

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Sopicka-Lizer
Politechnika Śląska, em.
ul. Krasińskiego 11/8
40-019 Katowice

Katowice, 12.01.2026

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Weroniki Bulejak

**„Ferroelektryczne kompozyty ceramika-polimer do zastosowań
elektronicznych: projektowanie, otrzymywanie i własności”**

przygotowanej pod kierunkiem promotora prof. dr hab. Inż. Mikołaja
Szafrana i prof. dr hab. Sylwestra Rzoska.

1. Podstawa prawna opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej w Warszawie. Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- a) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna
- b) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora;
- c) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Praca powstała w wyniku realizacji projektu nr 2018/30/Q/ST8/00205 z konkursu SHENG I finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Jest wydana przez Politechnikę Warszawską w 2025 r. Ma typową strukturę i zawiera wszystkie wymagane części. Rozpoczyna ją streszczenie w j. polskim i angielskim, po którym następuje 7 głównych rozdziałów, a kończy wykaz skrótów i symboli, w sumie 187 stron. Część literaturową (rozdział 2) poprzedza wprowadzenie a kończy sformułowanie tezy i celu pracy (rozdział 3). Część doświadczalną przedstawiono w rozdziale 4, który obejmuje opis stosowanych materiałów, metodykę badań i

wreszcie otrzymane wyniki wraz z ich dyskusją. Przedmiotem badań było otrzymanie ferromagnetycznego kompozytu o osnowie polimerowej wraz z oceną jego właściwości, przy czym proces technologiczny był niezwykle rozbudowany. Obejmował przygotowanie obu składników kompozytu od podstawowych surowców w kilku wariantach technologicznych każdego etapu z bardzo szczegółową charakterystyką półproduktów i wyborem, często kompromisowym, dalszej technologii. W rozdziale 5 znajduje się podsumowanie zakończone wnioskami w rozdziale 6. Pracę kończy bibliografia (rozdział 7) obejmująca 165 pozycji. Pracę sprawdzono również pod kątem wykorzystania sztucznej inteligencji (AI) do redakcji tekstu doktoratu. Korzystano z programu PANGRAM v.3.0. Analizowano 3 fragmenty tekstu o zawartości 200-400 słów z zakresu rozdziału 2 i 4. Stwierdzono wysoki udział opracowania maszynowego (AI) w rozdziale 2 i niski lub mało prawdopodobny udział AI w rozdziale 4.

3. Ocena merytoryczna

Część literaturowa pracy poświęcona jest opisowi materiału, który jest przedmiotem badań, to jest składnikom kompozytu tytanianu barowo-strontowego $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) w osnowie polimerowej oraz technologii otrzymywania takich kompozytów w formie cienkich folii lub materiałów objętościowych. Są to materiały stosowane w elektronice mikrofalowej i telekomunikacji bezprzewodowej, gdzie wzrastają wymagania w zakresie miniaturyzacji, przepustowości kanałów komunikacyjnych i pracy przy coraz wyższych zakresach częstotliwości. Aktualność i potrzeba badań w tym obszarze nie budzi wątpliwości.

Bibliografia opiera się głównie na źródłach międzynarodowych publikowanych w czasopiśmie ze znaczącym indeksem wpływu i posiadających identyfikator DOI. Uwzględnione są prace autorów w języku polskim, również takie, które nie posiadają identyfikatora cyfrowego, ale znane są recenzentowi. Zaledwie kilka pozycji (przykładowo 122 lub 141) nie ma indeksu cyfrowego, być może są to materiały konferencyjne dostępne w ograniczonym zakresie, ale ich liczba jest znikomo mała i nie wpływa na ocenę poziomu bibliografii.

Autorka dokonała krytycznego wyboru technologii i właściwości materiałów, co pozwoliło jej na syntetyczny opis problemów, które zamierzała rozwiązać. W podsumowaniu stwierdziła, że obecne rozwiązania w zakresie kompozytów BST w osnowie polimerowej nie odpowiadają wymaganiom nowoczesnych technologii wysokoczęstotliwościowych. Postawiona została teza, że właściwości kompozytu ceramika-polimer zależą w dużej mierze od budowy chemicznej polimeru oraz odmiany polimorficznej TiO_2 i temperatury syntezy tytanianu barowo-strontowego. Celem pracy stała się więc synteza wybranych polimerów i proszku BST, a następnie opracowanie technologii otrzymywania kompozytów o założonych właściwościach przydatnych w zastosowaniach

wysokoczęstotliwościowych. Ta część pracy została napisana syntetycznie, logicznie i ładnym językiem polskim. Pozytywnie oceniam zastosowanie narzędzia AI do przedstawionego opracowania.

Istotną cechą części badawczej jest zastosowana metodologia badań opisana w rozdziale 4.2. Autorka rozpoczyna od równoległych badań nad każdym ze składników planowanego kompozytu. Dla komponentu ceramicznego określa skład roztworu stałego BST, wybiera i uzasadnia metodę reakcji w fazie stałej wyznaczając parametry syntezy z wyników analizy termogravimetrycznej, bada wpływ formy krystalicznej TiO_2 (rutyl i anataz) i temperatury syntezy na właściwości uzyskanego produktu: skład fazowy i średnią wielkość krystalitów (XRD), gęstość i powierzchnię właściwą BET, rozkład wielkości cząstek (DLS), potencjał zeta, strukturę elektronową (XPS) i obserwacje mikroskopowe. Końcowym efektem tego etapu jest ocena właściwości dielektrycznych proszku BST, którą wykonano na wypraskach 3 proszków dokonując pomiarów przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Analiza wyników badań (rozdział 4.3) pozwoliła Autorce wytypować proszek BST otrzymany z rutylu w temperaturze $1340\text{ }^\circ\text{C}$ do dalszych badań ze względu na najwyższą wartość przenikalności dielektrycznej. Na uwagę zasługuje uzupełniająca analiza ilościowa w odniesieniu do dostępnych relacji skalujących oraz ocena ich użyteczności w badanym układzie.

Do przygotowania drugiego składnika kompozytu, czyli osnowy polimerowej konieczne było zróżnicowanie właściwości osnowy pod kątem planowanej metody formowania, to jest odlewania cienkiej folii, fotopolimeryzacji cienkiej folii oraz formowania filamentu do druku 3D. Autorka wybrała szereg monomerów o zróżnicowanej budowie chemicznej, polimerów termoplastycznych oraz koniecznych dodatków, które pozwalały na kontrolę właściwości końcowych materiałów, w tym szybkości i rodzaju sieciowania, elastyczności i wytrzymałości mechanicznej. Właściwości otrzymanych dyspersji badano metodami spektroskopowymi ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz FTIR, które potwierdziły założony skład polimerowy. Zastosowano różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), chromatografię żelową (GPC) i badania potencjału zeta do wyznaczenia charakterystycznych temperatur, wielkości cząstek i właściwości reologicznych koniecznych do przygotowania zawiesin kompozytowych z udziałem wybranego proszku BST. Wyniki badań reologicznych potwierdziły znaczący wpływ struktury chemicznej spoiwa na przydatność danej dyspersji do formowania metodą odlewania cienkiej folii z zawiesiny BST+DS15 oraz BST+CEA do fotopolimeryzacji.

W kolejnym etapie Autorka zbadała właściwości dielektryczne folii kompozytowych otrzymanych metodą odlewania lub fotopolimeryzacji na specjalnym stanowisku opracowanym w Politechnice Warszawskiej, Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych. Otrzymane wyniki porównała z danymi

literaturowymi, a także otrzymane dwoma różnymi technikami polimeryzacji, co pozwoliło na dowiedzenie prawdziwości pierwszej tezy pracy.

Ostatnim etapem pracy eksperymentalnej było przygotowanie termoplastycznej masy kompozytowej do wykonania filamentu celem wykorzystania go w procesie przyrostowego formowania elementu kompozytowego. Parametry druku Autorka ustaliła w oparciu o metodologię Taguchiego. Uzyskany filament z masy kompozytowej o osnowie PVDF-ABS i długości 10 m oraz średnicy 1,75 mm posłużył do wydrukowania próbek o dwóch różnych geometriach w postaci bloczków o skomplikowanym kształcie i próbek do badań wytrzymałości mechanicznej. Autorka wykazała, że właściwości dielektryczne elementów formowanych techniką FDM są zdecydowanie korzystniejsze w porównaniu do próbek otrzymanych metodami odlewania folii.

Stwierdzam, że mgr inż. Weronika Bulejak przeprowadziła badania w systematyczny sposób, a wnioski wyciągnięte z analizy wyników danego etapu badań konsekwentnie stosowała w późniejszych stadiach. Wybrana metodologia oraz metody badawcze były odpowiednie i są odbiciem Jej wiedzy teoretycznej. To wszystko umożliwiło realizację celu pracy, a postawione tezy zostały udowodnione, przy czym Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Praktycznym rezultatem pracy jest otrzymanie stabilnego kompozytowego filamentu, który otwiera drogę do wytwarzania elementów dielektrycznych o skomplikowanej geometrii techniką przyrostową. Szczególnym osiągnięciem badawczym jest wytworzenie elementu dielektrycznego o geometrii 3D i właściwościach dielektrycznych wcześniej nie publikowanych. Do nowatorskich oryginalnych osiągnięć należy również zaliczyć wykazanie możliwości projektowania i wytwarzania kompozytów o zadanych z góry właściwościach poprzez sprzężenie efektów morfologii proszku ceramicznego i charakteru fazy polimerowej dla wybranej techniki formowania.

4. Uwagi krytyczne/dyskusyjne

Zamieszczone poniżej uwagi mają różną wagę, wynikają zarówno z mojej dociekliwości badawczej jak i mają charakter edytorski

- a) Nie jest dla mnie jasne, dlaczego do badań nad syntezą tytanianu barowostrontowego wybrano krystaliczne formy TiO_2 , podczas gdy proces syntezy BST w fazie stałej jest dość szeroko opisany w literaturze i zazwyczaj stosuje się odczynniki chemiczne, w tym również TiO_2
- b) Na stronie 39 po pozycji literaturowej 65 nagle pojawiło się odwołanie do pozycji 109-116, po czym na następnej stronie wraca poprzednia kolejność przywołanych pozycji 66 itd.
- c) Rzeczą dyskusyjną jest druga część tezy (str. 61) że czynniki technologiczne syntezy BST (rodzaj źródła TiO_2 i temperatura syntezy BST) decydują o

właściwościach produktu końcowego jakim jest kompozyt. W ujęciu inżynierii materiałowej to właściwości proszku BST (morfologia cząstek, właściwości powierzchniowe, obecność wakansów tlenowych) będą miały znaczący wpływ na właściwości kompozytu. O tych właśnie czynnikach wspomina zresztą Doktorantka w podsumowaniu, str.161 oraz we wniosku nr1. Dlaczego zatem nie można było poprawić tezy?

- d) Nazewnictwo produktów pośrednich: dyspersja i zawiesina, np. str. 76. Te pojęcia występują zamiennie. Bardziej czytelne byłoby zastosowanie takiego nazewnictwa tych półproduktów, które wyróżni zawiesiny zawierające składnik ceramiczny.
- e) Nie znalazłam informacji jaki był udział objętościowy proszku BST w zawiesinach przygotowanych do formowania różnymi metodami. Czy nie był to również dodatkowy czynnik określający właściwości dielektryczne kompozytu?
- f) Str.94 i inne: w inżynierii materiałowej nie używamy słowa *spiekanie* w odniesieniu do materiałów, które były wygrzewane/ kalcynowane/poddane obróbce termicznej/ekspozycji itp. Spiekanie to bardziej proces wysokotemperaturowy, który intencjonalnie prowadzi do zagęszczenia proszku
- g) Rys.45 i 46 odwołują się do danych w Tabeli 1, której nie umiałam zidentyfikować
- h) Trudno mi zgodzić się ze stwierdzeniem, że metody formowania kompozytu kształtują właściwości dielektryczne kompozytu (str.137). Przy porównywaniu metody fotopolimeryzacji vs odlewanie folii mamy do czynienia z innym monomerem oraz innym mechanizmem polimeryzacji, czyli inną osnową kompozytu. Ponownie mamy do czynienia z sytuacją, że to właściwości osnowy a nie czynnik technologiczny wpływa na końcowe właściwości kompozytu.

5. Wniosek końcowy

W podsumowaniu należy stwierdzić, że praca doktorska mgr inż. Weroniki Bulejak odpowiada warunkom określonym w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.