



Poznań, 20 stycznia 2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Grzegorza Kasprzaka
pt.

**„Stabilność i degradacja dwuwymiarowych materiałów anodowych na bazie
modyfikowanego grafenu”**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr. Grzegorza Kasprzaka została zrealizowana w Katedrze Fizyki Politechniki Częstochowskiej. Promotorem recenzowanej rozprawy doktorskiej jest Pan dr hab. inż. Artur Durajski, prof. PCz a promotorem pomocniczym dr inż. Konrad Gruszka.

Praca doktorska Pana mgr. Grzegorza Kasprzaka stanowi spójny tematycznie zbiór 7 publikacji naukowych, indeksowanych na liście Journal Citation Reports (JCR), tzw. „lista filadelfijska”. Trzy artykuły zostały opublikowane w czasopiśmie *Acta Physica Polonica A* (IF – 0.5), dwa artykuły w czasopiśmie *Scientific Reports* (IF - 4,6), natomiast po jednym artykule odpowiednio w czasopismach *Physica B: Condensed Matter* (IF – 2,8) i *Computational Materials Science* (IF – 3,1).

Otrzymana do recenzji rozprawa doktorska poświęcona jest badaniu procesów niszczenia oraz mechanizmów samoregeneracji materiałów 2D. Główne obszary badań koncentrują się na analizie właściwości elektronowych i strukturalnych tych materiałów w potencjalnym zastosowaniu jako elektrody. Opracowanie poprawy wydajności parametrów elektrod, ma istotne znaczenie jak sama ich degradacja, która następuje podczas ładowania i rozładowywania akumulatora. Co z kolei skutkuje zmniejszeniem ich efektywności i żywotności a tym samym zwiększa ich kosztochłonność i wpływa na środowisko naturalne (odpad elektroniczny). Stąd też poszukiwania nowych materiałów eliminujących ww. niedogodności. Poszukiwania nowych materiałów, zwłaszcza w obszarze nanotechnologii są istotnym wyzwaniem naukowym. Rozwijająca się branża motoryzacyjna, elektroniczna, komunikacyjna itp. nakłada na wytwórców coraz większe wymagania odnośnie zasilania układów mobilnych a tym samym wytworzenia akumulatorów o dużej pojemności, odpornych na degradację, z dużym potencjałem wielokrotnego procesu ładowania

i rozładowywania oraz pracy w skrajnych warunkach temperaturowych. Stąd zaproponowany temat jest interesujący z punktu widzenia badaczy, ale również dużych możliwości aplikacyjnych.

Główne narzędzie badawcze, zastosowane przed doktoranta, to wykorzystanie teoretycznych metody obliczeniowych z zastosowaniem metod ab-initio z użyciem funkcjonału gęstości (DFT) oraz dynamiki molekularnej (AIMD). Zastosowane tu techniki obliczeniowe wymagają od naukowca nie tylko spojrzenia na strukturę modelowanego materiału i prawa rządzące fizyką ciała stałego, ale również opanowanie matematyczne skomplikowanych procesów obliczeniowych w zakresie klasycznych oddziaływań jak również mechaniki kwantowej. Obliczenia numeryczne są dziś nieodzownym elementem wspierania prac doświadczalnych a często wręcz drogowskazem do zaproponowania wytworzenia nowych, dotąd nie badanych materiałów i struktur.

Jak wspomniano wyżej przedstawioną do recenzji pracę doktorską stanowi zbiór opublikowanych i recenzowanych już, spójnych publikacji naukowych, co dopuszcza art. 13 ustawy „Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki”, sprawia to, że rola recenzenta sprowadza się zasadniczo do syntetycznej oceny formalnej i merytorycznej badań opisanych w publikacjach stanowiących treść rozprawy doktorskiej.

Ocena formalna

Dorobek doktoranta stanowiący treść rozprawy doktorskiej to 7 publikacji naukowych, opublikowanych w latach 2021-2024. Sumaryczny współczynnik oddziaływania dorobku naukowego doktoranta (*Impact Factor*) stanowiący treść recenzowanej rozprawy to 16,6, natomiast sumaryczna liczba tzw. punktów ministerialnych prac wynosi 660. Oba wymienione powyżej wskaźniki bibliometryczne, w kontekście realizacji pracy doktorskiej w formie zbioru spójnych publikacji, są na dobrym poziomie, jeśli chodzi o osiągnięcie naukowe doktoranta.

Do zbioru artykułów składających się na rozprawę doktorską, Pan mgr Grzegorz Kasprzak, dołączył „komentarz autorski”, który zawiera takie rozdziały jak: wprowadzenie, gromadzenie energii – rodzaje akumulatorów, defekty strukturalne materiałów metody, oraz ostatni rozdział to artykuły stanowiące podstawę do ubiegania się o stopień doktora (każdy z nich poprzedzony streszczeniem artykułu). Na zakończenie przedstawiono podsumowania i wnioski, oświadczenia współautorstwa oraz bibliografię składającą się ze 101 pozycji literaturowych.

Całkowity dorobek doktoranta, wg. bazy Scopus, to 8 publikacji naukowych, 34 cytowania a indeks Hirscha 4. To dobre parametry bibliometryczne na tym etapie kariery naukowej. Niewątpliwie parametry te szybko ulegną wzrostowi, choćby ze względu na opublikowanie stosunkowo nowych prac naukowych będących m.in. częścią tej rozprawy doktorskiej.

Załączone w "komentarzu autorskim" oświadczenia współautorstwa, wskazują na dominujący udział we wszystkich pracach Pana mgr. Grzegorza Kasprzaka. Wszystkie oświadczenia współautorów wskazują na dominujący udział doktoranta w takich badaniach jak: obliczenia numeryczne dotyczące optymalizacji geometrii, wyznaczanie struktur elektronowych, krzywych dyspersji fononów, fononowe oraz czasowo-zależne badanie energii w niezerowej temperaturze, jak również udział w analizie wyników, opracowanie danych i częściowe przygotowywanie manuskryptów. Dodatkowo, doktorant w 6 na 7 publikacjach stanowiących treść rozprawy doktorskiej, jest pierwszym autorem. Natomiast 2 artykuły są monoautorskie, co na tym etapie kariery zawodowej jest dużym wyróżnieniem. Wszystkie te elementy świadczą o odpowiedniej dojrzałości naukowej doktoranta i przygotowaniem do badań naukowych i swobodnym poruszaniu się w wybranej tematyce badawczej, zwłaszcza w przypadku trudnych zagadnień z obszaru metod obliczeniowych i teoretycznej analizy wybranych właściwości fizycznych materiałów dwuwymiarowych.

Ocena merytoryczna

Za cel pracy doktorskiej doktorant postawił sobie wyznaczenie właściwości oraz analizę porównawczą materiałów dwuwymiarowych typu grafenowego, które mogłyby potencjalnie znaleźć zastosowanie do produkcji elektrod do akumulatorów. Główny obszar to koncentracja badań nad modelowaniem stabilności strukturalnej i właściwości elektronicznych wybranych materiałów dwuwymiarowych w kontekście zastosowania ich jako anody w akumulatorach jonowych. W badaniach wykorzystano do modelowania warstwy grafenowe odpowiednio modyfikowane poprzez częściowe zastąpienie atomów węgla, atomami boru i azotu. Głównym celem badań było zatem otrzymanie odpowiedzi ilościowej i jakościowej, jak domieszkowanie substytucyjne warstw grafenowych borem i azotem zmienia właściwości strukturalne a co za tym idzie elektryczne materiału anodowego.

Analiza treści artykułów, będących całością rozprawy doktorskiej, wykazuje zawarcie w nich wszystkich elementów zgodnych z założeniami i celem pracy doktorskiej.

Praca A1 odnosi się do zbadania potencjalnych zastosowań nanowarstwy C_3N jako materiału anodowego w bateriach Li- i Na-jonowych. W pracy tej zastosowano obliczenia numeryczne z wykorzystaniem funkcjonału gęstości (DFT). Praca ta skupia się na wyznaczeniu struktury atomowej, wyznaczeniu struktury pasmowej oraz zbadaniu właściwości elektronicznych materiału po przyłączeniu jonów Li i Na. Obliczenia wykazały, że optymalnym miejscem adsorpcji jonów litu lub sodu na monowarstwie C_3N jest puste miejsce nad środkiem sześciokąta węglowego.

Zaobserwowano przejście ze stanu półprzewodnikowego do metalicznego po dołączeniu jonu litu lub sodu. Wyznaczone wartości pojemności przejawiają potencjał badanej monowarstwy C_3N jako materiału anodowego.

Praca A2 poświęcona była opisowi „efektu pęcznienia” w interkalowanym C_3N . W badaniach pochyłono się nad istotnym problemem związanym z niszczeniem elektrod w procesie ich ładowania i rozładowywania polegającej na np. ekspansji objętości. Interkalacja lub deinterkalacja jonów z obszaru między warstwami powoduje niepożądane efekty przejawiające się zmianą objętości elektrod, a co z kolei doprowadzić może do niszczenia elektrod i ich pęknięcia oraz utratą zdolności elektrodowych. W celu wyjaśnienia tego zjawiska w pracy posłużono się metodami obliczeniowymi z pierwszych zasad w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT). Zaobserwowane wyniki obliczeniowe pokazujące, że interkalacja atomami Li i Na powoduje znaczący wzrost odległości między warstwami, co z kolei prowadzi do degradacji struktury. Wskazuje to, że proces interkalacji w tym materiale ma negatywny wpływ na pracę elektrody i akumulatora.

Pojawia się zatem pytanie czy w ogóle a jeśli tak, jaki poziom interkalacji Li lub Na byłby dopuszczalny w tym materiale i czy istnieją inne czynniki zewnętrzne pozwalające na usunięcie tego efektu w układzie anodowym?

Praca A3 poświęcona była tym razem innym materiałom takim jak borokarbide (B_2C) do potencjalnych zastosowań jako materiał anodowy, tym razem w bateriach magnezowych, jako alternatywy dla baterii litowo-jonowych. W przeprowadzonych w tej pracy badaniach teoretycznych opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT), badano interakcje pomiędzy atomami magnezu a powierzchnią B_2C w oparciu o gęstość stanów elektronowych (DOS), strukturę pasmową i dynamiczną analizę strukturalną (AIMD) oraz wyznaczenie barier dyfuzyjnych magnezu na powierzchni materiału. Ten ostatni parametr jest bardzo istotny z punktu widzenia podniesienia

pojemności i polepszenia działania akumulatora magnezowego. W symulacjach uwzględniono różne stężenia magnezu, mając na celu wykazanie dużej stabilności dynamicznej struktur co zapewniałoby brak dezintegracji w procesach ładowania i rozładowywania akumulatora, co jest jednym z założeń rozprawy doktorskiej w poszukiwaniu takiego materiału. Energia adsorpcji magnezu oraz stężenie magnezu będzie tu miało istotny wpływ na przewodnictwo elektryczne elektrody. Jaka byłaby zdaniem doktoranta, na podstawie przeprowadzonych badań, najlepsza a zarazem największa konfiguracja stechiometryczna układu Mg_nB_2C ?

Kolejna praca, publikacja A4, odnosi się do porównania dwóch anodowych materiałów grafenowych jakimi są układy C_3N i C_3B . W przeprowadzonych badaniach zaproponowano dwuwarstwowe systemy czystego grafenu oraz grafenu modyfikowanego przez substytucję atomów węgla atomami, odpowiednio azotu i boru. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT) oraz metod ab initio dynamiki molekularnej (AIMD). W obu analizowanych przypadkach warstwy były interkalowane atomami litu i sodu. Wyznaczono tym samym zmiany w odległości pomiędzy warstwami interkalowanymi odpowiednimi atomami. W przypadku C_3B obserwujemy nieznaczne zmniejszenie się odległości po interkalacji litem, która wynosi 0,88%, natomiast po interkalacji sodem obserwujemy odmienne zachowanie a mianowicie zwiększenie odległości i to aż o 19%. W przypadku „czystych” warstw grafenowych dla interkalacji litem obserwujemy wzrost odległości o 2,3%, natomiast interkalacja sodem powoduje wzrost aż o 37%. W przypadku analizy warstw C_3N zaobserwowano, że interkalacja rozbija strukturę atomową materiału, osłabia stabilność energetyczną. Na podstawie tych badań można wnioskować, że ten materiał nie nadaje się jako potencjalny materiał anodowy. Uzyskane w tej pracy wyniki badań wnoszą istotne informacje co do wyboru warstw grafenowych ich substytucyjnego podstawiania oraz możliwości interkalacji wybranymi atomami. Daje to szerokie spektrum przewidywań jakie materiały są potencjalnymi materiałami do wykorzystania w budowie elektrod akumulatorowych.

Praca A5 to rozważania nad badaniami, po raz kolejny, efektu pęcznienia tym razem dla materiału dwuwymiarowego BC_7 z założeniem zastosowania tego materiału jako anody w bateriach litowo-sodowo-, magnezowo-jonowych. Do badań wykorzystano obliczenia z pierwszych zasad oparte na teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT). W tym przypadku, dodatkowo poza zbadaniem stabilności dynamicznej wykonano obliczenia struktury fononowej materiału. Obliczenia te potwierdzają założenia dynamicznej stabilności monowarstwowych i dwuwarstwowych struktur

BC₇. Kolejny krok, jak w poprzednich pracach dokonano interkalacji warstw atomami litu, sodu i magnezu. W tym przypadku, dla badanych struktur zaobserwowano efekt pęcznienia w skutek interkalacji między warstwy BC₇ atomów Na i Mg. Silny efekt pęcznienia w przypadku zastosowania jonów sodu zaobserwowano 58% wzrost objętości, natomiast zastosowanie Mg aż 124% wzrostu objętości. Wyniki tych badań jednoznacznie wskazują na nieżyteczność tego materiału jako materiału anodowego dla ww. baterii sodowo- o magnezowo-jonowych. W przypadku interkalacji litem, efekty te nie są aż tak spektakularne a wręcz efekty pęcznienia są znacznie mniejsze, rzędu 19%. Otwiera to pewne możliwości do zastosowań jako anody materiału BC₇ jedynie dla baterii litowo-jonowych. Czy mimo lepszej stabilności struktur dla litu, niż magnezu czy też sodu (19% efekt pęcznienia) stosowanie litu w przypadku warstw BC₇ w stosunku do obecnego stanu wiedzy i stosowanych aplikacji byłby zadowalający i jest uzasadnione rozważanie tego typu struktur w aplikacjach? Co z efektem pęcznienia w podwyższonych temperaturach podczas procesów ładowania i rozładowania?

Kolejna praca, praca A6, to kontynuacja poprzednich badań zawartych w pracy A5, tym razem z wykorzystaniem struktur z azotem, NC₇. Podobnie jak w poprzedniej publikacji doktorant bada zastosowanie tych warstw jako materiału anodowego w akumulatorach litowo-, sodowo-, magnezowo-jonowych. W tym przypadku również zastosowano badania wykorzystując obliczenia z pierwszych zasad. W pracy przedstawiono ocenę stabilności strukturalnej, elektronowej oraz termicznej, układu dwuwarstwowego NC₇ oraz jego wydajności po procesie interkalacji atomami Li, Na i Mg. Podobnie jak w przypadku BC₇ interkalowanie litem wykazuje nieznaczny wzrost objętości układu dwuwarstwowego NC₇, a w układach z sodem i magnezem duży wzrost objętości, co wyklucza stosowanie interkalowania sodem i magnezem do zastosowań jako układy elektrodowe. Uwidacznia to podobieństwa w obu badanych w pracy układach takich jak NC₇ i BC₇.

Ostatnia praca A7, z cyklu publikacji stanowiących rozprawę doktorską, to badania nad systemami dwuwarstwowymi B₃C₅ i N₃C₅ do zastosowań jako materiał anodowy w bateriach litowo-jonowych. Zaprezentowane badania wskazują na właściwości metaliczne z dużą przewodnością po procesie adsorpcji jonów metalu. W obu badanych układach jedynie B₃C₅ wykazuje się stabilnością termiczną, dobrą przewodnością elektryczną zarówno przed, jak i po procesie interkalacji. Czy jednak, jak sugeruje doktorant, materiał ten spełnia oczekiwania wymagania? Wzrost objętości przy pełnej interkalacji litem wynosi nawet 68%. Jaki jest poziom pełnej interkalacji i jak zmienia się proces

„pęcznienia” w funkcji zainterkalowanego litu w przypadku dwuwarstw B_3C_5 ? Istnieje jakiś dopuszczalne stężenie litu powodujące utrzymanie wymaganych parametrów elektrycznych i stabilności układu?

Wyniki zawarte w prezentowanej rozprawie doktorskiej przedstawiają możliwości projektowania nowych dwuwarstwowych struktur grafenowych modyfikowanych substytucyjnie atomami azotu i boru, dodatkowo możliwością interkalowania jonami sodu, litu, czy magnezu. Wszystkie zaprezentowane wyniki dobrze opisują zaproponowane struktury i dość jednoznacznie wskazują ich możliwości aplikacyjnej lub też ich brak do zastosowań jako materiały anodowe w akumulatorach. Zaproponowane badania są dobrze zaplanowane i przemyślane, dobór dwuwarstwowych struktur świadomie dobrany a wykorzystany aparat badawczy odpowiedni dla uzyskania wszelkich informacji będących nadrzędnym celem pracy. Można by pokusić się jeszcze o dalsze badania związane ze zmianą temperatury w badanych układach i utrzymania zadeklarowanych wyników w szerokim zakresie temperatur. Jest to kluczowym elementem w przypadku zastosowania baterii w transporcie samochodowym, gdzie ładowanie i rozładowanie oraz warunki otoczenia (warunki pracy – temperatura) mają kolosalne znaczenie dla sprawności, pojemności i degradacji układów elektrodowych. Myślę, że ta uwaga może być zaczątkiem dyskusji podczas obrony rozprawy doktorskiej, na co bardzo liczę.

Reasumując uważam, że Pan mgr Grzegorz Kasprzak zrealizował postawione sobie cele badawcze i udokumentował je w omawianych powyżej siedmiu pracach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Przedstawione wyniki badań mają charakter poznawczy, są bardzo interesujące w obszarze projektowania nowych materiałów i poszukiwania jak najlepszych rozwiązań dla wykorzystania dwuwymiarowych struktur węglowych do zastosowań jako materiały anodowe, w celu zwiększenia ich żywotności, stabilności i pojemności, czy równoczesnym nikłym procesie degradacji elektrod. Doktorant poradził sobie z założonymi zadaniami, dobrze opisał wyniki badań i wysunął wiele cennych uwag wynikających z ustalonego programu badań. Dowodzi to zgłębieniu tematu badawczego oraz dużej samodzielności doktoranta udokumentowane choćby monoautorskimi publikacjami naukowymi o zasięgu międzynarodowym.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. Grzegorza Kasprzaka *„Stabilność i degradacja dwuwymiarowych materiałów anodowych na bazie modyfikowanego grafenu”* spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i zgodnie z przepisami określonymi w Prawie o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, z 20 lipca 2018, art. 187 (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668 ze zm.) wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Z poważaniem

Mirosław Szybowicz

