



Wydział  
Technologii i Inżynierii  
Chemicznej



Zachodniopomorski  
Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

Szczecin 22.01.2024

prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

## **OCENA**

Rozprawy doktorskiej mgr inż. **Agaty KACZMAREK**

**„ZALEŻNOŚĆ WŁASNOŚCI NANOCZĄSTEK WĘGLOWYCH SYNTEZOWANYCH I  
MODYFIKOWANYCH METODĄ ABLACJI LASEROWEJ W CIECZY OD PARAMETRÓW PROCESU”**

wykonanej pod kierunkiem **dr hab. Jacka HOFFMANA**

Recenzję wykonano dla Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN

(pismo z dn. 05.12.2023)

### **Wybór tematyki pracy**

Nanocząstki węglowe ze względu na swoje wyjątkowe własności optyczne, elektryczne, biochemiczne i mechaniczne należą do nanomateriałów interesujących zarówno ze względów badawczych, jak i aplikacyjnych. Przy stosowaniu nanocząstek węglowych istotny jest dobór metody ich otrzymywania, zapewniający odpowiednią wydajność, powtarzalność własności, wielkość i kształt cząstek oraz rozrzut wielkości.

Doktorantka wybrała do otrzymywania nanocząstek węglowych metodę ablacji wiązką laserową tarczy grafitowej zanurzonej w cieczy, kierując się między innymi chęcią wyjaśnienia sprzecznych informacji literaturowych dotyczących wpływu parametrów procesu na własności otrzymywanych tą metodą nanocząstek.

### **Cel i zakres rozprawy**

Głównym celem pracy było zbadanie wpływu warunków procesu ablacji tarczy grafitowej w cieczy na kształt, rozmiar, stabilność, strukturę krystaliczną i własności optyczne otrzymywanych

zawiesin nanocząstek węglowych. Doktorantka postawiła tezę, że możliwy jest taki dobór parametrów procesu ablacji laserowej, żeby otrzymać nanocząstki węglowe o średnicy poniżej 10 nm, a kontrolowanie ich własności jest łatwiejsze przy oddzieleniu etapu syntezy od etapu modyfikacji powierzchniowej w celu uzyskania określonych właściwości optycznych, do czego wystarczy niewielka ilość odczynnika modyfikującego.

Zakres rozprawy obejmował oprócz doboru optymalnych parametrów procesu syntezy nanocząstek węglowych również dobór najlepszego sposobu ich modyfikacji w celu uzyskania określonych właściwości optycznych oraz określenie mechanizmu emisji promieniowania z nanocząstek.

Do scharakteryzowania otrzymywanych materiałów węglowych Doktorantka stosowała szereg adekwatnych metod instrumentalnych, jak dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, skaningowa oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa czy dynamiczne rozpraszanie światła. Doktorantka analizowała również właściwości optyczne (UV-Vis i spektrofлуorymetria) i elektryczne (zeta potencjał) otrzymywanych nanocząstek węglowych.

### **Strona edytorska rozprawy**

Recenzowana rozprawa Pani Agaty Kaczmarek liczy 107 stron, a Autorka odnosi się do 117 pozycji literatury.

Rozprawa napisana jest starannie pod względem edytorskim, przejrzystym, prostym i konkretnym językiem. Na końcu rozprawy Autorka zamieściła spis 33 rysunków oraz 14 tabel.

Praca składa się z trzech części – wprowadzenia (w którym przybliżono tematykę rozprawy, sformułowano tezy i przedstawiono cele pracy), części eksperymentalnej oraz podsumowania wyników uzyskanych w pracy.

Na początku rozprawy Autorka zamieściła streszczenie w języku polskim i angielskim. Jest to bardzo ważny fragment każdej pracy, zwłaszcza, że niektórzy czytelnicy na nim poprzestają, dlatego trzeba się szczególnie starać o precyzję używanych tu sformułowań. I tak na przykład, zamiast „mechanizm emisji nanocząstek” lepiej byłoby napisać „mechanizm emisji światła/promieniowania przez nanocząstki, ponieważ w pierwszym przypadku niezorientowany czytelnik mógłby zakładać, że chodzi o emisję nanocząstek węgla z tarczy grafitowej w trakcie ablacji. Czyli „świecenie nanocząstek”, emisyjność nanocząstek”, ale „emisja promieniowania z nanocząstek (lub przez nanocząstki)”.

Zamiast „po dodaniu odczynnika” dobrze byłoby tu już napisać, jakich odczynników używano i w jakim celu, ponieważ samo słowo „odczynnik” nie niesie za sobą żadnych informacji. Doktorantka stosowała w ramach realizacji pracy dwie grupy odczynników – aminy i mocznik w trakcie syntezy nanocząstek węglowych, a dodatkowo inne odczynniki w trakcie modyfikacji kropek węglowych w celu

poprawy ich własności optycznych, wówczas można je nazwać na przykład „odczynniki aktywującymi” albo „aktywatorami”.

### **Strona merytoryczna rozprawy**

We wprowadzeniu do rozprawy Doktorantka opisuje właściwości nanocząstek węglowych oraz metody ich otrzymywania, skupiając się na ablacji laserowej oraz sprzecznych informacjach literaturowych na ten temat, co stanowiło motywację do podjęcia badań w tym obszarze. W opisie aktualnego stanu wiedzy opracowanego na podstawie analizy literatury przedmiotu Autorka przedstawiła klasyfikację materiałów węglowych i opisała kontrowersje związane z badaniem struktury, toksyczności oraz właściwości optycznych nanocząstek węglowych. We wnioskach z opisu stanu wiedzy Doktorantka stwierdziła między innymi, że własności strukturalne i optyczne nanocząstek węglowych w znacznym stopniu zależą od metody ich wytwarzania, a szczególnie od powstających w trakcie syntezy produktów ubocznych mających istotny wpływ na własności otrzymanych nanostruktur. Z opisu stanu wiedzy wynika też, że istnieje różnorodność poglądów co do mechanizmu powstawania nanocząstek węglowych w procesie ablacji laserowej i wpływu poszczególnych parametrów procesu ablacji na ich własności.

Doktorantka rozpoczęła opis przeprowadzanych syntez nanocząstek węglowych od procesów prowadzonych w obecności etylenodiaminy (EDA), polietylenoiminy (PEI) oraz mocznika. Proces był dwuetapowy, przy czym w pierwszym etapie procesu przeprowadzano ablację tarczy grafitowej, a w drugim (już bez tarczy grafitowej) zawiesinę nanocząstek uzyskanych po ablacji poddano wtórnej obróbce wiązką laserową. Oczyszczanie i frakcjonowanie otrzymanej mieszaniny prowadzono metodą membranową. Dla porównania proces ablacji prowadzono też w wodzie, a według innowacji wprowadzonej przez Doktorantkę – do powstałej zawiesiny nanocząstek węglowych w wodzie dodano mocznika i taką zawiesinę naświetlano wiązką laserową. Doktorantka zaproponowała również obróbkę otrzymanej w wodzie zawiesiny nanocząstek węglowych poprzez odwirowanie większych frakcji, a następnie dodaniu 1 % obj. takich odczynników, jak kwas azotowy(V), woda utleniona, woda amoniakalna, wodorotlenek sodu, alkohol izopropylowy, mocznika i PEI.

W celu wyjaśnienia, jak proces ablacji wpływa na własności optyczne otrzymywanych zawiesin, Autorka przeprowadziła również symulację tego procesu bez użycia tarczy grafitowej i stwierdziła, że własności cieczy (aminy lub roztworu mocznika) ulegają modyfikacji wskutek jej oddziaływania z wiązką laserową oraz że mogą w ten sposób powstawać molekuły świecące.

W rezultacie przeprowadzonych badań Doktorantka zaproponowała nową, dwuetapową metodę otrzymywania nanocząstek węglowych. W pierwszym etapie prowadzono ablację wiązką laserową tarczy grafitowej w wodzie, a następnie w kolejnym etapie do otrzymanej zawiesiny

nanocząstek węglowych dodawano niewielką ilość (1% obj.) odczynnika modyfikującego. Otrzymanej w ten sposób mieszaniny nie poddawano już działaniu wiązki laserowej. Przyjęcie takiej procedury preparatywnej umożliwiło bardziej skuteczne kontrolowanie rozmiaru, struktury i własności optycznych otrzymywanych nanocząstek węglowych.

W rozdziale 5.3.1, gdzie Autorka opisuje wpływ rodzaju zastosowanego odczynnika na własności optyczne powstałej mieszaniny, zabrakło drugiej ze stosowanych amin, EDA, podczas gdy najlepsze wyniki uzyskano dla PEI. Proszę o wyjaśnienie na obronie, dlaczego pominięto EDA.

Doktorantka stwierdziła, że najbardziej korzystne warunki ablacji to jak najniższa temperatura plazmy przy jej jak najwyższym ciśnieniu. Niską temperaturę ablacji uzyskuje się przy niskich wartościach fluencji impulsu laserowego. Po zastosowaniu optymalnej wartości fluencji równej  $4 \text{ J/cm}^2$  dla procesu ablacji tarczy grafitowej w wodzie otrzymano zawiesinę jednorodnych sferycznych nanocząstek węglowych o wielkości 3- 5 nm.

Doktorantka stwierdziła, że zmiana własności optycznych zawiesiny cząstek po dodaniu odczynnika modyfikującego jest spowodowana oddziaływaniem nanocząstek węglowych z grupami funkcyjnymi zastosowanego reagenta. Z przeprowadzonych badań wynika ponadto, że mechanizm emisji światła przez nanocząstki węglowe nie jest związany z rodzajem przyłączonych do nich grup funkcyjnych, ale z agregacją cząstek w obecności odczynnika modyfikującego i związanym z tym wzrostem intensywności emisji światła. O szybkości zmian własności optycznych mieszaniny decyduje proces dyfuzji dodatnio naładowanych cząstek odczynnika modyfikującego do powierzchni ujemnie naładowanych cząstek węglowych. Doktorantka doszła do takich wniosków na podstawie badań układu z polietylenoaminą.

Podkreślić należy, że ramach realizacji pracy doktorskiej Pani Agata Kaczmarek opublikowała pięć artykułów w czasopismach o szerokim obiegu, przy czym w czterech z nich jest pierwszą i/lub autorką korespondencyjną.

Chciałam prosić, żeby w trakcie obrony Doktorantka w oparciu o uzyskane w ramach realizacji pracy wyniki zarysowała możliwe perspektywy kierunków badawczych na przyszłość.

## **Ocena końcowa**

Pani mgr inż. Agata Kaczmarek z powodzeniem i w pełnym zakresie zrealizowała zamierzone cele badawcze, a mianowicie udowodniła tezę, że poprzez dobór odpowiednich parametrów procesu ablacji laserowej można otrzymać tą metodą bardzo małe sferyczne cząstki węgla (3-5 nm).

W trakcie realizacji pracy Doktorantka wykazała dużą samodzielność i inwencję własną, co przyczyniło się do zaproponowania nowatorskich, a jednocześnie prostych rozwiązań.

Podsumowując, ponieważ przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Agatę Kaczmarek w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa, spełnia w mojej opinii ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim, wnioskuję zatem do Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN o jej dopuszczenie do obrony.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę nowatorski charakter i wysoką jakość rozprawy, znaczny współczynnik wpływu publikacji wchodzących w skład rozprawy oraz aktywność naukową Doktorantki, wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN o wyróżnienie tej rozprawy.



Urszula Narkiewicz