



UNIwersYTET
WARSAWski

Wydział Chemii



Dr hab. Michał Bystrzejewski, prof. ucz.
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski

Warszawa, dnia 26 maja 2024 r.

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Agaty Kaczmarek „Zależność własności nanocząstek węglowych syntezowanych i modyfikowanych metodą ablacji laserowej w cieczy od parametrów procesu”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agaty Kaczmarek stanowi podstawę w procedurze nadania stopnia doktora w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Praca została wykonana pod kierownictwem dr hab. Jacka Hoffmana z Zakładu Mechaniki Doświadczalnej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki w Warszawie. Oryginalne wyniki przedstawione w rozprawie nawiązują i są kontynuacją prac badawczych prowadzonych i intensywnie rozwijanych przez Promotora.

Celem pracy doktorskiej przedstawionej mi do recenzji są wątki związane z syntezą nanocząstek węglowych metodą ablacji laserowej, badaniem ich właściwości optycznych oraz wnikliwa inspekcja ich właściwości fizykochemicznych. Pierwsza część pracy obejmuje syntetyczny opis wiedzy podstawowej na podstawie najnowszych danych literaturowych. Drugi, obszerny fragment rozprawy to szczegółowy opis układu używanego do syntez oraz szczegółowe omówienie uzyskanych wyników bardzo obszernych i systematycznych badań.

Sylwetka Doktorantki

Pani mgr inż. Agata Kaczmarek ukończyła studia inżynierskie związane z nanotechnologią i nanomateriałami na Politechnice Gdańskiej w 2017 r. Następnie na tej samej uczelni obroniła pracę magisterską w 2018 r. Od 2019 rozpoczęła studia doktoranckie w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem dr hab. Jacka Hoffmana. Aktywność naukowa mgr inż. Agaty Kaczmarek obejmuje m.in. współautorstwo pięciu oryginalnych prac naukowych opublikowanych w czasopismach punktowanych, których to profil nawiązuje do szeroko pojętej chemii i inżynierii materiałowej. Należy podkreślić, że p. Kaczmarek była pierwszym lub drugim współautorem wspomnianych opracowań, co wskazuje na jej znaczący wkład w przygotowanie tych publikacji. Analiza

załącznika nr 6 do dokumentacji wyraźnie i jasno wskazuje wkład Doktorantki w przebieg prac eksperymentalnych i powstawanie manuskryptów. Ponadto Kandydatka wygłosiła cztery prezentacje ustne na konferencjach międzynarodowych, a w jednym przypadku prezentowała swoje wyniki badań w formie plakatu. Jej aktywność publikacyjna została dostrzeżona także przez redaktorów periodyków naukowych, gdzie dwukrotnie recenzowała przesłane manuskrypty. Na uwagę zasługuje fakt, że p. Kaczmarek uzyskała nagrodę Dyrektora IPPT PAN za osiągnięcia naukowe w 2021 r.

Układ pracy doktorskiej

Praca doktorska p. mgr inż. Agaty Kaczmarek obejmuje łącznie 107 stron. Jej układ jest typowy, tj. po streszczeniu i wstępie czytelnik przechodzi do części literaturowej. Następnie Autorka przedstawia metody otrzymywania nanocząstek węglowych, opisuje techniki, które stosowała do charakteryzacji otrzymanych przez siebie produktów, a następnie w obszernej części eksperymentalnej szczegółowo przedstawiono proces syntezy i wyniki badań przeprowadzonych przez Doktorantkę. Całość pracy kończy podsumowanie, wraz z bibliografią, wykazem rysunków i tabel. Praca jest napisana poprawną polszczyzną, zdania są formułowane w poprawnym szyku. Na uwagę zasługuje także estetyka edytorska. Recenzent nie dostrzegł się (pomimo staranności podczas lektury) nadmiarowych spacji oraz braku znaków interpunkcyjnych. Spis literaturowy został wykonany w sposób poprawny, uwzględniający nie tylko koordynaty bibliograficzne, ale także tytuły cytowanych prac i odniesień do książek. W przypadku cytowania obszernych woluminów książkowych Autorka mogłaby dodatkowo dodać informacji dotyczącą stron, których cytowanie dotyczy, np. pozycja 93, „Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych”. Nie jest to uwaga krytyczna z mojej strony, a jedynie wskazówka udokładniająca.

Ocena części literaturowej

Część literaturowa, poprzedzona wstępem, to razem ok. 17 stron, w której Doktorantka opisuje nanocząstki węglowe (wraz z ich próbą klasyfikacji), istotę i naturę ablacji laserowej w cieczy, a całość zakończona jest syntetycznym podsumowaniem z najważniejszymi wnioskami. Autorka dysertacji porusza najważniejsze kwestie związane ze strukturą, morfologią, właściwościami optycznymi i metodami syntezy nanocząstek węglowych. Pani mgr inż. Kaczmarek szczegółowo opisuje sam proces ablacji laserowej w cieczy, mechanizmy powstawania nanocząstek metodą ablacji oraz przedstawia

najważniejsze parametry procesu na szeroko pojęte właściwości fizykochemiczne nanocząstek węglowych.

Błędy i nieścisłości we Wstępie i Części literaturowej

Strona 4, streszczenie, „dodawano niewielką ilość odczynnika”, zdanie wymaga użycie dopełnienie, gdyż nie wiadomo o jaki zakres odczynników chodzi;

Strona 8, „węgiel jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków na Ziemi”; zdanie dyskusyjne gdyż najbardziej powszechnym pierwiastkiem jest krzem, a następnie glin;

Strona 16, Autorka wymienia wady metod chemicznych używanych do syntezy nanocząstek węglowych, wskazując na konieczność zapewnienia wysokich temperatur i ciśnień. Czytelnik może mieć niedosyt, ponieważ nie podano choćby rzędu wielkości tych dwóch parametrów procesowych;

Strona 22, Doktorantka używa sformułowania „utlenionych/nieutlenionych form nanocząstek”. Pojęcie utlenione lub nieutlenione jest zazwyczaj używane do cząsteczek dobrze strukturalnie zdefiniowanych pojedynczych cząsteczek chemicznych, w przypadku nanocząstek skłaniałbym się do terminu utlenienia powierzchniowego;

Strona 23, rys. 3.2; Diagram przedstawia raczej sieć wzajemnych połączeń procesu ablacji niż zależności, naturalnie jest to kwestia czystej semantyki i własnej oceny recenzenta;

Ocena Metodyki Badań Eksperymentalnych

Rozdział rozpoczyna się od opisu materiałów wyjściowych oraz tabelarycznego zestawienia parametrów procesowych, które były zmieniane podczas syntez. Następnie Autorka w sposób bardzo skrócony opisuje zastosowane przez nią metody badań produktów z podaniem podstawowej charakterystyki używanych aparatów i urządzeń badawczych. Zastosowane techniki analityczne są typowe dla charakterystyki ciała stałego, i obejmują one szeroki wachlarz, od analizy składu chemicznego, morfologii, właściwości optycznych i na badaniu stopnia dyspersji kończąc. Nie jest to zarzut w kierunku Doktorantki, tylko podkreślenie poprawnego doboru metod badawczych. W tabeli 4.1 podana jest m.in. fluencja impulsu laserowego, wyrażona w jednostkach J/cm^2 . Nie jest wyjaśnione czy fluencja dotyczy średnicy tarczy, zlewki czy samej wiązki laserowej. Recenzent oczywiście domyśla się (z prawdopodobieństwem dążącym do pewności), ale można było dodać jedno zdanie komentarza gwołi klarowności przekazu.

Ocena Wyników Własnych Badań Eksperymentalnych

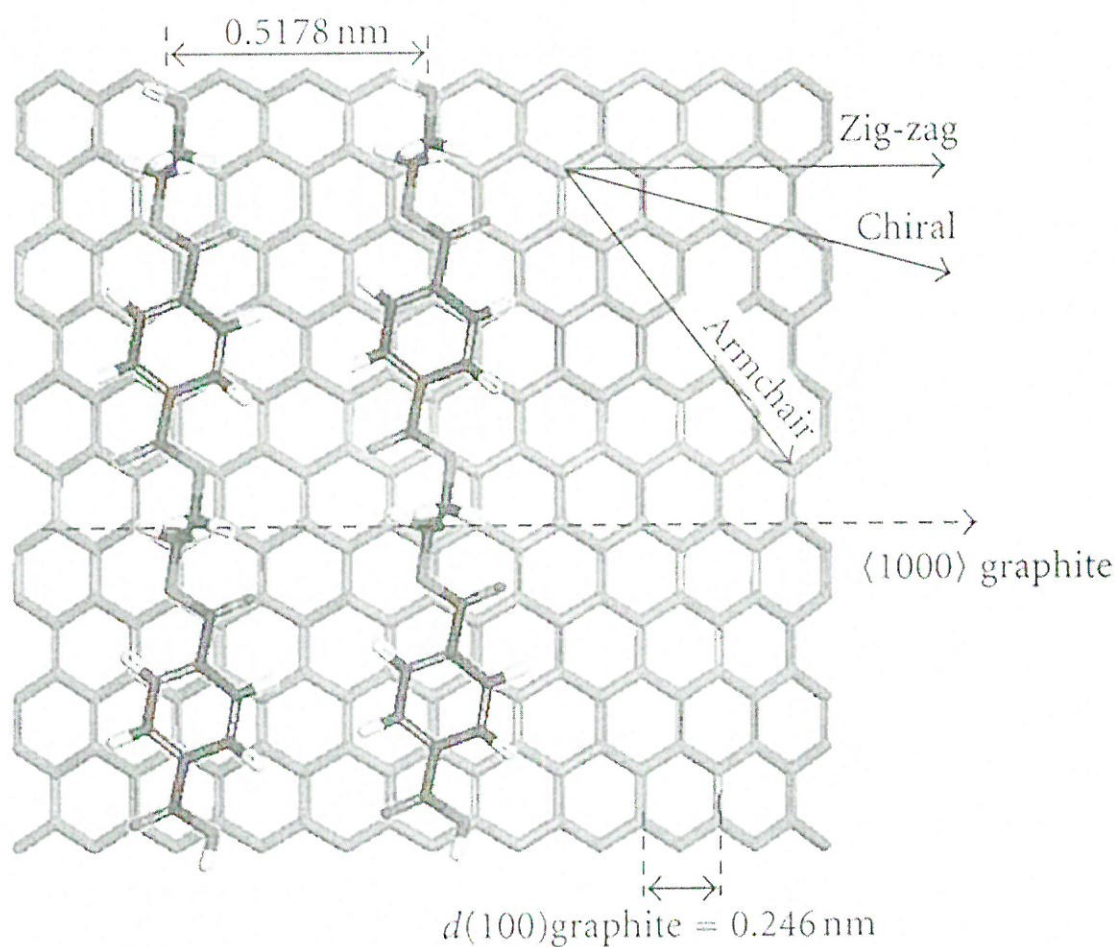
Rozdział poświęcony badaniom własnym zajmuje ok 70% całej pracy doktorskiej. Jest on podzielony na dwa główne podrozdziały. Pierwszy z nich opisuje syntezę nanocząstek w odczynnikach z grupami aminowymi, tj. układem polimerowym (polietylenoimina, PEI) oraz cząsteczkowym (etylenodiamina, EDA,). Drugi podrozdział dotyczy badań nad ablacją tarczy grafitowej w wodzie dejonizowanej oraz w roztworach różnych substancji o zróżnicowanym potencjale kwasowo-zasadowym (od mocznika, poprzez PEI, woda amoniakalna, NaOH, na kwasie azotowym (V) kończąc). Doktorantka bardzo szczegółowo charakteryzuje otrzymane produkty, zwracając szczególną uwagę na ich właściwości optyczne, które ilościowo bada rejestrując zarówno widma absorpcyjne jak i emisyjne. W części przypadków produkty są charakteryzowane pod kątem morfologii (mikroskopia elektronowa transmisyjna), dyspersji rozmiaru cząstek (DLS), charakterystyki chemicznej powierzchni (FTIR) czy składu fazowego (rentgenowska dyfraktometria proszkowa). Na pozytywną uwagę zasługuje fakt, że Autorka zauważa, że oddziaływanie wiązki laserowej z czystym odczynnikiem zawierającym azot, może doprowadzić do jego częściowego rozkładu i skutkiem tego jest otrzymanie konglomeratów zawierających fluorofory, odpowiedzialne za emisję promieniowania. Doktorantka wykazała, że dobór dwóch kluczowych parametrów procesowych, tj. temperatury plazmy oraz ciśnienia w strefie plazmowej są niezbędne do otrzymania nanocząstek o pożądanym właściwościach optycznych. Autorka wskazuje na efekty niepożądane, takie jak kruszenie tarczy grafitowej. Kruszenie prekursora grafitowego jest także znane i zawsze występuje w podobnej metodzie otrzymywania nanomateriałów węglowych, tj. plazmie węglowej generowanej w wyładowaniu elektrofluorowym. Akurat w tym przypadku nie jest to tak problematyczne, bo proces nie odbywa się w cieczy tylko w atmosferze gazowej i wykruszone kawałki elektrody skupione są na dnie reaktora i nie zanieczyszczają produktów, które kondensują na ścianach układu reakcyjnego. W przypadku ablacji laserowej w cieczy, jak Autorka słusznie zauważa, nierzadko należy użyć metod membranowo-dializacyjnych by otrzymać produkt na satysfakcjonującym poziomie czystości.

Błędy i nieścisłości w Wynikach Badań Własnych

Uwaga ogólna, część rysunków, szczególnie te zestawiające widma optyczne jest trudna w interpretacji ze względu na zbyt drobną czcionkę i niewielki rozmiar przedstawionych widm;

Strona 39, Doktorantka analizuje zdjęcia wysokorozdzielcze, na których widać obszary o wysokim stopniu krystaliczności (otoczone jasnymi okręgami). Powołując się m.in. na pracę w Nature

Communications z 2017 (odnośnik nr 80) sugeruje przypisanie ich do płaszczyzn sieciowych (100). Poniżej przedstawiam poglądowy diagram pokazujący m.in. płaszczyzny sieciowe w płaszczyźnie grafitowej. Po pierwsze rozdzielczość zdjęć na rys. 5.5 nie pozwala na określenie odległości międzypłaszczyznowej z taką dużą dokładnością. Po drugie to co Autorka zaobserwowała na zdjęciach to obszar typowy dla obiektów wykazujących się wysoką grafityzacją i to co widać na obrazie mikroskopowym to najprawdopodobniej płaszczyzny sieciowe (002) charakteryzujące się odległością międzypłaszczyznową ok. 0.35 nm.



Strona 48, Autorka przyjęła gęstość grafitu na $2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Gęstość monokrystalicznego grafitu to ok. $2,2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, podczas gdy wysokogatunkowe detale wykonane z grafitu dostępne komercyjnie mają gęstość na poziomie $1,8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$;

Strona 52, Doktorantka wspomina o problemach obrazowania nanocząstek powstałych w obecności mocznika. Powołuje się tutaj na proces krystalizacji mocznika podczas suszenia. Recenzent prosi o wyjaśnienie, czy ilość mocznika po procesie była tak duża, że „maskowała” obecność produktów węglowych i to uniemożliwiało obserwacje mikroskopowe?

Strona 57, Autorka sugeruje, że przesunięcie refleksu z 26° do 22° jest związane ze zwiększeniem rozmiaru krystalitów. Jest to nie prawda. Zmiana dyspersji rozmiaru krystalitów wiąże się z poszerzeniem lub ze zwężeniem refleksu (najczęściej wyrażanym jako szerokość w połowie wysokości profilu refleksu), z minimalnym przesunięciem jego piku. Przesunięcie o którym pisze p. Kaczmarek związane jest ze zmianą odległości międzypłaszczyznowej;

Strona 68, analiza obrazu TEM, rys. 5.21. Autorka pisze, że „widać oprócz sferycznych cząstek o rozmiarach ok. 3-5 nm...”. Według recenzenta jest to nadinterpretacja, ze względu na to, że przedstawione zdjęcie mikroskopowe nie było rejestrowane w trybie wysokiej rozdzielczości, tj. HRTEM;

Strona 71, Autorka wspomina o rozbieżności pomiędzy pomiarami DLS i TEM otrzymanych nanocząstek i tłumaczy to w sposób niejasny powołując się na obecność lub nieobecność warstwy hydratacyjnej. Czy nie wzięto pod uwagę faktu, że w przypadku DLS nanocząstki znajdują się w postaci zawieszonej w cieczy podczas gdy do pomiarów w mikroskopie elektronowym próbki muszą być suche co może doprowadzić do wtórnej aglomeracji? Obecność warstwy hydratacyjnej bardzo silnie zależy od obecności tlenowych lub azotowych powierzchniowych grup funkcyjnych na nanocząstkach węglowych;

Strona 75, Doktorantka zauważa, że zawiesiny otrzymane z dodatkiem HNO_3 wykazywały niską stabilność. Szkoda, że nie rozwinięto tego wątku w oparciu o posiadaną charakterystykę fizykochemiczną;

Strona 87, drobna uwaga semantyczna, Autorka pisze o procesie sorpcji, podczas gdy powinna się odnieść do zjawiska stricte powierzchniowego, czyli adsorpcji. Sorpcja to pojęcie znacznie bardziej ogólne obejmujące zarówno adsorpcję i absorpcję;

Strona 87, Kandydatka wspomina o procesie elektrostatycznego łączenia PEI z cząstkami węglowymi. Następnie pisze, że „nowo utworzone cząsteczki (molekuły)”. Te układy, będące wynikiem połączenia polimeru z nanocząstkami nie mogą być nazywane jako molekuły tudzież cząsteczki;

Podsumowując, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że cel postawiony przez Autorkę pracy został osiągnięty. Miarą tego jest niniejsza rozprawa doktorska oraz opublikowane oryginalne prace naukowe w czasopismach rozpoznawalnych na światowej arenie. Podkreślam, że p. mgr inż. Agata Kaczmarek włożyła ogrom pracy, żeby uzyskać i zrealizować zakładane cele badawcze. Praca przynosi szereg cennych wyników stanowiących podstawę do syntezy, udoskonalania i projektowania nowoczesnych nanomateriałów węglowych o ciekawych właściwościach optycznych, które mogą mieć zastosowanie w wielu dziedzinach naszego życia.

Przedstawiona do oceny praca, pomimo uwag krytycznych i dostrzeżonych niedociągnięć, spełnia wszelkie zarówno zwyczajowe, jak i ustawowe wymagania stawiane tego typu opracowaniom (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, tekst jednolity: Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm). Konkludując informuję Radę Naukową Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk o dopuszczeniu p. mgr inż. Agaty Kaczmarek do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

By strażewski
