



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I KOMPOZYTÓW

Prof. dr hab. inż. Elżbieta PAMUŁA
Prodziekan ds. Nauki WIMiC

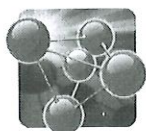
Kraków, 2 listopada 2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marii Pajdy
pt. "Budowa i Właściwości Mechaniczne Nanomateriałów Węglowych
oraz ich Analiza Spektroskopowa"
zrealizowanej pod kierunkiem
Pani Promotor prof. dr hab. Aleksandry Weseluchy-Birczyńskiej

Recenzja została opracowana na podstawie decyzji
Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego
oraz zlecenia Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki chemiczne
Prof. dr. hab. Artura Michalaka
z dnia 6 września 2023

Nanomateriały węglowe charakteryzują się unikatowymi właściwościami fizykochemicznymi, elektrycznymi, mechanicznymi i magnetycznymi, które pozwalają na ich zastosowanie w wielu przyszłościowych dziedzinach, takich jak np. technologie nanokompozytów czy nanomedycyna. Jednakże, aby w pełni móc wykorzystać ich doskonałe właściwości, konieczne jest opisanie ich budowy i scharakteryzowanie parametrów na poziomie nanometrycznym oraz powiązanie ich z metodami otrzymywania. Możliwości prowadzenia takich badań pojawiły się dopiero w ostatnich latach, gdyż dzięki postępowi technologicznemu było możliwe opracowanie nowoczesnych technik badawczych, które generują ogromne ilości danych i pozwalają na poszukiwanie zależności pomiędzy budową molekularną a właściwościami w skali nano- i mikrometrycznej, co jest niezbędne przy projektowaniu materiałów przeznaczonych do zaawansowanych zastosowań.



wimic

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Biomateriałów i Kompozytów
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel. +48 12 617 44 48, fax. +48 12 617 33 71
e-mail: epamula@agh.edu.pl, www.ceramika.agh.edu.pl
Regon: 000001577, NIP: 675 000 19 23

Badania prowadzone przez panią mgr inż. Marię Pajdę w ramach jej pracy doktorskiej, polegające na wykorzystaniu techniki spektroskopii ramanowskiej oraz technik pozwalających na ocenę topografii, twardości i właściwości trybologicznych nanomateriałów węglowych w nano- i mikroskali, doskonale wpisują się w ten trend. Dlatego uważam, że wybór tematyki rozprawy doktorskiej jest jak najbardziej trafny, aktualny i uzasadniony.

Praca doktorska pani mgr inż. Marii Pajdy liczy 138 stron. Na początku pracy zamieszczono *Cel i hipotezę badawczą (Rozdział 1 – 1 strona)*, a następnie *Wstęp (Rozdział 2 – 2 strony)*. Dalej praca zawiera cztery rozdziały: *Rozdział 3. Nanomateriały i przygotowanie próbek*, *Rozdział 4. Spektroskopia ramanowska*, *Rozdział 5. Nanoindentacja*, *Rozdział 6. Tribologia w skali nano i mikro*, *Rozdział 7. Profilometria optyczna interferometryczna z mikroskopią konfokalną*. W każdym z powyższych rozdziałów pojawia się krótki wstęp, w którym autorka odnosi się do danych literaturowych np. klasyfikacji nanomateriałów węglowych i metod otrzymywania próbek będących przedmiotem pracy doktorskiej (*Rozdział 3*) oraz podstaw teoretycznych zastosowanych metod badawczych (*Rozdziały 4, 5, 6 i 7*). Opisuje również metodologię prowadzonych badań oraz prezentuje i omawia uzyskane wyniki. W każdym z tych rozdziałów na końcu jest podrozdział *Wnioski*. Na końcu pracy pojawia się również *Rozdział 8 Wnioski (2 strony)*, w którym autorka podsumowuje wyniki swoich badań. Układ pracy nie jest więc typowy dla rozpraw doktorskich, co jednak w mojej opinii, nie umniejsza walorów naukowych ocenianej rozprawy. Pracę zamyka spis wykresów i tabel, dorobek naukowy doktorantki, a także spis zacytowanej literatury (88 pozycji). Do pracy dołączono streszczenie w języku polskim i angielskim. Praca spełnia więc wymagania ustawowe dla rozpraw doktorskich.

W Rozdziale 3 doktorantka pokrótce opisała sposób otrzymywania nanomateriałów węglowych, które badała w swojej pracy, a były to nanowłókna węglowe, nanokompozyty z polikaprolaktonu modyfikowane nanowłóknami węglowymi, nanorurkami wielościennymi lub grafenem oraz powierzchnia tytanu z naniesionymi wielościennymi nanorurkami węglowymi (niezmodyfikowanymi i zmodyfikowanymi). Opis metod modyfikacji został przedstawiony w sposób skrótowy, dlatego chciałabym poprosić, aby w czasie publicznej obrony doktorantka zechciała opisać na czym polegała funkcjonalizacja nanorurek węglowych i jak wytwarzano zredukowany tlenek grafenu?

W Rozdziale 4 przedstawione zostały podstawy teoretyczne spektroskopii ramanowskiej, reguły wyboru dla przejść oscylacyjnych oraz przypisanie najważniejszych pasm, a następnie opisano sposób prowadzenia badań folii z polikaprolaktonu modyfikowanych nanododatkami węglowymi. Analiza widm wykazała, że dochodzi do oddziaływań nanododatków węglowych z matrycą polimerową, co objawia się obniżeniem stopnia krystaliczności polimeru, szczególnie w przypadku modyfikacji polimeru za pomocą nanowłókien węglowych. Za bardzo ciekawe uważam wykazanie, że nanododatki powodują powstawanie naprężeń w matrycy polimerowej, co stwierdzono na podstawie zmiany położenia pasma w położeniu około 2700 cm^{-1} , tzw. G'. Badania za pomocą mikrospektrometru ramanowskiego wykazały, że obróbka cieplna nanowłókien węglowych w temperaturze 2800 °C prowadzi do wzrostu uporządkowania dalekiego zasięgu, zaś obróbka chemiczna nie wpływa na ich amorficzność. Doktorantka przeprowadziła też badania za pomocą mikrospektroskopii ramanowskiej w trybie konfokalnym warstw nanorurek naniesionych na podłoże tytanowe metodą elektroforetyczną. Tu nasuwa mi się pytanie o grubość warstwy i czy była ona wyznaczana eksperymentalnie za pomocą innych metod badawczych?

W Rozdziale 5 przedstawiono wyniki badań próbek za pomocą nanotwardościomierza. Najpierw zbadano nanowłókna węglowe:

wyjściowe, grafityzowane i modyfikowane a następnie kompozyt z nanoformami węgla o osnowie z polikaprolaktonu. Autorka we wnioskach napisała, że najwyższą twardość wykazuje próbka wyjściowa nanowłókien karbonizowanych w 1000 °C (ESCNF), jednak z Tabeli 8 wynika, że najwyższą twardość wykazuje próbka zmodyfikowana w kwasie azotowym (ESCNFs-f). Czy doktorantka mogłaby to skomentować? Ponadto doktorantka stwierdziła, że w próbce włókien grafityzowanych w 2800 °C można zaobserwować dwie fazy: o wartościach twardości takich jak dla próbki wyjściowej ESCNF i o twardości trzykrotnie mniejszej. Czy doktorantka zastanawiała się z czego mogą wynikać te rozbieżności? Czy doktorantka mogłaby przybliżyć samą metodologię prowadzenia badań, tj. jakie wymiary miał wgłębnik, na jaką głębokość był wciskany i jak to ma się do wielkości włókien i porów pomiędzy nimi oraz do grubości próbki? Czy biorąc powyższe dane pod uwagę, zmierzone parametry dotyczą nanotwardości pojedynczych włókien, a może włókniny w nano-, mikro, makroskali?

Za wartościowe uważam wyniki badań nanokompozytów polikaprolakton–nanododatki, które wykazały, że można kontrolować ich twardość poprzez wprowadzenie modyfikatorów: i tak, badania wykazały, że dodatek do polikaprolaktonu wielościennych nanorurek modyfikowanych w kwasie azotowym poprawia o ok. 50% twardość uzyskanego materiału, zaś wprowadzenie nanowłókien węglowych obniża twardość kompozytu o ok. 50%. Również moduł Younga tej ostatniej próbki uległ około 7-krotnemu obniżeniu w odniesieniu do matrycy polimerowej. Czy doktorantka mogłaby spróbować wyjaśnić jaka jest przyczyna takiego zachowania się jej próbek?

W rozdziale 6 najpierw doktorantka wprowadziła czytelnika w zagadnienia trybologii w skali nano- i mikrometrycznej oraz scharakteryzowała parametry tarcia statycznego i kinetycznego a także przedstawiła jak dokonuje się pomiarów za pomocą nanotribometru. W dalszej części zestawiała uzyskane wyniki z badań trybologicznych nanokompozytów polikaprolakton–nanoforny węgla. Studiując tę część pracy zauważyłam jednak pewną niezgodność

między surowymi wynikami dla PCL/rGO (wykres 28 i wyliczone dane) i PCL ref (wykres 33 i wyliczone dane) a wartościami współczynnika tarcia zestawionymi na Wykresie 34. Bardzo proszę o komentarz w tej sprawie. Jest to szczególnie ważne, gdyż wnioski wyciągnięte przez doktorantkę na str. 66 powinny znaleźć potwierdzenie w uzyskanych danych eksperymentalnych. W dalszej części tego rozdziału przeprowadzono badania nanokompozytów na klasycznym tribometrze korzystając z kulki korundowej o średnicy 6 mm. Badania wykazały, że wszystkie zastosowane nanododatki wpływają na obniżenia współczynnika tarcia kompozytów o osnowie PCL w porównaniu z niemodyfikowaną matrycą PCL. Na str. 76 doktorantka pisze, że najmniejszy współczynnik tarcia obserwuje się dla membran modyfikowanych wielościennymi nanorurkami, jednak zdaniem recenzentki jest to wniosek zbyt daleko idący, z uwagi na duże wartości odchylenia standardowego wszystkich badanych próbek. Czy doktorantka przeprowadziła, a może planuje w przyszłości przeprowadzić analizę statystyczną uzyskanych wyników, aby móc wyciągnąć wiarygodne wnioski?

Rozdział 7 przedstawia obrazy topograficzne próbek przed i po badaniach trybologicznych wykonane za pomocą metody profilometrii optycznej interferometrycznej z trybem konfokalnym. Rozdział ten zajmuje aż 46 stron i zawiera m.in. szereg obrazów próbek w projekcjach 2D i 3D i tylko na niektórych z nich można zauważyć tory wytarcia. Autorka ograniczyła się do opisu co jest widoczne na poszczególnych obrazach, jednak w pracy nie znalazłam głębszej analizy i dyskusji uzyskanych wyników.

W rozdziale 9 na 2 stronach, doktorantka podsumowała uzyskane przez siebie wyniki i stwierdziła, że zarówno spektroskopia ramanowska jak i pozostałe zastosowane techniki są przydatne do badań nanomateriałów węglowych.

Doktorantka redagując swoją rozprawę doktorską nie ustrzegła się pewnych błędów edytorskich, stylistycznych a nawet ortograficznych oraz niefortunnych sformułowań. Kilka z nich przytoczę, aby kandydatka do stopnia doktora nie powieliła ich

w przyszłości w kolejnych swoich pracach. Np. na stronie 29 doktorantka pisze, że „utlenianie prowadzi do [...] pojawienia się charakterystycznego, amorficznego garbu” (to w kontekście analizy widm Ramana, sugerowałabym innym wyrażeniem zastąpić słowo „garb”) i dalej „Grafityzacja pokazuje wygląd różnych faz krystalicznych.” (nie rozumiem co doktorantka miała na myśli pisząc „wygląd”). Na stronie 38 zamiast „tangens kąta” pisze „tangens konta”, na str. 57 zamiast „dotąd” pisze „dotąt” a na str. 12 pisze, że charakter powierzchni materiału jest „śliski” (nie spotkałam się z pojęciem „śliskości” w kontekście prowadzonych przez doktorantkę badań).

Walory naukowe pracy zostałyby podwyższone, gdyby autorka poddała uzyskane wyniki analizie statystycznej, np. opisując wielkość sferolitów w kompozytach o osnowie polikaprolaktonu podano, wartość średnią sferolitów z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku (np. na str. 123 średnica to 152,34 μm ale nie podano odchylenia standardowego czy przedziału ufności, a wiadomo, patrząc na obraz SEM na Zdjęciu 58, że cyfry dziesiętne i setne nie są znaczące w tym przypadku). Podobna uwaga odnosi się do zestawień wyników badań trybologicznych (tam np. wartość twardości przedstawiana jest z dokładnością do trzech miejsc po przecinku, co również jest niewłaściwe, biorąc pod uwagę wartość odchylenia standardowego). Recenzentka zdaje sobie sprawę, że urządzenie może podawać dane w takiej formie, ale na przyszłość sugerowałabym doktorantce poddanie wyników bardziej krytycznej analizie i ich zaprezentowanie w sposób wymagany dla prac naukowych.

Powyższe uwagi nie umniejszają jednak mojej wysokiej oceny merytorycznej recenzowanej pracy. Pozostałe pytania i komentarze są zaproszeniem doktorantki do dyskusji naukowej w czasie publicznej obrony.

Podsumowując chciałabym podkreślić, że praca doktorska mgr inż. Marii Pajdy pt. "Budowa i Właściwości Mechaniczne Nanomateriałów Węglowych oraz ich Analiza Spektroskopowa" spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim w dyscyplinie nauki chemiczne określone w art.13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789) oraz art.179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669).

Wnoszę więc o przyjęcie recenzowanej rozprawy oraz dopuszczenie pani mgr inż. Marii Pajdy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

E. Pajda

