

dr hab. Mariusz Dudek, prof. PŁ
Politechnika Łódzka
Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. Stefanowskiego 1/15
90-537 Łódź

Łódź dn. 22.01.2024

tel: (+48) 42 631 30 71
Email: mariusz.dudek@p.lodz.pl

Ocena pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agaty Kaczmarek

pt.: *„Zależność właściwości nanocząstek węglowych syntetyzowanych i modyfikowanych metodą ablacji laserowej w cieczy od parametrów procesu”*

zrealizowanej pod kierunkiem promotora,

dr hab. Jacka Hoffmana

w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych i w dyscyplinie inżynieria materiałowa

Recenzja została opracowana na podstawie uchwały Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN z dnia 1 grudnia 2023 roku.

Praca doktorska Pani mgr inż. Agaty Kaczmarek pt. „Zależność właściwości nanocząstek węglowych syntetyzowanych i modyfikowanych metodą ablacji laserowej w cieczy od parametrów procesu” wpisuje się w prowadzone w ostatnich dekadach badania poświęcone nanostrukturalnym odmianom węgla. Ich wyjątkowe własności optyczne, elektryczne, chemiczne i biologiczne wpływają na mnogość ich potencjalnych zastosowań w obszarach takich jak elektronika, energia odnawialna oraz medycyna. Nanomateriały węglowe w postaci nanocząstek są z powodzeniem stosowane w bioobrazowaniu, jako biosensory czy biomolekuły w celowanym dostarczaniu i dozowaniu leków. Przedstawiona do recenzji rozprawa dotyczy bardzo ważnego zagadnienia, jakim jest poprawa właściwości optycznych nanocząstek węglowych. Aby osiągnąć ten cel, Doktorantka wykonała szereg procesów syntezy nanocząstek węglowych w procesie ablacji laserowej i ich funkcjonalizacji w trakcie procesu syntezy lub po jego zakończeniu. Właściwości wytworzonych nanocząstek charakteryzowała przy pomocy technik badawczych takich jak: spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, dyfrakcja rentgenowska, skaningowy i transmisyjny mikroskop elektronowy, dynamiczne rozpraszanie światła, spektroskopia UV-Vis, spektrofluorymetria i pomiar zeta potencjału. Jako najważniejsze osiągnięcie Doktorantki należy uznać pokazanie, że dodanie niewielkiej ilości odczynnika (takiego jak ciekłej rozgałęzionej polietylenoiminy) do zawiesiny nanocząstek w wodzie prowadzi do zmiany właściwości optycznych tych nanocząstek. Przeprowadzona analiza modeli kinetyki adsorpcji pokazała, że zmiana emisji w czasie jest kontrolowana przez proces dyfuzji, którego siłą napędową jest

przyciąganie elektrostatyczne między przeciwnie naładowanymi cząstkami. Co ważne, zmiana emisji optycznej po dodaniu reagenta do zawiesiny nanocząstek węglowych w wodzie otrzymanych w procesie ablacji laserowej może służyć jako pośrednia miara adsorpcji cząsteczek polimeru do powierzchni nanocząstek węglowych.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agaty Kaczmarek została przygotowana w klasyczny sposób. Praca rozpoczyna się od jej streszczenia w języku polskim i angielskim. Następnie po krótkim wprowadzeniu Doktorantka przedstawia: tezy, cel i zakres pracy. Kolejnymi częściami pracy są: część literaturowa, metodyka badań, wyniki badań własnych wraz z dyskusją. Praca kończy się podsumowaniem oraz sformułowaniem wniosków. Na ostatnich stronach pracy Dyplomantka przedstawiła bibliografię oraz spisy rysunków i tabel.

Oceniając poszczególne części rozprawy, należy podkreślić, że tezy, cel i zakres pracy zostały sformułowane poprawnie (rozdział 2). Część literaturowa pracy (rozdział 3) w zwięzły sposób wprowadza czytelnika w temat pracy. Zwięzłość tej części pracy może być uznana przez niektórych czytelników za jej wadę. W mojej ocenie jest jej zaletą, gdyż Dyplomantka skupiła się na najważniejszych problemach jakie towarzyszą wytwarzaniu nanocząstek węglowych (w szczególności w procesach ablacji laserowej). ***Pokazała, że w literaturze naukowej brakuje jednoznacznego stanowiska dotyczącego mechanizmu powstawania nanocząstek węglowych i wpływu poszczególnych parametrów procesu ablacji na ich własności. Tym samym uzasadniła sformułowane w rozdziale 2 tezy, cel i zakres pracy.***

Pozostając przy części literaturowej pracy mam do niej kilku uwag. Najważniejszą z nich jest fakt, że Doktorantka nie definiuje co to jest fluencja i nie podaje jak jest ona wyznaczana w przypadku pracy z różnymi stanowiskami laserowymi. Zwracam na to uwagę, gdyż parametr ten towarzyszy czytelnikowi przez lekturę całości pracy, a próba wyjaśnienia od czego ona zależy w pracy pojawia się dopiero na 67 stronie (rozdział 5.2.1). Użyłem słowa „próba” gdyż jednostką fluencji jest J/cm^2 , a podany w pracy wzór 5.12 sugeruje inną jednostkę. Szkoda także, że Dyplomantka w kilku przypadkach zamiast opisywania pewnych zależności z doniesień literaturowych nie przedstawiła ich w formie wykresów. Dodanie np. dwóch wykresów do tej części pracy było by dobrym przerywnikiem między lekturą kolejnych akapitów tekstu. Kolejna uwaga jaką mam do tej części pracy, będzie wbrew rozwijanej zasadzie, że powinno się cytować najnowszą literaturę. W wykazie cytowanej literatury brakuje mi odniesień do literatury z przed 2000 roku (znalazłem tylko jedną taką publikację). Np. wiele ważnych publikacji dotyczących materiałów węglowych i ich badaniu przy pomocy spektroskopii Ramana ukazała się przed 2000 rokiem. Zwracam uwagę na tą technikę badawczą używaną w badaniu różnych materiałów węglowych, gdyż zostało ona całkowicie pominięta w części literaturowej jak i w części badawczej rozprawy, a mogła by być ona (wyniki z niej) dobrym potwierdzeniem wyciąganych w pracy cząstkowych wniosków.

W rozdziale 4 poświęconym metodyce, Doktorantka przedstawia użyte materiały do procesu wytwarzania nanocząstek węglowych, parametry syntezy oraz użyte w pracy metody badawcze do charakteryzacji otrzymanych produktów syntezy. Niestety, brakuje mi w tej części pracy przedstawienia i dokładnego opisu stanowiska do syntezy nanocząstek. Poza nazwą i producentem użytego w pracy lasera nie ma przedstawionych parametrów jego pracy (jest tylko informacja, że „laser ten generuje impulsową wiązkę o częstotliwości repetycji 10 Hz i długości impulsu 10 ns”). Nigdzie też nie znalazłem informacji, czy ablacja targetu grafitowego była wykonywana w jednym „punkcie”, czy w wielu punktach na jego (fragmentcie) powierzchni.

Cześć badawcza rozprawy została podzielona na trzy zadania badawcze. Pierwsze zadanie dotyczy zastosowania metody ablacji laserowej do otrzymywania nanocząstek węglowych z użyciem odczynników z grupami aminowymi stosowanymi jako prekursorzy w reakcjach chemicznych syntezy nanocząstek węglowych. W drugim zadaniu Doktorantka skupiła się na uzyskaniu większej kontroli nad mechanizmem ablacji tarczy grafitowej w wodzie, by otrzymać stabilną i jednorodną zawiesinę nanocząstek węglowych w wodzie (w wyniku kondensacji par węgla) o określonych rozmiarach. W trzecim zadaniu zajęła się zmianą własności optycznych nanocząstek węglowych poprzez dodanie niewielkiej ilości odczynnika do zawiesiny nanocząstek w wodzie. Prezentowane wyniki badań są szeroko dyskutowane przez Doktorantkę na tle literatury. Każda z części badawczych kończy się podsumowaniem, które uzasadnia podjęcie kolejnego zadania. Fakt, że pierwsze zadanie jest najbardziej obszerne pod względem zastosowanych metod badawczych, a otrzymane wyniki nie w pełni satysfakcjonujące, świadczą, że realizując kolejne zadania badawcze Doktorantka chciała pokazać, że można w sposób nieprzypadkowy (wpływ wiązki lasera na użyte odczynniki z grupami aminowymi i wynikające z tego problemy we właściwej ocenie własności optycznych wytwarzanych w procesie ablacji struktur nanocząstek) sterować właściwościami optycznymi otrzymywanymi w procesie ablacji laserowej nanocząstek węglowych. ***Tym samym, Doktorantka wykazała się samodzielnością w prowadzeniu badań naukowych oraz w dochodzeniu do ważnych wniosków o charakterze poznawczym.***

Jako czytelnik mam do tej części pracy uwagę, a konkretnie do kolejności prezentacji realizowanych zadań badawczych. W mojej ocenie bardziej naturalne było by przedstawienie na początku zadania badawczego poświęconego otrzymywaniu stabilnej i jednorodnej zawiesiny nanocząstek węglowych w wodzie, a następnie dwóch kolejnych zadań polegających na dodaniu modyfikatorów przed procesem ablacji i po jego zakończeniu.

Tak jak wspomniałem powyżej, prezentowane przez Doktorantkę wyniki badań są dobrze dyskutowane na tle literatury. Niemniej jednak będę krytyczny w kilku aspektach. W rozdziale 5.1.4.1 dyskutując wpływ użytej podczas procesu ablacji długości fali emitowanej przez laser. Za cytowaną publikacją podaje progowe wartości fluencji dla lasera o długości fali 1064 nm i 355 nm, podczas gdy w swoich badaniach używała laserów o długości fali 1064 nm i 532 nm - przytoczone w pracy wzory pozwalały w szybki sposób obliczyć dyskutowaną wielkość dla długości fali 532 nm. Powyżej wspomniałem już o nieścisłości w podanym wzorze na fluencję (rozdział 5.2.1). Wracam do niego gdyż występuje w nim parametr A oznaczający powierzchnię przekroju wiązki laserowej, podczas gdy kilka stron wcześniej (rozdział 5.1.4.1) jako A zostało oznaczone pole rzutu cząstki na płaszczyznę prostopadłą do wiązki laserowej. Widać tutaj małe zaniedbanie, którego można było uniknąć przygotowując na początku, czy też na końcu pracy wykaz stosowanych oznaczeń (podczas jego przygotowywania na pewno tą nieścisłość udało by się znaleźć). Wykaz ten był na pewno pomocny podczas lektury przygotowanej przez Doktorantkę dysertacji. Ostatnim wątkiem jaki chciałbym w tym miejscu poruszyć jest brak w pracy wyników z analiz przy użyciu spektrometru Ramana. Wyniki z niego były by świetnym zobrazowaniem np. zdania ze strony 53 (rozdział 5.1.4.3), że „Pasma pochłaniania przy 290 nm przypisywane jest strukturom grafenowym i grafenopodobnym ...”.

Ostatnią częścią pracy jest rozdział 6 w którym Doktorantka podsumowuje całość pracy i przedstawia wnioski końcowe. Uwagą jaką mogę mieć do niej to to, że Doktorantka nie pokusiła się na koniec o zwięzłe wypunktowanie swoich najważniejszych osiągnięć, pamiętając o tym, aby pojawiły się w ramach tego podsumowania także informacje ilościowe.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest interesującym opracowaniem naukowym poświęconym wytwarzaniu nanocząstek węglowych w procesach ablacji laserowej. ***Jest ona oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego, w którym Doktorantka wykazała się dużą dojrzałością w prowadzeniu badań i wyciąganiu na ich podstawie wniosków. Zaproponowała nową metodę otrzymywania nanocząstek węglowych, która umożliwia kontrolę nad rozmiarem, mikrostrukturą i własnościami optycznymi tych nanocząstek. Metodę polegającą na ablacji wiązki laserowej tarczy grafitowej w wodzie w jej pierwszym etapie, a następnie na dodaniu niewielkiej ilości odczynnika do otrzymanej w procesie ablacji zawiesiny nanocząstek węglowych.*** Pokazała, że zmiana emisji w czasie jest kontrolowana przez proces dyfuzji, którego siłą napędową jest przyciąganie elektrostatyczne między przeciwnie naładowanymi cząstkami. Przedstawione powyżej uwagi nie wpływają na bardzo wysoką ocenę rozprawy jako całości.

Wynikiem prac badawczych Doktorantki, obok przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej, są 3 współautorskie publikacje w czasopismach naukowych poświęcone nanocząstkom węglowym, w których jest pierwszym Autorem. Jej łączny dorobek naukowy to 5 współautorskich publikacji.

W świetle powyższej opinii, stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Agaty Kaczmarek zatytułowana: „Zależność właściwości nanocząstek węglowych syntetyzowanych i modyfikowanych metodą ablacji laserowej w cieczy od parametrów procesu”, ***spełnia wszystkie warunki*** przewidziane ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 187, Dz.U. z 2022 r., poz. 574, z późn. zm.). ***Wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Agaty Kaczmarek do dalszych etapów przewodu doktorskiego w dyscyplinie inżynieria materiałowa oraz publicznej obrony.***

