



# UNIwersytet Warszawski

Prof. dr hab. Andrzej Wysmołek

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: [Andrzej.Wysmolek@fuw.edu.pl](mailto:Andrzej.Wysmolek@fuw.edu.pl)

Warszawa, 30 grudnia 2025

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

Rozprawa doktorska mgr inż. Mileny Ojrzyńskiej obejmuje szeroko zakrojone badania właściwości fizycznych nanomateriałów warstwowych takich jak grafen, disiarczek molibdenu  $\text{MoS}_2$ , wodorotlenek niklu  $\text{Ni(OH)}_2$ . Materiały te są ważne z punktu widzenia zastosowań, w szczególności w superkondensatorach. Dlatego efektywne metody badań ich właściwości są również bardzo ważne.

Jako cel projektu doktorskiego mgr inż. Milena Ojrzyńska postawiła sobie analizę „właściwości fizycznych nanomateriałów wytwarzanych przy użyciu technologii o wysokim potencjale skalowalności”. Duży nacisk położony został na procesy eksfoliacji w fazie ciekłej, w szczególności z wykorzystaniem innowacyjnej metody wytwarzania płatków grafenowych w oleum. W mojej opinii jest to dobrze postawiony cel pracy, który został zrealizowany w ramach projektu doktorskiego.

Rozprawa podzielona jest na sześć rozdziałów – wraz z bibliografią i dodatkowymi informacjami o osiągnięciach Kandydatki oraz uzupełnieniami liczy 164 strony.

Rozdział 1. stanowi dobre wprowadzenie do tematyki nanomateriałów warstwowych (2D) takich jak grafen płatkowy, disiarczek molibdenu  $\text{MoS}_2$  oraz wodorek niklu  $\text{Ni(OH)}_2$ . Wprowadzenie rozpoczyna się od zestawienia unikatowych właściwości różnych materiałów 2D i związanych z nimi różnorodnych zastosowań. Przedstawiane są tu skrótowo specyficzne właściwości materiałów warstwowych – począwszy od struktur węglowych (grafit, grafen, grafen płatkowy) po  $\text{MoS}_2$  oraz  $\text{Ni(OH)}_2$ . Ciekawe informacje dotyczą liczby przedsiębiorstw z obszaru nanotechnologii w Polsce – znakomita większość z nich zajmuje się nanomateriałami. Autorka zauważa, że charakteryzacja właściwości fizycznych nanomateriałów jest kluczowa dla wyboru konkretnego materiału, a także optymalizacji procedur ich produkcji.

Rozdział 2. poświęcony jest metodom wytwarzania nanomateriałów. Szczególny nacisk został położony na porównanie zalet i wad różnych metod wytwarzania grafenu oraz grafenu płatkowego, również w kontekście aplikacyjnym. W swoim projekcie doktorskim mgr inż. Milena Ojrzyńska skupiła się na wytwarzaniu materiałów 2D z wykorzystaniem mokrej eksfoliacji (z ang. LPE), w których materiałem wyjściowym mogą być kryształy objętościowe w postaci proszku, jak też materiały interkalowane, w tym interkalacyjne związki grafitu (ang. GIC), interkalowane kryształy dichalkogenków metali przejściowych (TMD) jak również grafity ekspandujące (ang. EG). Wskazano też na znaczenie technik wspomagających eksfoliację

z wykorzystaniem metod ultradźwiękowych, mikserów wysokiej mocy umożliwiających wykorzystanie sił ścinających, metod elektrochemicznych w tym homogenizację wysokociśnieniową (ang. HPH). Wartościowe jest omówienie rozpuszczalników, w szczególności tych o niskiej temperaturze wrzenia – takich jak woda z surfaktantami używanymi w kosmetologii oraz cieczami o wyższej temperaturze wrzenia w szczególności silne kwasy i utleniacze. Wydaje mi się, że rozdział 2, wraz załączoną bibliografią, dostarcza czytelnikowi wystarczająco dużo informacji potrzebnych do zrozumienia dalszej części pracy.

Rozdział 3. dostarcza podstawowych informacji na temat zastosowanych w projekcie doktorskim metod charakteryzacji nanomateriałów: spektroskopii optycznej UV-VIS, spektroskopii ramanowskiej, dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) oraz mikroskopia sił atomowych (AFM).

Bardzo interesujące są pomiary z wykorzystaniem strefy całkującej, umożliwiające oddzielenie efektów rozpraszania i absorpcji światła. Byłoby wskazane, żeby w uzupełnieniu widma ekstynkcji zaprezentowanego na Rys. 3.4 pokazać odpowiednie zależności spektralne dla współczynnika absorpcji  $\alpha$  i przekroju czynnego na rozpraszanie  $\sigma$  (czyli w zasadzie to co zaprezentowano na rys. 4.14). Być może warto byłoby też to zaprezentować dla płatków o różnych rozmiarach. Będę wdzięczny za ustosunkowanie się do tych sugestii w trakcie obrony. Skrótowe przedstawienie spektroskopii ramanowskiej w odniesieniu do materiałów 2D wydaje się wystarczające jednak mam do tej części uwagę dotyczącą określenia parametrów składowych pasma 2D dla struktur grafenowych - 2D<sub>3DA</sub>, 2D<sub>3DB</sub>. Przydałby się rysunek np. taki jak dolna krzywa rys. 4.3 d). Warto byłoby też doprecyzować jak interpretować oszacowania średniej liczby warstw  $N_G^{M1}$ ,  $N_G^{M3}$ ? Pomimo tych pytań i uwag pozytywnie oceniam treść Rozdziału 3.

Rozdział 4. stanowi najważniejszą i jednocześnie najobszerniejszą część rozprawy i przedstawia wyniki badań oraz analizę właściwości fizycznych nanomateriałów uzyskanych różnymi metodami. W podrozdziale 4.1. Kandydatka skupiła się na charakteryzacji właściwości płatków grafenowych uzyskanych z wykorzystaniem innowacyjnej metody eksfoliacji z użyciem oleum (roztwór SO<sub>3</sub> w bezwodnym kwasie siarkowym), będącej podstawą artykułu M. Ojrzyńska i inni pr. „*High-Quality Graphene Nanoplatelets Production with 100% Yield Based on Popular Fertilizer Industry Feedstock*”, opublikowanego w renomowanym czasopiśmie J. Phys. Chem. C 128, 516-524 (2024). Kandydatka dyskutuje mechanizmy interkalacji i eksfoliacji grafitu wskazując na rolę etapów procesu uzyskania płatków grafenowych. Ważnym elementem tych rozważań są obliczenia z zastosowaniem metody funkcjonału gęstości (DFT), które dostarczyły cennych informacji na temat mechanizmu eksfoliacji wspomaganej interkalacją w oleum. Te rozważania kończą się konkluzją, że wykorzystanie interkalacji w odpowiednio dobranej mieszaninie SO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> skutkuje znaczącym zmniejszeniem energii separacji warstw węglowych w graficie. Jest to więc znaczące osiągnięcie projektu doktorskiego, które daje nadzieję na zastosowanie w skali przemysłowej. Dodatkową zaletą procesu interkalacji w oleum jest możliwość wykorzystania użytego w procesie kwasu siarkowego do produkcji siarczanu amonu – popularnego nawozu. Jest to więc pozytywny aspekt ekologiczny.

W dalszej części rozdziału 4.1. przedstawione są podstawowe właściwości fizyczne płatków grafenowych uzyskane z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej SEM oraz TEM,

dyfrakcji rentgenowskiej XRD, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS, spektroskopii w podczerwieni, mikroskopii sił atomowych AFM oraz spektroskopii ramanowskiej. Pomiary te potwierdziły wysoką jakość uzyskanych płatków grafenowych, co przy dużej wydajności ich wytwarzania, daje duże szanse na wykorzystanie tej metody w skali przemysłowej.

W kontekście analizy widm ramanowskich mam pytanie dotyczące opisywanej na str. 69 zmiany pozycji pasma G, które przypisywane jest naprężeniom powstałym w płatkach składających się z warstw grafenowych. Pytanie w jakim stopniu zmiany te mogą być spowodowane zmianą koncentracji nośników ładunku wynikającą z procesu interkalacji?

Bardzo ważnym elementem rozprawy jest porównanie właściwości nanomateriału grafenowego wytworzonego z wykorzystaniem oleum z właściwościami płatków grafenowych dostępnych komercyjnie, któremu poświęcony został podrozdział 4.2. Szczególnie interesujące i nowatorskie jest zaproponowanie metody klasyfikacji płatków grafenowych na podstawie analizy parametrów pasma 2D obecnej w widmach ramanowskich, a w szczególności współczynnika determinacji  $R^2$ , który jest miarą tego jak dobrze model statystyczny dopasowuje się do danych. To bardzo interesujące, że taka analiza wykorzystująca dopasowanie do danych eksperymentalnych krzywych lorentzowskich może dostarczyć tyle informacji o liczbie warstw grafenowych i ich wzajemnym ułożeniu, odległościach międzywarstwowych i zdefektowaniu materiału. Zaproponowana przez mgr inż. Milenę Ojrzyńską klasyfikacja dostępnych na rynku płatków grafenowych, wykorzystująca korelację parametru  $R^2$ , a także symetrii i szerokości pasma 2D, z wynikami uzyskanymi innymi metodami eksperymentalnymi jest przekonująca i może być bardzo użyteczna do szybkiej i efektywnej oceny jakości tychże nanomateriałów.

Warto podkreślić, że przedstawione w podrozdziale 4.2 wyniki rezultaty badań stały się podstawą publikacji pt. „*Quality and thickness control of graphene nanoplatelets during large-scale production using liquid phase exfoliation*” opublikowanej w czasopiśmie Materials Today Communications 42, 111543 (2025), w której Kandydatka do stopnia doktora jest pierwszą autorką. Praca ta była już cytowana (wg. Google Scholar) 7 razy co jest świetnym wynikiem świadczącym o jej bardzo dobrym przyjęciu w środowisku naukowym.

Podrozdział 4.3. poświęcony jest wytwarzaniu i charakteryzacji nanomateriałów płatkowych uzyskanych z  $\text{MoS}_2$  oraz grafitu z wykorzystaniem homogenizatora wysokociśnieniowego (metoda eksfoliacji HPH). Do charakteryzacji jakości uzyskanych nanomateriałów wykorzystano spektroskopię UV-VIS (w tym z użyciem sfery całkującej), spektroskopię ramanowską, metody rentgenowskie oraz mikroskopowe. Wykazano, że zwiększając ciśnienie oraz liczbę cykli można zwiększyć stężenie nanomateriału  $\text{MoS}_2$ . Nie jest dla mnie jasne jak wykalibrowano wartości stężeń prezentowane na Rys. 4.15. Badania ramanowskie oraz fotoluminescencji uzupełnione pomiarami UV-VIS, pomiarami rentgenowskimi i mikroskopowymi (AFM) dostarczyły interesujących informacji, które pozwoliły na oszacowanie średniej grubości oraz średnich rozmiarów powierzchniowych uzyskiwanych płatków  $\text{MoS}_2$ . Pozytywne jest to, że pomimo częściowej degradacji warstw (pojawienie się tlenków molibdenu i siarki) uzyskane płatki wykazały dziesięciokrotny wzrost intensywności emisji w obszarze ekscytonowym. Ważnym aspektem z punktu widzenia zastosowań w skali przemysłowej jest zużycie elementów mających kontakt z eksfoliowanym

materiałem. W tym kontekście nasuwa się pytanie jakie materiały oprócz tlenku cyrkonu, czy też węgla wolframu mogą być użyteczne?

W podrozdziale 4.3.2 zaprezentowano wyniki eksfoliacji grafitu metodą HPH. Wykorzystując spektroskopię UV-VIS oraz spektroskopię ramanowską określono średnie liczby warstw w płatkach oraz rozmiary płatków obecnych w różnych frakcjach rozdzielonych przy użyciu wirowania kaskadowego. Niestety widma ramanowskie wykazały duże wartości szerokości połówkowej pasma 2D. Pytanie jakie modyfikacje metody HPH mogłyby skutkować poprawą jakości uzyskanych płatków grafenowych?

Rozdział 4.4 poświęcony jest eksfoliacji wodorotlenku niklu z wykorzystaniem ultradźwięków. Wytworzono i zbadano trzy frakcje nanomateriału. Bardzo interesujące okazało się porównanie widm ramanowskich dla próbek wodorotlenku niklu przed i po procesie oczyszczania ultradźwiękowego. O ile widma ramanowskie wykazały bardzo istotne zmiany sugerujące pojawienie się fazy  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> to dyfrakcja rentgenowska żadnych zauważalnych zmian nie wykazała. Kandydatka przekonująco argumentuje, że oczyszczanie spowodowało zmiany powierzchniowe w badanych próbkach, na które spektroskopia ramanowska jest bardziej czuła. Wyniki uzyskane z wykorzystaniem spektroskopii UV-VIS zostały porównane z danymi literaturowymi. Zwiększona szerokość połówkowa pików absorpcyjnych przy długościach fali 386 oraz 654 nm została wyjaśniona poprzez obecność dodatkowej fazy  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Jaką metodę zaproponowałaby Kandydatka, żeby tę tezę zweryfikować? W mojej opinii najważniejszym rezultatem tej części badań jest zastosowanie badań rozpraszania światła, które pozwoliły na wykazanie, że w frakcjach wirowania odpowiadających najwyższym wartościom przyspieszenia dośrodkowego występują płatki o rozmiarach podfalowych. Tłumaczy to występowanie potęgowej (wykładnik bliski wartości 4) zależności współczynnika rozpraszania od odwrotności długości fali oczekiwanej dla rozpraszania Rayleigha. Dla większych płatków dominujący wkład ma rozpraszanie Miego. W podsumowaniu tej części pracy Kandydatka zwraca uwagę na konkurencyjność procesów absorpcji i rozpraszania światła oraz problemów, które to powoduje w poprawnej charakteryzacji parametrów płatków. Są to interesujące i ważne informacje.

Rozdział 4.5 poświęcony jest porównaniu właściwości elektrochemicznych nanomateriałów wytworzonych z wykorzystaniem oleum z płatkami komercyjnymi z firmy NanoIntegris. Najlepsze właściwości elektrochemiczne uzyskano dla elektrod pokrytych płatkami Ni(OH)<sub>2</sub> o najmniejszych rozmiarach – uzyskana pojemność właściwa jest 1,5 razy większa niż dla objętościowego Ni(OH)<sub>2</sub> i przeszło 22 razy większa niż dla pianki niklowej. Ważne jest również, że po 10 tys. cyklach, dla potencjałów w zakresie 0-0,6V, elektroda utraciła 45% swojej pojemności wyjściowej. W przypadku elektrod pokrytych MoS<sub>2</sub> uzyskano niższe pojemności powierzchniowe, a po 2 tys. cyklach utracono 10% pojemności. To dobry wynik, jednak pytanie jak zachowałaby się elektroda po 10 tys. cyklach?

Badania elektrod z płatkami grafenowymi uzyskanymi z wykorzystaniem oleum oraz płatków komercyjnych wykazały mniejsze pojemności niż dla Ni(OH)<sub>2</sub> oraz MoS<sub>2</sub>. Pytanie jaka była stabilność pojemności po 2 czy też 10 tys. cyklach? Pytanie jak na osiągane parametry elektrod wpływa materiał kolektora prądowego (pianka niklowa, tkanina węglowa)? Zgadzam się z Kandydatką do stopnia doktora, że uzyskane wyniki są obiecujące jako materiały do superkondensatorów.



W rozdziale 5. Podsumowano główne wnioski płynące z badań przedstawionych w rozprawie. Przedstawiono tam również perspektywy dalszych badań w kontekście naukowym jak też związanym z produkcją nanomateriałów na skalę przemysłową. Kandydatka odniosła się zarówno do różnych zastosowań, metod badawczych jak też właściwości poszczególnych materiałów. Świadczy to o jej dużej dojrzałości naukowej.

W rozdziale 6. zebrano podstawowe informacje dotyczące przygotowania próbek oraz wykorzystanych urządzeń pomiarowych. Być może warto było dodać gdzie znajdowały się poszczególne instrumenty badawcze i w jakiej części badania przeprowadzone były samodzielnie przez Kandydatkę do stopnia doktora. Chętnie dowiedziałbym się o tym podczas obrony.

Mgr inż. Milena Ojrzyńska wykazała się dobrą znajomością literatury przedmiotu, o czym świadczy bogata bibliografia rozprawy (301 pozycji). Są to głównie oryginalne, dobrane adekwatnie do poruszanych w pracy zagadnień, artykuły opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych. Pracę czyta się dobrze – jest napisana poprawnie po polsku. Znalazłem nieliczne uchybienia np. zamiast określenia „Analiza płatków grafenowych” (spis treści) gdzie lepiej byłoby użyć wyrażenia „Analiza właściwości płatków grafenowych”. Podobnie w streszczeniu znajdujemy zdanie mówiące o tym, że wykorzystane metody badawcze „...pozwoliły oszacować stężenie, średnią liczbę warstw, rozmiary powierzchniowe, strukturę krystaliczną i defekty strukturalne materiałów”. Trudno szacować strukturę krystaliczną i defekty strukturalne. Na str. 33 zamiast N-metylopirydion powinno być N-metylopirolidon. Być może w przypadku użycia skrótów takich jak RFC należało podać angielskie rozwinięcie odnoszące się do siły i używać sformułowania względna siła dośrodkowa i pewnie lepiej używać sformułowania względne przyspieszenie dośrodkowe – wszak wartości RFC wyrażamy w jako wielokrotność przyspieszenia ziemskiego g. Są to jednak bardzo drobne uwagi redakcyjne, które nie wpływają na ogólny bardzo dobry odbiór pracy.

Mgr inż. Milena Ojrzyńska jest pierwszą autorką dwóch z 5 publikacji związanych bezpośrednio z rozprawą (o IF odpowiednio 5.8, 6.8). Te dwie publikacje, mimo, że były opublikowane niedawno (2024, 2025), były już cytowane 18 razy, co świadczy o dużym zainteresowaniu środowiska naukowego. Wszystkie prace Kandydatki (wg. Web of Science) były cytowane 63 razy, a jej indeks H wynosi 4 (5 wg. Google Scholar), co jest bardzo dobrym osiągnięciem na tym etapie kariery.

Mgr inż. Milena Ojrzyńska zaprezentowała wyniki swoich badań w ramach czterech wystąpień ustnych oraz dwóch plakatów na specjalistycznych konferencjach naukowych.

Warte podkreślenia jest to, że mgr inż. Milena Ojrzyńska kierowała projektem Diamentowy Grant oraz była wykonawcą w projekcie Preludium Bis. W ramach poszerzania swojej wiedzy i umiejętności w obszarze związanych z projektem doktorskim odbyła staż na Wydziale Chemii Fizycznej Nanomateriałów na uniwersytecie w Kassel w Niemczech, w grupie prof. Claudii Backes. Do dorobku mgr inż. Mileny Ojrzyńskiej należy zaliczyć również opiekę nad trzema pracami inżynierskimi. To wszystko świadczy o dużej wiedzy i umiejętnościach oraz determinacji Kandydatki do stopnia doktora w rozwijaniu kariery naukowej.

Przechodząc do podsumowania uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Mgr inż. Milena Ojrzyńska spełnia wymagania Art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm). Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i dowodzi ogólnej wiedzy teoretycznej

Kandydatki w zakresie dyscypliny naukowej nauki fizyczne. Kandydatka do stopnia doktora wykazała, że potrafi efektywnie stosować zaawansowane techniki eksperymentalne. W tym kontekście na szczególną uwagę zasługuje zaproponowana metoda interpretacji wyników spektroskopii ramanowskiej wykorzystująca statystyczny współczynnik determinacji  $R^2$  do analizy własności fizycznych nanomateriałów 2D. Kandydatka do stopnia doktora umiejętnie wykorzystuje dostępną literaturę fachową do interpretacji swoich wyników. Biorąc powyższe pod uwagę, wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Mileny Ojrzyńskiej do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

W mojej opinii, wyniki uzyskane przez mgr inż. Milenę Ojrzyńską mają potencjał aplikacyjny, między innymi w zakresie określenia skuteczności metod eksfoliacji nanomateriałów, w szczególności ewaluacji właściwości fizycznych materiałów na elektrody w superkondensatorach. Kandydatka opublikowała wyniki badań związanych z rozprawą doktorską w pięciu artykułach z listy JCR (z wyjątkiem jednego znajdują się one kwartylu Q1). W dwóch artykułach jest pierwszą autorką, a jeden z nich znajduje się w kwartylu Q1. W związku z tym wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

