



Gliwice, 14.05.2021 r.

Prof. dr hab. inż. Sławomir Boncel

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii

NanoCarbon Group

Ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice

Tel.: +48 32 237 12 72; +48 32 237 23 53 (lab.)

E-mail: slawomir.boncel@polsl.pl

www.nano-c-group.org

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Iwony Janicy, pt.:

„Exfoliation, characterization and physicochemical properties of graphene

and other two-dimensional materials”

„Rozwarstwienie, charakterystyka oraz właściwości fizykochemiczne grafenu

oraz innych materiałów dwuwymiarowych”

Grafen to bezdyskusyjnie gwiazda na firmamencie współczesnej nanotechnologii. Niezależnie „polski”, „obcy” czy też „internacjonalistyczny” – to wciąż najbardziej perspektywiczna, obok nanorurek węglowych, odmiana alotropowa węgla – zwłaszcza w swej ścisłej definicji obejmującej warstwę o grubości jednoatomowej i doskonałej krystalografii. Rynek „grafenu” z kolei w jego najszerszej definicji wg normy ISO/TS 80004-13:2017 (dopuszczającej tzw. „kilkuwarstwowy grafen”), poszerzonej o tzw. tlenek grafenu (GO), ma osiągnąć wartość prawie 900 milionów USD do 2027 roku, rosnąc rokrocznie o 40%. Tym bardziej powinien cieszyć fakt, że badania naukowe nad grafenem prowadzone są przez najwyższej próby polskich naukowców i w najlepszych ośrodkach naukowych na świecie. Pozwalają one bowiem na zadzierzgnięcie perspektywicznych kontaktów oraz rozwój indywidualnych karier naukowych. Ale przede wszystkim na realizację najbardziej obiecujących projektów mających na celu nie tylko poszerzanie wiedzy w ramach badań podstawowych, ale i często pokonywanie kolejnych etapów gotowości technologicznej. W takim otoczeniu naukowym i z takimi ambicjami powstawała rozprawa doktorska Pani mgr Iwony Janicy. Dysertacja, której promotorem był prof. Artur Ciesielski – jeden z najdynamiczniej rozwijających się chemików materiałowych w Europie – została sfinansowana przez agendy zarówno polskie jak i europejskie, a zrealizowana przy ścisłej



współpracy z grupą prof. Paolo Samoriego z *Institute de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires* w Strasbourgu we Francji. Grupa ta ugościła Doktorantkę umożliwiając Jej przeprowadzenie pokażnej części badań dotyczących doktoratu w ramach stażów naukowych.

Badania w obszarze nanomateriałów 2D (lub materiałów jednowarstwowych, *ang.* single-layer materials) zintensyfikowały przełomowe prace z początku z początku XXI w., gdy Geim i Novoselov wyizolowali grafen. Za swoje odkrycie, tj. udowodnienie fantastycznych właściwości fizycznych grafenu uzyskanego poprzez... odklejanie kolejnych warstw za pomocą taśmy klejącej, uhonorowani zostali Nagrodą Nobla. Najbardziej „szlachetny” grafen, czyli jednowarstwowy, jest ostatecznym środkiem do celu, jakim jest miniaturyzacja elektroniki. Niemniej niejako „po drodze” wszelkich zainspirowanych powyższym odkryć, okazało się, że również „kilkuwarstwowe grafeny” (zwane czasem „grafenoidami”), łącznie z tzw. tlenkiem grafenu (GO) o silnie hydrofilowych domenach, a także wiele innych materiałów 2D, zwłaszcza dichalkogenków metali (*vide np.* Huang et al., *Nature Comm.* **2020**, *11*, 2453) może rościć sobie prawa do tytułu materiałów 2D perspektywicznych nie tylko w obszarze nanoelektroniki, ale i np. inżynierii cieplnej. Wystarczy wspomnieć, że przewiduje się, iż „grafenowe smartfony” (grafenowe, tj. obecne w wielu elementach pracujących) mają zostać wprowadzone na rynek urządzeń mobilnych jeszcze w 2023 r. To zaledwie dwa obszary potencjalnych zastosowań, a przecież paleta zastosowań grafenoidów obejmuje sensory, systemy dostarczania leków, materiały inteligentne, czyli kontrolowanie responsywne (*ang.* smart materials) i wiele innych. Akceptując w pełni dobór materiałów wyjściowych do badań, zastanawiam się jednocześnie, czy nie warto byłoby obszar zastosowań zawęzić do nanoelektroniki, by jednocześnie móc go pogłębić. I to pytanie chciałbym zadać Doktorantce podczas publicznej obrony. Choć oczywiście *in gremio* uważam, że zakres tematyczny doktoratu jest zdecydowanie aktualny i istotny, co pozwala na ogłaszanie wyników prac w czasopismach TOP1/TOP10, i czego Pani mgr Janica swoją postawą i przygotowaniem merytorycznym dowiodła.

Pani mgr Iwona Janica podjęła się w swojej rozprawie doktorskiej opracowania i/lub udoskonalenia metod rozwarstwiania grafitu, siarczku molibdenu(IV) i wermikulitu, by następnie gruntownie scharakteryzować produkty takiego rozwarstwienia i wytworzyć miniaturowe urządzenia funkcjonalne o różnym charakterze, tj. modelowe tranzystory i



izolatory cieplne. Jako metod rozwarstwienia (swoją drogą dobrze, że nie użyto w rozprawie kalki językowej „eksfoliacja”, które ma w języku polskim przecież zupełnie inne znaczenia, ale jest mimo wszystko nagminnie stosowane przez specjalistów) prowadzonych w fazie ciekłej użyto, w zależności od materiału wyjściowego: (1) metody elektrochemicznej (EE, *ang.* electrochemical exfoliation), (2) rozwarstwienia wspomaganego ultradźwiękami (UALPE, *ang.* ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation), (3) rozwarstwienia wspomaganego interkalacją jonów (IALPE, *ang.* ion intercalation-assisted liquid-phase exfoliation) oraz (4) rozwarstwienia wspomaganego siłami ścinającymi (SFALPE, *ang.* shear-force-assisted liquid-phase exfoliation). Są to metody znane, w większości dogodne i skalowalne, a ich w sporej mierze pionierska natura przedstawiona w dysertacji wynika z oryginalnych modyfikacji fizykochemicznych bądź z proponowanych linii zastosowań nanomateriałów końcowych. Taka też jest oceniana rozprawa – odzwierciedla interdyscyplinarny charakter podjętych badań. Wyzwanie to, w moim przekonaniu, zostało w pełni zrealizowane.

Ocena formalna rozprawy doktorskiej mgr Iwony Janicy

Praca doktorska – stanowiąca *de facto* dogodny czytelnikowi 63-stronicowy przewodnik po opublikowanych wieloautorskich pracach – została napisana w języku angielskim. Cel pracy został jasno i trafnie sformułowany lokując się w międzynarodowych trendach prac nad (nano)materiałami 2D. Jednocześnie, biorąc pod uwagę wyniki, jakie uzyskała Doktorantka, można z całą pewnością stwierdzić, iż zostały one pozytywnie dostrzeżone przez międzynarodowe środowisko naukowe uzyskując już ponad 40 cytowań jako prace „świeże”. Podstawowa trudność w recenzowaniu niniejszej rozprawy wynika z jej natury. Nie jest to jak wspomniano klasyczna rozprawa, ale zbiór czterech oryginalnych wieloautorskich publikacji (mgr Janica figuruje dwa razy jako 1-szy autor i dwa razy jako 5-ty), o stosunkowo wąskiej tematyce, poprzedzony opisem kluczowych osiągnięć opublikowanych w czasopismach specjalistycznych lub głównego nurtu o bardzo wysokim prestiżu, tj. *Journal of Physical Chemistry Letters* ($IF_5 = 7,811$, $MNiSW_{2019} = 200$), *FlatChem* (nowe, świetnie rokujące czasopismo oficyny Elsevier), *Nanoscale* ($IF_5 = 7,315$, $MNiSW_{2019} = 140$), oraz *Chemical Communications* ($IF_5 = 5,818$, $MNiSW_{2019} = 140$). Jest to zadanie tym trudniejsze, ponieważ

niniejsza ocena miałyby być niejako „kolejną” recenzją, a prace te musiały przecież spełnić surowe wymagania i zostały już poddane krytyce ekspertów o międzynarodowej renomie. Taka forma ogłoszenia dysertacji, według Ustawodawcy, wymaga sprecyzowania wkładu wszystkich autorów. Zostały one przedstawione na stronach 65-87. I co najistotniejsze, wkład Doktorantki rysuje się tutaj jako kluczowy i niezbędny dla powstania wszystkich prac stanowiących dysertację; być może z wyjątkiem pracy we *FlatChem*, gdzie wkład ten objął zasadniczo tylko rozwarstwienie MoS_2 oraz badania spektroskopowe UV/Vis nanodyspersji. W pozostałych trzech publikacjach mgr Janica uczestniczyła bowiem w postawieniu hipotez badawczych, przeprowadziła rozwarstwienie materiałów różnymi metodami, przeanalizowała uzyskane nanomateriały *via* mikroskopia optyczna, SEM/STEM, XRD, BET, XPS, oraz spektrometria Ramana, uczestnicząc jednocześnie w interpretacji wyników z pozostałych badań. Nieco problematyczne (ponieważ niewyjaśnione precyzyjnie) jest nakładanie się roli Doktorantki z rolami innych współautorów publikacji. Przykładowo, dr Matilde Eredia jako własny wkład wskazuje zadania identyczne z zadaniami Doktorantki (publikacja *JPLC* – ‘exfoliation of graphite’, publikacja *FlatChem* – ‘exfoliation of MoS_2 ’); podobnie dr Stefano Del Buffa (*Nanoscale* – ‘exfoliation of vermiculite using shear forces’), i dr Daniel Iglesias (*Chem. Comm.* – ‘production of chemically exfoliated MoS_2 ’). Oprócz prośby o doprecyzowanie wkładu Doktorantki w w/w prace w trakcie publicznej obrony w powyższych kwestiach, pozwolę sobie tutaj na kolejną uwagę. Według mojej opinii, skoro na kanwie publikacji powstaje dysertacja, warto także uściślić, które ich fragmenty zostały napisane przez Doktorantkę.

Idealnie byłoby, gdyby mgr Janica w ramach rozprawy doktorskiej wykazała także pracę przeglądową. Być może nie powstała ona z uwagi na dość szeroko ujęte „zagadnienia doktorskie”. Z drugiej jednak strony, skoro Doktorantka kieruje obecnie projektem *Preludium* NCN (co oczywiście pozytywnie świadczy o niej jako o przyszłym liderze niezależnie od dalszych wyborów życiowych), to namawiałbym Ją do przygotowania właśnie pracy typu *review*, tj. przeglądu wybranej przez siebie tematyki w szerszym ujęciu.

Uwagi ogólne

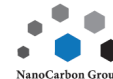
Tytuł: dla celów przeszukiwań przez czytelników warto byłoby dwa dodatkowe, chociaż przecież wciąż główne nanomateriały (MoS_2 i wermikulit) przedstawić *explicite*. Poza tym rozwarstwiać można coś, co ma >1 warstwę..., a więc materiały objętościowe (*ang.* bulk materials). Czyli *de facto* grafit i odpowiednie substancje/minerały, ale nie sam grafen etc., bo przecież badane zjawiska dotyczyły warstw stanowiących materiały makroskopowo zdefiniowane.

Literatura: uwaga, być może osobista, ale przy 133 pozycjach literaturowych cytowanych w przewodniku (*nota bene* najświeższe i dobrze powiązane z tematyką) warto umieścić prócz autorów, tytułu czasopisma, roku, woluminu i stron, także tytuły artykułów – znacznie ułatwiłoby to poruszanie się w „gąszczu danych”.

Pod względem *stylu i precyzji wypowiedzi, a także edycji tekstu i szaty graficznej* pracę oceniam dobrze, miejscami bardzo dobrze – w większości świetnie opracowane rysunki (np. Fig. 10), w zdecydowanej większości doskonałej jakości mikrografie SEM i TEM (ale to chyba mniejsza zasługa Doktorantki).

W dysertacji można (właściwie w każdej można...) znaleźć drobne *błędy językowe, edytorskie i rzeczowe* które wymieniam poniżej z recenzenckiego obowiązku:

- 1) W *List of acronyms and abbreviations* znajduje się niepotrzebnie MoS_2 (to przecież wzór chemiczny), zbędne rozróżnienie ce- MoS_2 i EE MoS_2 , niepoprawnie SEALPE jako Etching-assistant ..., brakujący akronim DI, SFALPE, etc.
- 2) ‘threatening the samples with microwaves’ – jakiego szantażu użyto?
- 3) błędy literowe i nieprawidłowe użycie form gramatycznych, nieliczne błędy stylowe: ‘continues films’, ‘corelated’, ‘do otrzymanie’, ‘approach possess’ (i w wielu innych miejscach liczba pojedyncza w miejsce mnogiej i *vice versa*), ‘nano-layers structure’, ‘distinguish method’, ‘cannot be extend to other’, ‘this techniques’, ‘are creates’, ‘first preliminary’, ‘are broaden’ (kilka razy), single-, bi- (zamiast double- lub mono-), etc.,
- 4) ‘filtrated’ zamiast poprawnie ‘filtered off’ (str. 37),



5) zapis hybrydyzacji 'sp₂', 'sp₃'.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej mgr Iwony Janicy

Nie mam zasadniczych uwag merytorycznych do ocenianej rozprawy. Mam z kolei kilka pytań, uwag i sugestii, które chciałbym przedyskutować podczas obrony.

1) Na str. 14 Doktorantka pisze, że „transport ładunków w grafenie zależy od defektów strukturalnych, a nie od zawartości tlenu w próbkach”. Jest to chyba zbyt daleko posunięta hipoteza biorąc pod uwagę zakres przebadanych zawartości, a także sposób oznaczenia grup funkcyjnych. Czy „zawartość tlenu” nie może korelować z liczbą jego defektów strukturalnych?

2) Mgr Janica kilkakrotnie w swojej dysertacji powołuje się na aspekty ekonomiczne proponowanych rozwiązań. Należałoby zapytać zatem o ich choćby przybliżoną, ale kompleksową wycenę na tle materiałów alternatywnych i technologii istniejących.

3) Skąd wybór jako elektrolitu do elektrochemicznego rozwarstwiania grafitu wodnego roztworu siarczanu(VI) amonu? I czy w warunkach rozwarstwiania dochodzi rzeczywiście do wydzielania SO₂ (obok O₂) (choć możliwe *via* rozkład kwasu *Caro*)? Czy w produkcie nie pojawia się grupa sulfonowa (często obecna np. w GO komercyjnym)? I czy przedstawione warunki rozwarstwienia zostały zoptymalizowane?

4) Co znajduje się na krawędziach płatków grafenowych otrzymanych metodami elektrochemicznymi i chemicznymi? Czy Autorka przeprowadziła analizę zawartości grup funkcyjnych, np. za pomocą miareczkowania Boehma? Czy została przeprowadzona analiza elementarna/spaleniowa produktów? Jakimi mechanizmami rządzi się spadek zawartości tlenu (dekarboksylacja, inne?) Czy przedłużone traktowanie mikrofalami EEG nie prowadziło do dalszego obniżenia zaw. tlenu lub zwiększenia stopnia krystaliczności grafenu (kwantyfikowalnego jako stosunek I_D/I_G na widmach ramanowskich)?

5) Czy **Fig. 24 b)** to na pewno mikrografia SEM?

- 6) Wydaje się, że wyjaśnienie bardzo interesującej przemiany charakteru półprzewodnika grafenoidowego z typu p na typ n – po potraktowaniu EEG promieniowaniem mikrofalowym – nie może być pełne bez wyjaśnienia samego charakteru stereoelektronowego powierzchniowych grup funkcyjnych i charakteru adsorbatów gazowych, oczywiście po ich uprzednim skwantyfikowaniu alternatywnymi do XPS metodami. Czy zagadnienie to od czasu opublikowania wyników było badane gruntowniej? Być może pojawiły się nowe fakty / hipotezy?
- 7) Jaka jest gęstość pozorna/nasypowa wermikulitu rozwarstwowanego? Czy hipoteza o zastąpieniu kationów magnezu Mg^{2+} przez kationy H^+ w przestrzeniach międzywarstwowych jako odpowiedzialnych za obniżenia przewodnictwa cieplnego znalazła pełne potwierdzenie eksperymentalne?
- 8) Wszystkie oryginalne opracowania zostały opublikowane. Niemniej nie zauważyłem na liście osiągnięć naukowych Autorki zgłoszeń patentowych czy też udzielonych patentów. Dlaczego?

Podsumowanie

Zgodnie z art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595), wraz z późniejszymi zmianami, rozprawa doktorska powinna prezentować „ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej” oraz stanowić „oryginalne rozwiązanie problemu naukowego”. Oceniana rozprawa spełnia te warunki: oprócz oryginalnych rozwiązań, Doktorantka zaprezentowała się jako dojrzały badacz biegle posługując się zarówno technikami „chemii mokrej” jak i szeroką paletą metod analitycznych. Cele badawcze postawione w pracy zostały osiągnięte, wyniki zostały ogłoszone w renomowanych czasopismach z kluczowym autorstwem Doktorantki. Nie umknął mojej uwadze także fakt, iż mgr Janica jest współautorem trzech innych prac w równie prestiżowych czasopismach (w tym w jednej jako 1-szy autor), co niewątpliwie przemawia jako dodatkowy argument potwierdzający Jej talent naukowy.



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
WIECZYSTA DOKONAJESCI



Stwierdzam zatem jednoznacznie, że rozprawa mgr Iwony Janicy przedstawiona mi do oceny spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę do *Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne* Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Iwony Janicy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.