

Prof. dr hab. inż. Leszek Bryja

Wrocław, 29.12.2025 r.

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Politechnika Wrocławska

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Mileny Ojrzyńskiej zatytułowanej:
„Właściwości fizyczne nanomateriałów eksfoliowanych w fazie ciekłej”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Mileny Ojrzyńskiej została wykonana na Politechnice Warszawskiej w dyscyplinie Nauk Fizycznych w dziedzinie Nauk Ścisłych i Przyrodniczych. Jej promotorem był dr hab. inż. Jerzy Antonowicz.

Tematyka rozprawy dotyczy bardzo aktualnych zainteresowań środowisk naukowych związanych z wytwarzaniem i badaniami podstawowych właściwości fizycznych nanomateriałów opartych na materiałach warstwowych. Grupy badawcze z Politechniki Warszawskiej włączają się od samego początku w badania nanomateriałów i ich struktur, w tym tzw. struktur van der Waalsa, zarówno w badania podstawowe jak również w badania pod kątem ich przyszłych zastosowań w urządzeniach elektronicznych nowej generacji. Przeprowadzone przez doktorantkę badania właściwości fizycznych nanomateriałów eksfoliowanych w cieczy, w tym nanopłatków grafenu, dwusiarczku molibdenu i wodorotlenku niklu, których głównym celem była optymalizacja procesu ich produkcji oraz wyznaczenie zależności pomiędzy parametrami wytwarzania a określonymi funkcjonalnymi właściwościami tych materiałów wpisują się bardzo dobrze w kontynuację i rozszerzenie tych badań.

Wyniki prac doktorantki zostały opublikowane w 7 artykułach o wysokich współczynnikach wpływu (ang. impact factor – IF). Wyniki dwóch publikacji: Materials Today Communications (2025) i The Journal of Physical Chemistry Part C (2024) zostały umieszczone w rozprawie doktorskiej. Doktorantka jest w nich pierwszą autorką. Trzy publikacje: Optics Express (2020, pierwsza autorka), Scientific Reports (2022) i The Journal of Physical Chemistry Part C (2021) są ściśle związane z tematyką doktoratu. Dwie pozostałe prace opublikowane w: Hydrogen (2023), Catalys (2023) dotyczą również ogólnej tematyki badań doktorantki. Według Web of Science (na dzień 29 grudzień 2025) jej indeks Hirsha jest równy $h=5$ a prace jej były cytowane 69 razy (67 bez autocytowań), co jest bardzo dobrym wynikiem na tym etapie naukowego rozwoju młodej doktorantki.

Rozprawa doktorska mgr inż. Mileny Ojrzyńskiej składa się z sześciu rozdziałów i liczy sto sześćdziesiąt cztery strony, łącznie z bibliografią. Trzy pierwsze rozdziały są rozdziałami

wstępu. W czwartym rozdziale doktorantka przedstawiła wyniki swoich prac. Piąty rozdział jest podsumowaniem pracy a w rozdziale szóstym doktorantka opisała metody przygotowania materiałów, aparaturę użytą w badaniach oraz metodykę badań. Rozdziały od 1 do 4 podzielone są tematycznie na podrozdziały.

Rozdział pierwszy jest wprowadzeniem do tematyki pracy doktorskiej. Doktorantka podała ogólną definicję nanomateriałów i opisała klasę najintensywniej obecnie badanych materiałów warstwowych. Opisała krótko tendencje rozwoju materiałów warstwowych i ich obecne oraz potencjalne zastosowania w różnych dziedzinach gospodarki. Doktorantka przedstawiła cel swojej pracy doktorskiej jakim było zbadanie oraz charakteryzacja właściwości fizycznych wybranych nanomateriałów o zróżnicowanej strukturze i odmiennych właściwościach, w tym płatków grafenowych, disiarczku molibdenu (MoS_2) i wodorotlenku niklu (Ni(OH)_2). Podała również główne metody badawcze jakie zastosowała w swoich badaniach. Były to badania widm absorpcji, ekstynkcji i rozpraszania Ramana w obszarze spektralnym bliskiego ultrafioletu (UV) i widzialnym (VIS) oraz dyfrakcji rentgenowskiej wytworzonych w pracy nanomateriałów, zwanych również materiałami dwuwymiarowymi (ang. two dimensional – 2D). Następnie doktorantka przedstawiła w trzech podrozdziałach w sposób skrótowy podstawowe właściwości fizyczne: (1) grafitu, grafenu i płatków grafenowych, (2) disiarczku molibdenu i (3) wodorotlenku niklu skupiając się głównie na właściwościach ich struktury krystalicznej. Rozdziały te mogły być bardziej rozbudowane. Można było przedstawić np.: strukturę pasmową MoS_2 i zależności dyspersyjne fononów w strefie Brillouina dla wszystkich badanych struktur, zwłaszcza, że badania tych materiałów metodami spektroskopii optycznej i rozpraszania Ramana są głównymi metodami badawczymi doktorantki. Należy jednak dodać, że doktorantka przedstawiła zależność dyspersyjną fononów dla grafenu w dalszej części pracy.

W rozdziale drugim doktorantka opisała metody wytwarzania nanomateriałów. Podała ogólny podział wytwarzania materiałów na dwie główne metody typu: top-down i bottom-up. Doktorantka w swojej pracy badała materiały wytworzone metodą top-down. Podała, że metodą dającą materiały o kontrolowanej grubości (ilości warstw) i najwyższej jakości są materiały wytwarzane metodą eksfoliacji mechanicznej. Recenzent chciałby zaznaczyć, że używana przez doktorantkę, jak i niestety przez innych autorów określenia, że materiały są eksfoliowane przy użyciu taśmy klejącej jest mylące gdyż sugeruje używania brudnych materiałów z klejem. W rzeczywistości przy eksfoliacji używa się odpowiednich, bardzo czystych taśm adhezyjnych, używanych, np. do przenoszenia dużych cienkich krzemowych podłoży (ang. wafer) w ultra czystych warunkach.

Celem pracy doktorantki było wytworzenie i zbadanie nanomateriałów mogących być produkowanych w skali masowej dlatego w swoich badaniach skupiła się na nanomateriałach wytwarzanych eksfoliacją w cieczy (ang. liquid phase exfoliation – LPE). Doktorantka w swej pracy zamierzała powiązać metody produkcji, jej skalowalność, parametry i optymalizację procesu z wymaganymi/oczekiwanymi właściwościami fizycznymi otrzymanych nanopłatków materiałów. Proces eksfoliacji zastosowany w pracy można podzielić na trzy etapy (i) przygotowanie materiału wyjściowego i jego wstępną interkalację i reinterkalację, (ii) eksfoliację właściwą – wybór cieczy, metody oraz parametry procesu eksfoliacji, (iii) wyodrębnienie otrzymanych nanopłatków z cieczy. Doktorantka opisała dość dokładnie różne metody otrzymywania płatków metodą LPE.

W rozdziale trzecim zostały przedstawione metody charakteryzacji materiałów stosowane w pracy doktorskiej. Doktorantka przedstawiła trzy główne metody badawcze jakie zastosowała do badania wytworzonych nanostruktur, jakimi były wymienione powyżej: spektroskopia ramanowska, spektroskopia UV-VIS oraz dyfrakcja rentgenowska. Podała podstawowe zależności/wzory jakie następnie wykorzystywała w pracy, w tym ogólnie znane wyrażenia na absorpcję, ekstynkcję i rozpraszanie jak i oparte na pracach innych autorów wzory empiryczne na określenie właściwości otrzymanych warstw, takich jak ich grubość/ilość, rozmiary powierzchniowe typy defektów itp. Metody te przedstawiła w sposób zrozumiały, choć ich opis mógłby być bardziej rozbudowany. Doktorantka opisała też uzupełniające techniki badawcze wykorzystane w pracy jakimi były: metody mikroskopowe, w tym skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. scanning electron microscopy – SEM), transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. transmission electron microscopy – TEM), mikroskopia sił atomowych (ang. atomic force microscopy - AFM), jak również metody analizy składu chemicznego i wiązań elektronowych, w tym rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (ang. X-ray photoelectron spectroscopy XPS), chemiczną analizę elementarną (ang. combustion analysis of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen - CHSNO) oraz spektroskopię w podczerwieni metodą transformacji Fouriera (ang. Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR)

W rozdziale czwartym doktorantka przedstawiła wyniki badań swojej pracy doktorskiej. Rozdział ten jest podzielony na pięć podrozdziałów. Na początku doktorantka sformułowała cel pracy, którym była analiza właściwości fizycznych nanomateriałów wytworzonych przy użyciu technologii o wysokim potencjale skalowalności. Wytworzenie i zbadanie materiałów jest bardzo szerokim zagadnieniem i wymagało współpracy kilku autorów. Doktorantka opisał szczegółowo swój wkład jak i pozostałych współautorów. Doktorantka wykonała badania

podstawowych właściwości fizycznych wytwarzanych w pracy nanomateriałów na wszystkich etapach ich wytwarzania oraz wykonała ich charakteryzację pod kątem ich zastosowań skali masowej.

W podrozdziale pierwszym doktorantka opisała szczegółowo metodę wytwarzania płatków grafenowych w oleum (roztwór trójtlenku siarki SO_3 i bezwodnego kwasu siarkowego H_2SO_4) opracowaną przez profesora Andrzej R. Daniewskiego oraz przedstawiła badania i charakteryzację wytworzonych nanostruktur, których była autorem. W opracowaniu efektywnej metody eksfoliacji nanopłatków grafenu doktorantka wykorzystała również obliczenia energii interkalacji grafenu metodami funkcjonału gęstości (ang. density functional theory – DFT) wykonane przez dr. inż. Konrada Wilczyńskiego.

Doktorantka przeprowadziła badania własności fizycznych wytworzonych nanopłatków grafenowych w pomiarach transmisyjnej mikroskopii elektronowej, mikroskopii sił atomowych oraz pomiarach widm rozpraszania Ramana. Na podstawie kompleksowej analizy wyników pomiarów i porównania z danymi literaturowymi doktorantka stwierdziła, że otrzymane płatki miały grubości poniżej 10 monowarstw. Zaobserwowała również że naprężenia w nanopłatkach były dwukrotnie większe niż w graficie, co zdaniem doktorantki wynikało z dużego odchylenia rozkładu odległości międzywarstwowych oraz dużego udziału turbostratycznego ułożenia warstw. Doktorantka stwierdziła też, że otrzymane wyniki wskazują na niską koncentrację defektów, porównywalną do wyjściowego materiału grafitu. Defekty występowały głównie w postaci wakansów oraz defektów na krawędziach. Ponadto przeprowadzona przez doktorantkę analiza właściwości chemicznych otrzymanych warstw metodami CHNSO i XPS potwierdziła wysoką czystość materiałów, w tym brak wprowadzenia tlenu do warstw oraz zachowanie wiązań sp^2 typowych dla monowarstw grafitowych. Przedstawione w tym podrozdziale wyniki badań oraz ich analiza są poprawne i wartościowe. Badania te stanowiły punkt wyjścia do dalszych badań przeprowadzonych w pracy doktorskiej.

W podrozdziale drugim doktorantka zaproponowała metodę kontroli jakości płatków grafenowych podczas produkcji wielkoskalowej. Ideą, która jej przyświecała było opracowanie metody szybkiej i poprawnej analizy właściwości fizycznych nanomateriałów. W tym celu doktorantka wybrała analizę widm rozpraszania Ramana a w szczególności pasma 2D. Przeanalizowała widma rozpraszania Ramana płatków grafenowych o różnej grubości od monowarstwy do kilkudziesięciu monowarstw wytworzonych metodą eksfoliacji mechanicznej z grafitu o wysokiej jakości. Badania te były wspomagane poprzez mikroskopię sił atomowych, która pozwalała określić dokładną grubość wytworzonych warstw. Doktorantka przeanalizowała ewolucję widm rozpraszania ramanowskiego w funkcji grubości warstw i na

podstawie tych obserwacji opracowała metodę pomiaru grubości zależną od szerokości połówkowej modu 2D i współczynnika determinacji R^2 . Obie wielkości określiła i zdefiniowała na podstawie dopasowania linii 2D jedną funkcją Lorentza, bez względu na rzeczywisty kształt modu 2D, który w zależności od ilości warstw ma wygląd funkcji jedno- lub dwu- lorentzowskiej (jedno pasmo 2D lub dwa podpasma $2D_{3DA}$ i $2D_{3DB}$). Doktorantka zaobserwowała charakterystyczną trzyetapową ścieżkę eksfoliacji w miarę zmniejszania grubości eksfoliowanych warstw. Dla grubości warstw poniżej 10 nm doktorantka zaobserwowała linową zależność grubości płatków od współczynnika R^2 . Wykazała również, że główną rolę w zmianie szerokości funkcji dopasowania odgrywa podpasmo $2D_{3DA}$. Następnie doktorantka zastosowała opracowaną przez siebie metodę analizy grubości płatków do płatków, które otrzymała w oleum oraz płatków grafenu dostępnych (zakupionych) komercyjnie. Wspomagając się dodatkowo pomiarami XRD i SEM doktorantka zaproponowała podział nanopłatków grafenowych na trzy kategorie określone jedynie na podstawie wartości współczynnika R^2 . Zaproponowana metoda, choć zgrubna i przybliżona, jest bardzo użyteczna przy badaniach wielkoskalowych i jest ona dużym osiągnięciem pracy doktorskiej.

W podrozdziale trzecim doktorantka przedstawiła metodę wytwarzania nanopłatków disiarczku molibdenu i grafenu w homogenizatorze wysokociśnieniowym (ang. high pressure homogenization – HPH). Metodą tą doktorantka otrzymała nanopłatki $MoSe_2$ o średnich grubościach poniżej 10 warstw co stwierdziła na podstawie analizy pomiarów widm absorpcji i rozpraszania Ramana, oraz pomiarów mikroskopii sił atomowych i widm dyfrakcji promieniowania X. Na podstawie otrzymanych danych eksperymentalnych, stosując empiryczne wzory literaturowe, doktorantka oszacowała również średnie rozmiary powierzchniowe otrzymanych nanowarstw. Metoda otrzymywania warstw jak i badania ich właściwości fizycznych metodami pomiarów widm absorpcji i rozpraszania Ramana są poprawne natomiast wątpliwości budzą pomiary i interpretacja widm fotoluminescencji (ang. photoluminescence – PL) badanych warstw. Najbardziej spektakularną własnością MoS_2 jest to, że jej przerwa energetyczna zmienia się ze skośnej, dla wielu warstw, na prostą dla pojedynczej monowarstwy, co jest widoczne jako silny (o kilka rzędów) wzrost fotoluminescencji najniższej energetycznego ekscytynu A. Doktorantka podaje, że obserwuje PL z kilku warstw i to przy energiach dużo wyższych niż energia ekscytynów A i B, które obserwuje (poprawnie) w widmach absorpcji. Doktorantka obserwuje te linie na spektrofotometrze ramanowskim, co zresztą często jest praktykowane. W rozdziale opisu aparatury pomiarowej doktorantka podaje, że widma rozpraszania Ramana jak i widma PL wzbudzone były laserem 532 nm.

Line A1 (572 nm) i A2 (582), obserwowane przez doktorantkę, są zatem odległe od linii lasera odpowiednio o 1303 cm^{-1} i 1602 cm^{-1} . Zachodzi obawa, że mogą to być linie rozpraszania ramanowskiego pewnych domieszek lub grup domieszek. Wątpliwości recenzenta co do interpretacji natury linii A1 i B2 związane są z tym, że takie linie nie były obserwowane w badaniach innych autorów. Problem ten można łatwo rozstrzygnąć używając w pomiarach innego lasera, np. 632 nm, który jest na wyposażeniu spektrofotometru Renishaw InVia, używanego przez doktorantkę. Jeśli linie A1 i B2 są liniami ramanowskimi ich bezwzględne położenie energetyczne powinno się przesunąć w stronę niższych energii (dłuższych fal). Dodatkowe pytanie (ale nie wątpliwość) dotyczy wydajności procesu eksfoliacji od ciśnienia. Doktorantka obserwuje mniej więcej stałą wydajność procesu do 900 bar i wyraźny wzrost wydajności przy ciśnieniach 1200 i 1400 bar. Brak jest natomiast pomiarów pomiędzy 900 a 1200 bar.

Doktorantka otrzymała również metodą HPH nanopłatki grafenowe. Na podstawie pomiarów widm absorpcji i rozpraszania Ramana oraz empirycznych wzorów literaturowych doktorantka określiła średnie grubości warstw i ich rozmiary powierzchniowe w funkcji ciśnienia procesu otrzymywania nanopłatków. Niestety rozrzuty ilości warstw określone na podstawie różnych wzorów empirycznych $N^{M1}_G - N^{M3}_G$ są znaczne (np. Tabele 7 i 8) co czyni je mało użytecznymi. Zdecydowanie lepsze jest oszacowanie liczby warstw na podstawie zaproponowanego przez doktorantkę współczynnika determinacji R^2 . Mimo pewnych uwag krytycznych oceniam rezultaty otrzymane przez doktorantkę w tym podrozdziale jako bardzo wartościowe.

W podrozdziale czwartym doktorantka zbadała własności fizyczne nanopłatków wodorotlenku niklu, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ otrzymanych poprzez eksfoliację metodą ultradźwiękową i rozdzielonych na frakcje o różnych rozmiarach wirowaniem kaskadowym. Wyniki opisane w tym podrozdziale, choć nie tak spektakularne jak dla grafenu i MoS_2 , są bardzo ciekawe ponieważ doktorantka wykazała się w przy analizie otrzymanych wyników dużą wiedzą i niezwykłą wnikliwością. Mianowicie, doktorantka zaobserwowała znaczne zmiany w widmach rozpraszania Ramana w strukturze materiału przed i po procesie oczyszczania przy jednoczesnym braku różnicy podobnych różnic w widmach XRD. Analiza widm rozpraszania Ramana wykazała dominację fazy α w materiale wyjściowym podczas gdy w materiale oczyszczonym wykazała ona dominację fazy β , z niewielką obecnością fazy α i być może znikomymi domieszkami innych faz. Widma XRD wskazują natomiast na całkowitą jednorodność struktury materiału wyjściowego i oczyszczonego i na obecność w obu

materiałach fazy β . Doktorantka, po dokonaniu uzupełniających/dodatkowych pomiarów absorpcji, ekstynkcji i rozpraszania, powiązała te wyniki z różnym próbkowaniem materiału w pomiarach rozpraszania Ramana i XRD. Doktorantka stwierdziła, że widma XRD pochodzą od całej próbki podczas gdy widma rozpraszania Ramana jedynie z obszaru blisko powierzchni nanowarstwy. W celu potwierdzenia takiej interpretacji wskazane byłoby przeprowadzenie dodatkowych pomiarów widm rozpraszania Ramana z użyciem dodatkowych wzbudzeń liniami lasera pobudzającego (poza 532 nm) o większych długościach fal, np. 632 nm, lub nawet dłuższych bo wtedy promieniowanie laserowe wnikałoby głębiej do materiału, co wynika z silnego spadku współczynnika absorpcji wraz ze wzrostem długości fali pobudzającej (co doktorantka zmierzyła) i pozwoliłoby zbadać głębsze poziomy materiału.

W podrozdziale piątym doktorantka przedstawiła badania płatków grafenu, disiarczku molibdenku i wodorotlenku niklu pod kątem ich zastosowań w superkondensatorach. Takie superkondensatory zostały wytworzone i zbadane przez M. S. Akthara. Badania elektrochemiczne elektrod z eksfoliowanymi płatkami grafenu, Ni(OH)_2 i MoS_2 wykazały ich zdecydowanie wyższą pojemność w porównaniu do ich odpowiedników objętościowych. Kondensatory wytworzone z nanopłatków Ni(OH)_2 osiągnęły najwyższe pojemności ale pojemności te obniżają się znacznie po wielokrotnych cyklach ładowania i rozładowania. Kondensatory oparte na nanopłatkach MoS_2 mają dużo mniejsze pojemności ale są bardziej stabilne. Z kolei kondensatory zbudowane z nanopłatków grafenowych mają najniższe pojemności ale są bardzo stabilne w czasie i wykazują quasi-prostokątne profile CV przy wszystkich zastosowanych procesach skanowania. Badania te zostały wykonane przez innego autora, ale przy wykorzystaniu badań doktorantki, co pokazuje, że jej badania spełniają jedną z najważniejszych funkcję badań naukowca: *są przydatne/wykorzystywane w pracach innych autorów*.

Rozdział piąty jest podsumowaniem, w którym doktorantka przedstawiła wnioski wynikające z badań wykonanych w pracy doktorskiej. Doktorantka podsumowała swoje badania zarówno od strony badań podstawowych jak i technologicznych. Pokrótce oceniła wszystkie metody otrzymywania nanopłatków badanych materiałów. Wskazała również kierunki i perspektywy rozwoju swoich badań. Podsumowanie takie jest bardzo przydatne a wskazanie na przyszłe badania zarówno naukowe jak i technologiczne pokazuje, że doktorantka ma pomysł na swój dalszy rozwój naukowy.

W ostatnim rozdziale 6 doktorantka opisała metody przygotowanie próbek i metody badawcze, w tym opis wykorzystywanej aparatury pomiarowej. Rozdział ten jest bardzo pomocny przy analizie pracy doktorantki.

W przedstawionej recenzji nie pojawiają się uwagi krytyczne oprócz uwagi dotyczącej interpretacji widm fotoluminescencji nanopłatków MoS₂, które jak miemam doktorantka wyjaśni podczas obrony. Brak uwag jest wynikiem wysokiego poziomu rozprawy doktorskiej. Praca jest napisana starannie i poprawnie od strony językowej.

W podsumowaniu, oceniam wysoko wyniki uzyskane przez doktorantkę. Wyniki są oryginalne i część z nich została opublikowana w bardzo dobrych czasopismach.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Mileny Ojrzyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, oceniając bardzo wysoko zawarte w rozprawie osiągnięcia naukowe mgr inż. Mileny Ojrzyńskiej, a także jej wysokie umiejętności w przygotowaniu nanomateriałów grafenu, disiarczku molibdenku i wodorotlenku niklu, oraz badania ich własności fizycznych w różnorodnych, zaawansowanych eksperymentach wnoszę o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny rozprawy zatytułowanej: *Właściwości fizyczne nanomateriałów eksfoliowanych w fazie ciekłej*.

Uzasadnienie wystąpienia o wyróżnienie

Doktorantka spełnia wymagania stawiane pracą wyróżniającym się opracowane przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej ponieważ w pracy doktorskiej umieszczone są wyniki dwóch publikacji, w których doktorantka jest pierwszym autorem:

1. Ojrzyńska M. et al., *Quality and thickness control of graphene nanoplatelets during large-scale production using liquid phase exfoliation*, Materials Today Communications **42**, 111543 (2025).
2. Ojrzyńska M. et al., *High-Quality Graphene Nanoplatelets Production with 100% Yield Based on Popular Fertilizer Industry Feedstock*, Journal of Physical Chemistry C **128**, 516 (2024).

Doktorantka zaprezentowała swoje wyniki na dwóch konferencjach międzynarodowych:

1. 6th Polish Conference “Graphene and other 2D materials”, Wrocław 2021
2. 8th Polish Conference “Graphene and other 2D materials”, Łódź 2023

Za główne osiągnięcia pracy doktorskiej uważam:

1. Opracowanie metody kategoryzacji grubości płatków grafenowych na podstawie analizy szerokości połówkowej modu 2D i współczynnika determinacji R^2
2. Współuczestnictwo w opracowaniu wydajnej i skalowalnej metody otrzymywania wysokiej jakości nanopłatków grafenowych w procesach nieutleniającej interkalacji w oleum (SO_3 i H_2SO_4), eksfoliacji poprzez sonikację w H_2SO_4 i filtrację.

Łukasz Bryj