

Dr hab. Agata Lisińska-Czekaj, prof. PG
Politechnika Gdańska
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Okrętownictwa
80-283 Gdańsk, ul. Narutowicza 11/12

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Weroniki Bulejak „*Ferroelektryczne kompozyty ceramika-polimer do zastosowań elektronicznych: projektowanie, otrzymywanie i właściwości*”

wykonanej pod kierunkiem Promotorów
Pana Prof. dr hab. inż. Mikołaja Szafrana i Pana Prof. dr hab. Sylwestra Rzoski

opracowana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna
Politechniki Warszawskiej w Warszawie na podstawie pisma z dnia 15.12.2025
Pana Przewodniczącego Prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego

1. Ogólna charakterystyka pracy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Weroniki Bulejak jest wydana w postaci skryptu w formacie B5, zawiera 187 stron i składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, wprowadzenia, części literaturowej, tezy i celu pracy, części doświadczalnej, podsumowania, wniosków, bibliografii oraz wykazu skrótów i symboli.

W skład rozdziału drugiego „Część literaturowa” wchodzi 6 podrozdziałów, w których Autorka przedstawiła przegląd literaturowy dotyczący:

- charakterystyki ceramiki tytanianu barowo-strontowego,
- opisu polimerów wykorzystywanych do zastosowań w elektronice,
- właściwości kompozytów ceramiczno-polimerowych,
- metod formowania materiałów kompozytowych,
- fotopolimeryzacji mas lejnych oraz
- podsumowanie części literaturowej.

W rozdziale 3 Doktorantka sformułowała tezę i cel pracy doktorskiej z uwzględnieniem celu przeprowadzonych badań, potwierdzających słuszność postawionej w pracy doktorskiej tezy.

Materiały wykorzystane do przygotowania kompozytów, będących przedmiotem badań pracy doktorskiej, zastosowana metodyka badań oraz analiza wyników przeprowadzonych eksperymentów zostały zaprezentowane w 3 obszernych podrozdziałach 4-tego rozdziału „Części doświadczalnej”.

Spis literatury zawiera 165 pozycji z uwzględnieniem 1 współautorskiej pracy Autorki rozprawy doktorskiej. W pracy umieszczono rysunki, schematy, wykresy, zdjęcia, wzory i tabele, których numeracja powiązana jest numeracją rozdziałów.

Z formalnego punktu widzenia układ rozprawy doktorskiej jest typowy i odpowiada przyjętym standardom doktorskich prac doświadczalnych z dziedziny nauk inżynierijno-technicznych.

2. Ocena merytoryczna pracy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Weroniki Bulejak dotyczy opracowania i wytworzenia ferroelektrycznych kompozytów ceramiczno-polimerowych przeznaczonych do zastosowań w technologiach mikrofalowych, technologii budowania obwodów elektronicznych na giętkich podłożach oraz nowoczesnych systemach komunikacji bezprzewodowej.

Przedmiotem badań był materiał ceramiczny o składzie $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ (tytanian barowo-strontowy) otrzymany w wyniku stechiometrycznej reakcji chemicznej:



oraz specjalnie zaprojektowane dyspersje polimerowe, które wykorzystano do wytworzenia kompozytów polimerowo-ceramicznych, w których osnowę stanowił polimer, natomiast zbrojenie (wzmocnienie) stanowił proszek $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$.

Tytanian barowo-strontowy (BST) zaliczany jest do grupy ferroelektryków, które zajmują kluczowe znaczenie w elektronice mikrofalowej. Możliwość zastosowania materiałów ferroelektrycznych w technologii mikrofalowej datowana jest od połowy lat 60-tych XX wieku.

Materiały ferroelektryczne charakteryzują się spontaniczną polaryzacją elektryczną w określonym zakresie temperatur, której kierunek można zmieniać przy użyciu zewnętrznego pola elektrycznego. BST wyróżnia się wysoką wartością przenikalności elektrycznej, niskimi stratami dielektrycznymi, stabilnością termiczną oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną, co pozwoliło na jego szerokie wykorzystanie w urządzeniach mikrofalowych, systemach radarowych czy w telekomunikacji satelitarnej, a te cechy uzasadniają w pełni **celowość** prowadzenia badań naukowych w zakresie doskonalenia technologii i charakterystyki ich właściwości.

Ceramika BST posiada pewne ograniczenia w zastosowaniach wysokoczęstotliwościowych, tzn. w zakresie częstotliwości terahercowych i sub-terahercowych charakteryzuje się wysoką względną przenikalnością elektryczną, a uzyskanie wysokiej przestrajalności wymaga zastosowania natężenia pola elektrycznego o dużych wartościach. W praktyce ogranicza to jego użyteczność w miniaturowych przestrajalnych układach mikrofalowych, w których istotne są następujące wymagania: mały tangens kąta strat dielektrycznych w całym zakresie stosowanych napięć, duża wartość przestrajalności elektrycznej, wartość przenikalności elektrycznej nie przekraczająca 500 (wymaganie wynika z konieczności dopasowania impedancji falowej), małe wartości prądu upływu, a w przypadku tzw. elektroniki elastycznej (flexible electronics) także odpowiednia giętkość i rozciągliwość materiału.

Aby sprostać tym ograniczeniom, obecne możliwości technologiczne pozwalają na zaprojektowanie i wytworzenie materiałów w postaci kompozytów o osnowie polimerowej, które charakteryzują się wysoką zdolnością do odkształcania się pod wpływem siły i powrotu do pierwotnego kształtu (sprężystość), odpornością na wibracje, niższą wartością przenikalności elektrycznej, przy zachowaniu zdolności sterowania przenikalnością elektryczną i niskimi stratami dielektrycznymi. Uzyskanie nowych składów kompozytów o takich właściwościach pozwala na zastosowanie ich w telekomunikacji satelitarnej, systemach radarowych, analizie materiałów i kontroli jakości.

Tak nowoczesne materiały kompozytowe uzasadniają **aktualność** tematyki i potwierdzają **celowość** prowadzenia badań naukowych w zakresie doskonalenia technologii kompozytów o osnowie polimerowej i zbrojeniu ceramicznym w celu kształtowania ich właściwości dielektrycznych.

Na podstawie przeglądu literatury oraz badań własnych Autorka trafnie dokonała wyboru tematyki badawczej.

Systematyczne porównania wpływu rodzaju osnowy polimerowej oraz techniki formowania na końcowe właściwości kompozytów o osnowie polimerowej i zbrojeniu BST, są niezwykle istotne ze względu na możliwości praktycznego wykorzystania materiałów.

W rozprawie doktorskiej Doktorantka wykorzystwała zarówno klasyczną metodę formowania jednorodnych folii polimerowo-ceramicznych (tape casting) lecz także jej modyfikacje z użyciem zjawiska fotopolimeryzacji (photo-tape casting) oraz technikę formowania przyrostowego (FDM).

Sformułowana przez Autorkę teza rozprawy doktorskiej - *Budowa chemiczna polimeru wpływa na właściwości kompozytu ceramika-polimer, a odmiana polimorficzna tlenku tytanu oraz temperatura syntezy tytanianu barowo-strontowego w istotny sposób kształtują właściwości otrzymanego materiału*, potwierdzona została wynikami przeprowadzonych badań obejmującymi: analizę termiczną, analizę składu fazowego i struktury krystalicznej, pomiary powierzchni właściwej (BET), badanie potencjału zeta i wielkości cząstek, rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS), mikroskopię (SEM), szerokopasmową spektroskopię dielektryczną oraz pomiary mikrofalowe wytworzonych kompozytów.

Celem pracy rozprawy doktorskiej było zbadanie wpływu (i) struktury krystalicznej i składu chemicznego wytworzonej ceramiki BST, (ii) budowy molekularnej osnowy polimerowej oraz (iii) techniki formowania na właściwości kompozytów dielektrycznych.

Doktorantka wyznaczyła i zrealizowała 4 główne zadania badawcze:

- syntezę proszków BST metodą reakcji w fazie stałej z uwzględnieniem 2 odmian składnika TiO_2 (anatazu i rutylu) i różnej temperatury syntezy; przeprowadzenie badań ceramiki BST;
- opracowanie wodorozcieńczalnych dyspersji polimerowych, różniących się udziałem jednostek akrylanowych i metakrylanowych, obecnością grup aromatycznych lub rozgałęzionych grup alkilowych oraz temperaturą zeszklenia;
- wytworzenie kompozytów o osnowie polimerowej i zbrojeniu ceramicznym z wykorzystaniem 3 technik formowania, a mianowicie: odlewania folii (tape casting), odlewania i fotoutwardzania folii (photo-tape casting), osadzanie topionego materiału FDM (fused deposition modeling).
- określenie podstawowych właściwości kompozytów i analiza uzyskanych wyników przeprowadzonych badań,

których realizacja pozwoliła na wykazanie zależności „technologia-struktura-właściwości” pod kątem wykorzystanie otrzymanych kompozytów o osnowie polimerowej w urządzeniach mikrofalowych, elastycznych układach elektronicznych oraz technologiach addytywnych.

Analizę opracowanych przez Autorkę wyników badań oceniam pozytywnie. Podjęte w rozprawie doktorskiej badania miały charakter podstawowy. W ocenie recenzenta przedstawiona rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy na temat struktury i właściwości kompozytu polimer/ceramika $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ przeznaczonych do zastosowań mikrofalowych.

Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, dowodzi szerokiej wiedzy teoretycznej Autorki w zakresie wytwarzania i charakterystyki nowoczesnych materiałów kompozytowych, warunkujących rozwój dyscypliny Inżynieria chemiczna.

3. Uwagi szczegółowe:

Lektura rozprawy doktorskiej nasuwa mi kilka szczegółowych uwag. Oto niektóre z nich, podzielone na kategorie: uwagi techniczne, dotyczące języka, odnośników literaturowych i uwagi merytoryczne, dotyczące prezentowanych wyników badań.

A. Uwagi techniczne

1. Rozprawa doktorska napisana jest poprawnym językiem naukowym charakteryzującym się bogatym słownictwem i jasnością użytych określeń. Można jednak zauważyć drobne błędy językowe obejmujące terminologię. Doktorantka wprowadza niezręczne określenia, wynikające z błędnego tłumaczenia z języka oryginału, np: „czysty BST...” – str.19; „sterowanie stałą dielektryczną...”- str.20; w podpisie pod rysunkiem Rys.35 (str.98) można przeczytać „Zmiany temperatury w logarytmie przenikalności dielektrycznej...”; w podpisie pod rysunkiem Rys.36 (str.99) – „Zmiany temperatury w pochodnej logarytmu przenikalności dielektrycznej...”; w podpisie pod rysunkiem Rys.37 (str.100) – „Zmiany temperatury urojonej części przenikalności dielektrycznej...oraz zauważalny jest niewielki przesuw...”; w podpisie pod rysunkiem Rys.38 (str.101) – „Zmiany temperatury $\tan \delta$...”; w podpisie pod rysunkiem Rys.42 (str.104) „Zmiany temperatury maksimów...”– podczas, gdy wspomniane wykresy przedstawiają zależności odpowiednich wielkości fizycznych od temperatury.
2. Należy zauważyć, że rysunki Rys.33-46 zaczerpnięte zostały z artykułu współautorstwa Doktorantki, numer [135] w spisie bibliografii, na który nie powołała się w podpisach tychże rysunków. Należało wskazać w podpisach do w/w rysunków tę publikację.
3. Na str.95 można zauważyć, że „Rysunek 33 przedstawia ewolucję temperatury „stałej dielektrycznej” w zakresie obejmującym 250 K,...”. Zdanie powinno brzmieć „...ewolucję temperaturę przenikalności elektrycznej...”.
4. Na str.107 można przeczytać, że „Niniejsza praca pokazuje, że możliwe jest opisanie zmian temperatury przenikalności elektrycznej...”. We wspomnianej pracy [135] chodzi o temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej. Chciałabym tutaj podkreślić, jak ważne jest korzystanie z literatury naukowej w języku ojczystym, gdzie wszystkie pojęcia zostały dobrze zdefiniowane i mają swoje określenia w języku polskim. Tłumaczenia z wykorzystaniem programów komputerowych jeszcze nie są na poziomie, który można bezkrytycznie stosować w publikacji naukowej.
5. Podpisy pod Rys.44 – Rys.46 zawierają odnośnik do Tabeli 1, która powinna zawierać pewne dane próbek $Ba_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$, a Tabela 1 zamieszczona na str.57 pracy doktorskiej nosi tytuł „Zestawienie różnic pomiędzy polimeryzacją rodnikową a kationową”.
6. Wspomniana w podpisie rysunków Tabela 1 znajduje się w artykule współautorstwa Doktorantki umieszczona w spisie bibliograficznym pod numerem [135].
7. Tabela 3 (str.64)- prawdopodobnie powinno być „wzór strukturalny” tak, jak w tabeli 4 i 6.
8. Str.56 i str.57 – Doktorantka powołuje się na literaturę [201-207] i [208-214], której nie ma w wykazie bibliografii. Wykaz bibliografii kończy się na pozycji 165.
9. Do pozycji literaturowej [88] zamieszczono błędny identyfikator DOI, prowadzący do artykułu, który tematycznie („Oxy-fuel combustion of coal and biomass blends”) nie jest związany z pracą doktorską.

B. Uwagi merytoryczne

1. Z opisu preparatyki wynika, że Doktorantka uzyskała próbki o zadanym składzie chemicznym. Czym spowodowany był wybór składu ceramiki $B_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$?
2. Na str.69 napisano - „W niniejszym rozdziale przedstawiono procedurę badawczą zastosowaną podczas prowadzenia prac doświadczalnych, w ramach której wyróżnić można następujące etapy: ...syntezę proszków tytanianu barowo-strontowego o **różnych stechiometriach**...” . Co to znaczy różnych stechiometriach? Jakie inne składy BST były badane, poza składem $B_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$?
3. Czy przeprowadzany był proces spiekania ceramiki $B_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$? Autorka używa pojęcia „synteza” (str.70 i 86). Na str.70 można przeczytać „...proszki przenoszono następnie do tygli i poddawano procesowi syntezy wysokotemperaturowej w trzech temperaturach: 1190, 1260 i 1340°C przez 2 godziny”, dalej na str.72 znajduje się informacja, że „W celu zmierzenia właściwości dielektrycznych proszków, próbki sprasowano za pomocą prasy hydraulicznej pod ciśnieniem...”, w związku z czym nasuwa się pytanie: czy wytworzono ceramikę $B_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$ (czy proszki wyjściowe były poddane zagęszczaniu mechanicznemu i spiekane)?
4. Na jakiej podstawie wybrano temperatury syntezy: $T=1190^\circ C$, $T=1260^\circ C$, $T=1340^\circ C$ i czasu syntezy $t=2h$ dla mieszaniny proszków?
5. Dlaczego w pracy nie przedstawiono wyników DTA mieszanin reakcyjnych, a ograniczono się tylko TG? Jak można wyjaśnić 3-etapowy ubytek masy mieszaniny zawierającej rutyl (Rys.24)?
6. Na Rys.25 przedstawiono dyfraktogramy zsyntezowanych proszków. W tekście pracy na str.71/85 Autorka wskazuje, że badania metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) wykonano na 2 urządzeniach: Rigaku MiniFlex II oraz Bruker D8 Advance, o różnych standardowych wartościach długości promieniowania $Cu-K\alpha 1$ ($\lambda = 0,15406$ nm oraz $\lambda = 0,15418$ nm). W jakim celu wykonano pomiary na 2 urządzeniach? Na którym urządzeniu wykonano pomiary przedstawione na Rys.25? Czy różnice w długości promieniowania znajdują odzwierciedlenie na wykresie na Rys.25?
7. Doktorantka podała na str.71 dane kartoteki wzorców rentgenowskich (ICDD). Niestety, nie zamieściła numerów kart diagramów wzorcowych bazy ICDD, wykorzystanych do identyfikacji struktury regularnej i tetragonalnej $B_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$. Na podstawie tych wzorców oraz danych pomiarowych dokonano stosownych obliczeń i wyniki przedstawiono w Tabeli 8 str.85 „Skład fazowy, parametry sieci oraz rozmiar krystalitów wyznaczone metodą XRD”. W jaki sposób obecność jednocześnie struktury regularnej i tetragonalnej BST przejawia się na wykresie Rys.25? Jakich wzorców użyto do identyfikacji faz? Dlaczego rozmiar krystalitów liczono tylko dla 1 linii dyfrakcyjnej (110), skoro na dyfraktogramach jest ich 10?
8. Na str.72/92 Autorka pisze, że mikrostruktura otrzymanych próbek została określona na podstawie obserwacji mikroskopowych, które wykonano przy użyciu skaningowych mikroskopów elektronowych: Zeiss Ultra Plus, Hitachi SU8000 oraz ThermoFisher Helios 5 PFIB. W jakim celu zastosowano 3 urządzenia? Dlaczego nie przeprowadzono badań EDS skoro zwykle wykonywane są razem z SEM?
9. W jaki sposób zostały przygotowane próbki do badań dielektrycznych?
10. Dlaczego podpis pod Rys.32 to „Pomiary przenikalności dielektrycznej proszków w funkcji temperatury”? Natomiast w opisie jest informacja o próbkach spiekanych w odmiennych temperaturach.
11. Wyniki badań właściwości dielektrycznych przedstawione na Rys.32-46 dotyczą ceramiki

$B_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$ i w większości są to zależności od temperatury (Rys.39, Rys.43 to zależności od częstotliwości pomiarowej). Natomiast wyniki zaprezentowane na Rys.65-68 dotyczą materiałów kompozytowych i przedstawione są w postaci zależności spektroskopowych składowych przenikalności elektrycznej. Dlaczego nie ma porównania odpowiedzi dielektrycznej ceramiki i kompozytów w zakresie częstotliwości w zakresie od 1Hz do 1MHz.

12. Na Rys.70-72, str.141 przedstawiono „*Analizę rekonfiguracji folii kompozytowej...w zależności od przyłożonego napięcia*”. Na czym polega rekonfiguracji folii kompozytowej?

Powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny. Autorka w rozprawie doktorskiej udowodniła, że:

- dobrze orientuje się w problematyce dotyczącej technologii i metodach badań właściwości ferroelektrycznych kompozytów polimerowo-ceramicznych;
- umiejętnie sformułowała tezę i cel pracy;
- uzyskane wyniki opracowała w sposób czytelny i wykazała, że wytworzone materiały mają duże znaczenie aplikacyjne nie tylko w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna.

W ocenie recenzenta przedstawiona rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy na temat technologii kompozytów o osnowie polimerowej i wypełnieniu ceramicznym, zwłaszcza z wykorzystaniem ceramiki ferroelektrycznej typu BST i badań właściwości dielektrycznych w szerokim zakresie częstotliwości.

Dyskusja wyników, jaką Autorka przeprowadziła świadczy o jej umiejętnościach rozwiązywania trudnych problemów naukowych. Stwierdzam, że założone cele pracy zostały zrealizowane, stwierdzenia i wnioski zostały sformułowane prawidłowo i w pełni wynikają z uzyskanych wyników badań własnych.

Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i technologicznego. Dowodzi szerokiej wiedzy Autorki w zakresie metodyki pomiaru i charakterystyki nowoczesnych materiałów ceramicznych i kompozytowych na osnowie polimerowej, warunkujących rozwój dyscypliny Inżynieria Chemiczna. Potwierdza także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę.

4. Wniosek końcowy

Podsumowując recenzję pracy doktorskiej Pani mgr inż. Weroniki BULEJAK pod tytułem „*Ferroelektryczne kompozyty ceramika-polimer do zastosowań elektronicznych: projektowanie, otrzymywanie i właściwości*” wykonanej pod kierownictwem Promotorów: Pana Prof. dr hab. inż. Mikołaja Szafrana i Pana Prof. dr hab. Sylwestra Rzoski, pozytywnie oceniam całokształt dokonań Doktorantki oraz **stwierdzam, że rozprawa doktorska odpowiada warunkom określonym w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. i kieruję wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej w Warszawie o dopuszczenie Pani mgr inż. Weroniki BULEJAK do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

