама, уопште. Поред тога, комбинација хардвера и софтвера у овом раду представља једноставно применљив систем који истраживачима у области дизајна физиолошких сензора отвара могућности за широк дијапазон примена.

V. Упоредна анализа резултата дисертације са подацима из литературе

У оквиру ове докторске дисертације представљено је неколико иновативних унапређења у поређењу са постојећим истраживањима у области производње и примене ЛИГ-а.

Лин (Lin) и сарадници први су показали могућност производње графена методом ласерске индукције и испитали својства тако добијеног графена различитим физичкохемијским методама [1]. У складу са тим, својства ЛИГ-а произведеног како на алгинатном, тако и на полиимидном супстрату испитана су коришћењем истих физичкохемијских метода у оквиру ове дисертације. Резултати добијени раманском спектроскопијом, инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом, скенирајућом електронском микроскопијом са енергијски дисперзивном спектроскопијом X-зрака, рендгенском структурном анализом и трансмисионом електронском микроскопијом у потпуности су у сагласности са резултатима које су приказали Лин и сарадници [1].

Употреба натријум-алгината као прекурсора за ласерску индукцију графена први пут је показана у оквиру ове дисертације. Већина претходних истраживања фокусирали су се на прекурсоре који, иако погодни за индукцију, не нуде исти ниво биокомпатибилности који је кључан за примене у носивим сензорима. У раним студијама, само ограничени број комерцијалних полимера међу којима су полиимид и полиетеримид успешно су конвертовани у ЛИГ [1]. Веома мали број природних материјала се показао погодним за индукцију графена. Инспирирани конверзијом природног дрвета у ЛИГ [2], Чиен (Chyan) и сарадници извршили су успешну индукцију графена на другим природним материјалима попут целулозе, лигнина, кокосове љуске и коре кромпира [3]. Иако се ови природни материјали одликују нетоксичним и биодеградабилним својствима, они нису практични за интеграцију у носивим сензорима и ова врста примене није показана у литератури. Природна компатибилност алгинатног прекурсора са

биолошким системима чини управо овај полимер супериорним избором за будући развој биомедицинских сензора. Још један недостатак претходно наведених природних прекурсорних материјала лежи у неопходности коришћења специјалних услова током ласерске ирадијације, попут инертне атмосфере, вишеструког озрачивања или хемијскох предтретмана како би се избегло сагоревања материјала [2,3]. Насупрот томе, у случају ласерске индукције графена на алгинату долази до једноступеног процеса графенизације узорка, у атмосфери ваздуха, без икаквих хемијских предтретмана. У циљу постизања што боље електричне проводљивости графена, у овом раду је систематски описана и оптимизација радних параметара ласера и концентрације умреживача. Измерене електричне отпорности индукованог графена износе $\sim 1 \text{ k}\Omega$ и за ред величине су веће од измерених отпорности у односу на графен индукован на комерцијално доступном полиимиду који се уобичајено користи, али је упоредив са отпорностима измереним на другим природним материјалима [1,3]. Без обзира на веће вредности електричне отпорности, примена ЛИГ-а на алгинату у сензорици је могућа.

ЛИГ произведен на другом прекурсорном материјалу, полиимиду, одабран је за примену у носивим сензорима због нижих вредности електричних отпорности. У литератури је до сада био доступан мали број радова у којима је показан концепт примене ЛИГ-а као сензора за регистровање откуцаја срца. Карваљо (Carvalho) и сарадници показали су могућност примене ЛИГ-а индукованог на полиимиду као сензора праћења откуцаја срца на зглобу испитиваног субјекта [4]. Графен је у овом раду индукован коришћењем ултраљубичастог ласера. Луо (Luo) и сарадници показали су исту примену са графеном индукованим на полиимиду коришћењем пулсног ласера [5]. Како би се заштитила активна површина сензора од спољашњих утицаја, Каидарова (Kaidarova) и сарадници додали су заштитни слој од поли(метил метакрилата) преко графенског филма у својим сензорима за праћење откуцаја срца [6]. Поменути аутори нису извршили анализу добијених сигнала. Насупрот томе, у оквиру ове дисертације, приказано је поређење три различите врсте сензора и испитан је њихов утицај на квалитет регистрованих сигнала. Употреба графена на различитим флексибилним подлогама, од полиимида, до полидиметилсилоксана и медицинске траке наглашава прилагодљивост овог материјала у креирању носивих, флексибилних сензора. Осим тога, овај рад представља прву примену *HeartPy* софтверског пакета алата за анализу сигнала сензора у развоју. Овај софтвер је иницијално дизајниран за анализу шумних фотоплетизмографских сигнала комерцијалних сензора [7]. Коришћењем *HeartPy* пакета алата омогућено је не само праћење откуцаја срца у реалном времену, већ је могуће стећи и много детаљнији увид у рад срца испитиваног субјекта. Софтверска анализа пружа информације о другим значајним параметрима, као што су: број дисајних циклуса, временски интервал између узастопних откуцаја срца и још десет параметара који су изузетни важни за анализе рада срца. У раду су приказане перформансе конструисаних сензора у поређењу са референтним, комерцијално доступним сензорима, показујући да нови графенски сензори могу поуздано мерити срчане откуцаје. Овај корак је кључан за успостављање практичне примене нових сензора и постављање стандарда за будући развој.

У оквиру ове дисертације описана је и примена сензора на бази ЛИГ-а као носивог сензора за праћење дисања. Сензори дисања на бази ЛИГ-а који су претходно показани у литератури представљају капацитивне сензоре за праћење дисања из даха субјекта [8,9]. У овом раду приказани су пиезорезистивни сензори на бази ЛИГ-а који се постављају на предњем делу трупа субјекта. Извршен је пренос ЛИГ-а са полиимида на медицинску траку. Овај иновативан корак осигурава биокомпатибилност сензора који је у контакту са кожом. На овај начин смањује се ризик од иритације или алергијских реакција, што чини уређај погодним за дуготрајно коришћење. Темељно је испитано седам позиција сензора на предњем делу трупа, како би се пронашла оптимална позиција за праћење дисања. Први пут је показана могућност коришћења *HeartPy* пакета за анализу сигнала дисања. Ова анализа омогућила је детаљније и прецизније интерпретирање података, што може побољшати дијагностичке способности сензора и пружити

детаљнији увид у респираторне обрасце корисника.

Литература наведена у упоредној анализи:

- [1] Lin J, Peng Z, Liu Y, Ruiz-Zepeda F, Ye R, Samuel E L G, Yacamán M J, Yakobson B I and Tour J M 2014 Laser-induced porous graphene films from commercial polymers *Nature Commun* 5:1 5 1–8, <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>
- [2] Ye R, Chyan Y, Zhang J, Li Y, Han X, Kittrell C and Tour J M 2017 Laser-Induced Graphene Formation on Wood *Advanced Materials* 29 1702211, <https://doi.org/10.1002/adma.201702211>
- [3] Chyan Y, Ye R, Li Y, Singh S P, Arnusch C J and Tour J M 2018 Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food *ACS Nano* 12 2176–83, <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08539>
- [4] Carvalho A F, Fernandes A J S, Leitão C, Deuermeier J, Marques A C, Martins R, Fortunato E and Costa F M 2018 Laser-Induced Graphene Strain Sensors Produced by Ultraviolet Irradiation of Polyimide *Adv Funct Mater* 28 1805271, <https://doi.org/10.1002/adfm.201805271>
- [5] Luo S, Hoang P T and Liu T 2016 Direct laser writing for creating porous graphitic structures and their use for flexible and highly sensitive sensor and sensor arrays *Carbon* 96 522–31, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.076>
- [6] Kaidarova A, Alsharif N, Oliveira B N M, Marengo M, Geraldi N R, Duarte C M and Kosel J 2020 Laser-Printed, Flexible Graphene Pressure Sensors *Global Challenges* 4, 2000001 <https://doi.org/10.1002/gch2.202000001>
- [7] van Gent P, Farah H, van Nes N and van Arem B 2019 HeartPy: A novel heart rate algorithm for the analysis of noisy signals *Transp Res Part F Traffic Psychol Behav* 66 368–78, <https://doi.org/10.1016/j.trf.2019.09.015>
- [8] Paeng C, Shanmugasundaram A, We G, Kim T, Park J, Lee D W and Yim C 2024 Rapid and Flexible Humidity Sensor Based on Laser-Induced Graphene for Monitoring Human Respiration *ACS Appl Nano Mater* 7 4772–83, <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c05283>
- [9] Fei X, Huang J and Shi W 2023 Humidity Sensor Composed of Laser-Induced Graphene Electrode and Graphene Oxide for Monitoring Respiration and Skin Moisture *Sensors* 23 6784, <https://doi.org/10.3390/s23156784>

Г. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

Из резултата докторске дисертације кандидата Теодоре Вићентић објављена су два рада.

Рад у врхунском међународном часопису (M21):

1. **T. Vićentić**, M. Rašljić Rafajilović, S. D. Ilić, B. Koteska, A. Madevska Bogdanova, I. A. Pašti, F. Lehocki, and M. Spasenović, Laser-Induced Graphene for Heartbeat Monitoring with HeartPy Analysis. *Sensors* 2022, 22, 6326. <https://doi.org/10.3390/s22176326>

Рад у истакнутом међународном часопису (M22):

1. **T. Vićentić**, I. Greco, C. S. Iorio, V. Miskovic, D. Bajuk-Bogdanovic, I. Pasti, K. Radulović, S. Klenk, T. Stimpel-Lindner, G. S. Duesberg and M. Spasenović, Laser-induced graphene on cross-linked sodium alginate, *Nanotechnology*, 2024, 35, 115103, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad143a>

Саопштење на међународном скупу штампано у целини (M33):

1. **T. Vićentić**, M. Rašljić Rafajilović, S. Ilić, B. Koteska, A. Madevska Bogdanova, I. Pašti, F. Lehocki and M. Spasenović, Wearable Patch for Mass Casualty Screening with Graphene Sensors, May 5-6, 2022, North Macedonia, <http://hdl.handle.net/20.500.12188/22820>

Објављена су три саопштења на међународним скуповима штампана у изводу (M34):

1. **T. Vićentić**, S. Ilić, M. Rašljić Rafajilović, I. Pašti, B. Koteska, A. Madevska Bogdanova, F. Lehocki and M. Spasenović, Laser-Induced Graphene for Wearable Physiological Parameter Sensing, Graphene Week, September 5-9, 2022, Munich, Germany.
2. **T. Vićentić**, S. D. Ilić, B. Koteska, A. Madevska Bogdanova and M. Spasenović, Laser-induced graphene-based sensor for monitoring physiological parameters, January 25-27, 2023, Elicisir project symposium, Faculty of Electronic Engineering, Niš, Serbia, Book of abstracts 15
3. **T. Vićentić**, I. Greco, D. Bajuk-Bogdanović, K. Radulović, I. Pašti, C. S. Iorio and M. Spasenović, "Laser-Induced Graphene on Sodium Alginate", European Graphene Forum 2023, 25-27 October, Albufeira, Portugal, Book of abstracts 116

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма *iThenticate* којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Припрема графена на полиимиду и натријум-алгинату путем ласерске индукције и његова карактеризација за примену у развоју носивих сензора“, ауторке **Теодоре Вићентић**, констатујемо да утврђено подудараре текста износи **2%**. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандкињиних истраживања, који су проистекли из њене дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, **сматрамо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.**

Ђ. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидаткиње Теодоре Вићентић представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије материјала. Из резултата дисертације кандидаткиње проистекла су два научна рада, од којих је један објављен у врхунском међународном часопису (M21), а други у истакнутом међународном часопису (M22). Публиковано је саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33) и три саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидаткиња испуњава услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. На основу изложеног Комисија предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да рад Теодоре Вићентић под насловом „Припрема графена на полиимиду и натријум-алгинату путем ласерске индукције и његова карактеризација за примену у

развоју носивих сензора“ прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физичкохемијских наука и одобри њену јавну одбрану.

Комисија:

др Ана Доброта, доцент Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

др Даница Бајук – Богдановић, научни саветник Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

др Дана Васиљевић-Радовић, научни саветник Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду

др Немања Гаврилов, ванредни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

др Биљана Шљукић Паунковић, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду