



UNIwersytet  
Warszawski

Prof. dr hab. Andrzej Wyszomolek

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: [Andrzej.Wyszomolek@fuw.edu.pl](mailto:Andrzej.Wyszomolek@fuw.edu.pl)

Warszawa, 9 stycznia 2025

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń  
pt. „Opracowanie technologii produkcji nanokompozytu polimerowego na bazie nowych  
materiałów o strukturze dwuwymiarowej oraz jego charakteryzacja”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń powstała w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”, realizowanego we współpracy z firmą nanoEMI. Obejmuje ona badania nad wykorzystaniem nanokompozytów składających się z matryc polimerowych z wypełniaczami z grafenu płatkowego. Jest to bardzo aktualny nurt światowych badań w obszarze nanotechnologii związany między innymi z tłumieniem zakłóceń promieniowaniem elektromagnetycznym (z ang. EMI – electromagnetic interference). Jest to wyzwanie bardzo powszechne związane z rozwojem systemów bezprzewodowych takich jak Internet Rzeczy (IoT, z ang. Internet of Things). Materiały wykorzystujące nanokompozyty węglowe mają duży potencjał aplikacyjny w stosunku do tradycyjnych rozwiązań wykorzystujących metale. Te ostatnie są podatne na korozję oraz mają duży ciężar. Oprócz funkcji związanych z ekranowaniem fal elektromagnetycznych - z zakresu promieniowania gamma, promieniowania X i szerzej promieniowania jonizującego nanokompozyty węglowe dają nadzieję na jednoczesne wykorzystanie do efektywnego zarządzania ciepłem generowanym w coraz bardziej zminiaturyzowanych urządzeniach elektronicznych.

Jako cel projektu doktorskiego mgr inż. Karolina Filak-Mędoń postawiła sobie opracowanie technologii produkcji nanokompozytu polimerowego z wypełniaczem z grafenu płatkowego do różnych zastosowań w zakresie ekranowania promieniowania elektromagnetycznego i jonizującego oraz zarządzania ciepłem w układach elektronicznych. Realizując projekt chciała zrozumieć rolę oddziaływania pomiędzy grafenem a matrycą polimerową, które odpowiada za właściwości elektryczne, cieplne i mechaniczne badanych w ramach rozprawy nanokompozytów. W pracy postawiono trzy hipotezy, które dobrze odzwierciedlają problematykę podjętą w rozprawie i zostały pozytywnie zweryfikowane przez badania podjęte przez Kandydatkę do stopnia doktora.

Rozprawa podzielona jest na sześć części. Pierwsze dwie części stanowią dobrze sformułowane części: Wprowadzenie oraz przedstawienie celów i hipotez badawczych, Kolejne cztery części są podzielone są na 8 rozdziałów. Rozprawa wraz z biografią liczy 175 stron. Dodatkowe trzy strony zawierają informacje o dorobku naukowym mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń.

Część III rozprawy składa się z pięciu rozdziałów. Rozdział 1. stanowi wprowadzenie do tematyki grafenu począwszy od historii badań, jego właściwości, metod wytwarzania oraz

zastosowań. Rozdział 2. skupia się na właściwościach wybranych nanokompozytów polimerowych. Rozdział 3. przedstawia ważne z punktu widzenia rozprawy metody wprowadzania grafenu płatkowego do matryc polimerowych, a w Rozdziale 4. zebrano najważniejsze informacje o zastosowaniu termoplastycznych nanokompozytów z grafenem płatkowym jako wypełniaczem. Rozdział 5. poświęcony jest skrótowemu przedstawieniu metod charakteryzacji nanokompozytów polimerowych obejmujących własności strukturalne (spektroskopia ramanowska, skaningowa mikroskopia elektronowa oraz dyfrakcja rentgenowska), własności elektryczne (w szczególności uwzględniające mikrofalową metodę bezkontaktową oraz z użyciem sondy czteropunktowej), termiczne, metody pomiaru skuteczności ekranowania promieniowania elektromagnetycznego oraz metody pomiaru własności mechanicznych. Część metod, jak np. metody termiczne opisano bardzo skrótowo, ograniczając się w zasadzie do przedstawienia nazw urządzeń pomiarowych, bez przybliżenia zasady ich działania. Chętnie usłyszałbym w trakcie obrony trochę więcej szczegółów dotyczących np. doboru szybkości nagrzewania (20 °C/min) oraz wyboru atmosfery syntetycznego powietrza w pomiarach termogravimetrycznych. Być może przy tak skrótowym przedstawieniu metod warto byłoby dodać więcej odnośników do literatury, np. tak jak w przypadku opisanego pomiaru skuteczności ekranowania promieniowania elektromagnetycznego. Pomimo tych uwag pozytywnie oceniam tę część pracy.

[REDACTED]

Rozdział 7.1 przedstawia wyniki badań z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, badań ramanowskich oraz dyfrakcji rentgenowskiej grafitu oraz grafenu płatkowego o zróżnicowanych rozmiarach i grubościach płatków oraz szerokim zakresie powierzchni aktywnej. Ten ostatni parametr jest szczególnie ważny z punktu widzenia zdolności do tworzenia wiązań z matrycą polimerową. Być może to przeoczyłem, ale nie udało mi się znaleźć informacji o producentach materiałów, których parametry zebrano w Tabeli 6? Na ile parametry podawane przez różnych producentów są zgodne z wynikami niezależnych pomiarów? Zaprezentowane na Rys. 33 obrazy SEM wskazują na ziarnistą strukturę wybranych materiałów. Zastosowanie różnych powiększeń utrudnia jednak bezpośrednie porównanie

*[Handwritten signature]*

morfolologii napełniaczy węglowych. Interesujące jest, że wielkość powierzchni aktywnej skaluje się z intensywnością względną pasma D w stosunku do intensywności pasma 2D. Analiza szerokości połówkowej pasma 2D jasno wskazuje, że mamy do czynienia ze strukturami wielowarstwowymi. Na Rys. 35 przedstawiono histogramy położenia oraz szerokości pasm ramanowskich otrzymane dla napełniacza grafenowego GNP 4. Patrząc na rozkład położenia pasma 2D można odnieść wrażenie jest on asymetryczny, zatem dopasowanie symetrycznego pików reprezentowanego krzywą ciągłą wydaje się nieadekwatne. Nasuwa się również pytanie, czy przedstawianie w Tabeli 7 pozycji pasm oraz szerokości z dokładnością  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  jest uzasadnione? Interesujące są wyniki badań dyfrakcji wskazujące na udział fazy romboedrycznej w grafenie płatkowym GNP 4. Czy w przypadku innych napełniaczy zawartość fazy romboedrycznej jest podobna? Czy zaobserwowano jej wpływ na właściwości nanokompozytów?

Rozdział 7.2 prezentuje interesującą analizę ramanowską oraz SEM nanokompozytu sporządzonego z różnych materiałów matrycy: akrylonitryl-butadien-styren (ABS), polipropylen (PP) oraz fluoropolimer etylenowo propylenowy (FEP) oraz napełniacza GNP 4. Zaprezentowane mapy ramanowskie wykazały wysoką jednorodność koncentracji wypełniacza. Pytanie, czy badania SEM podobne do tych przedstawionych na Rys. 38 wykazały znacząco większą liczbę aglomeratów? Czy dla nie powinny być przeprowadzone na znacząco większej powierzchni, aby można ich wyniki porównywać z rezultatami analizy map ramanowskich?

[REDACTED]

objętościową ok.  $44 \Omega\text{-cm}$  (co odpowiada przewodności elektrycznej ok.  $2,3 \text{ S/m}$ ) uzyskano dla napełniacza GNP 4. Uzyskany wynik jest bardzo ważnym osiągnięciem mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń. Przeprowadzone badania wykazały jak ważna jest kompatybilność matrycy i wypełniacza. Analizując wyniki przedstawione na Rys. 40 a) można zauważyć, że dla wypełniacza GNP 3 oraz GNP 5 z matrycą ABS uzyskano bardzo niskie wartości rezystywności. Czy można wskazać, jakie czynniki są tu decydujące – optymalna wartość powierzchni aktywnej, wielkość ziaren, czy też koncentracja defektów, których odzwierciedleniem jest np. stosunek intensywności pasm ramanowskich  $I_D/I_G$ ?

[REDACTED]

*Wz*

optymalne dla uzyskania największej anizotropii? Czy w przypadku wypełniacza zawierającego mniejsze płatki uzyskano podobną anizotropię? Uzyskany współczynnik anizotropii przewodnictwa cieplnego wynoszący 3,8 jest bardzo dobrym wynikiem dającym nadzieję na praktyczne wykorzystanie. Warto podkreślić osiągnięcie to stało się przedmiotem zgłoszenia patentowego (P.449235).

Rozdział 7.5 prezentuje wyniki analizy skuteczności ekranowania promieniowania elektromagnetycznego w zakresie 2-12 GHz oraz 0,2-0,32 THz. Okazało się, że największą skuteczność ekranowania wykazały nanokompozyty z wypełniaczem GNP 4 oraz GNP 5. Za skuteczność tę odpowiada wysoki współczynnik absorpcji. Bardzo ważne jest wykazanie, że badane nanokompozyty mają bardzo niskie współczynniki odbicia. Oznacza to, że efektywne tłumienie promieniowania elektromagnetycznego można osiągnąć przy bardzo niskim poziomie generowania promieniowania wtórnego, co jest szczególnie ważne np. dla pokryć maskujących redukujących możliwości wykrycia przez radary. W tym kontekście bardzo interesującą propozycją jest nanokompozyt o strukturyzowanej powierzchni z wypełniaczem grafenowym w matrycy PDMS. Uzyskane wartości odbicia ok. 0.12% (przy padaniu pod kątem 45°) jest jedną z najniższych raportowanych dla materiałów kompozytowych. W mojej opinii to znaczące osiągnięcie mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń. Pytanie na ile można jeszcze polepszyć uzyskane rezultaty przez zmianę parametrów strukturyzacji powierzchni? Czy sprawdzono równe modyfikacje strukturyzacji powierzchni?

Ciekawym pomysłem jest wykorzystanie materiałów kompozytowych ABS/GNP jako osłon promieniowania rentgenowskiego. Zaprezentowane wyniki pomiarów liniowych współczynników osłabienia promieniowania jonizującego przeprowadzone w kilku laboratoriach są spójne i zgodne z przewidywaniami modelu XCOM. Nasuwa się pytanie jak te współczynniki mają się do wartości uzyskiwanych dla ołowiu, stali czy też wolframu? Czy badano degradację nanokompozytów ABS/GNP pod wpływem promieniowania jonizującego?

Rozdział 7.8 przedstawia analizę właściwości mechanicznych nanokompozytu ABS/GNP 4. Skupiły się one na badaniu wpływu nanonapełniacza węglowego na stabilność termomechaniczną i zdolność do tłumienia drgań mechanicznych. Niestety dodawanie nanonapełniacza pogarsza właściwości mechaniczne nanokompozytu w porównaniu z materiałem matrycy polimerowej. Pytanie, jakie mogłyby być strategie poprawy takiego zachowania?

Interesujące wyniki uzyskano podczas badań starzeniowych nanokompozytu ABS/GNP 4 pod wpływem promieniowania UV. Badania przeprowadzono dla płytek o grubości ok. 4 mm. Pytanie czy zmiany wywołane UV zachodzą w całej objętości, czy też raczej blisko powierzchni materiału? Na takie pytanie mogłyby odpowiedzieć eksperymenty przeprowadzone dla płytek z nanokompozytu o różnej grubości. Czy takie badania były przeprowadzone?

Ważne z punktu widzenia zastosowań były badania odporności nanokompozytów na wgniatanie. Interesujące jest, że dla nanokompozytu FEP/GNP 4 odnotowano niewielki wzrost twardości, natomiast dla w przypadku ABS/GNP 4 oraz PP/GNP 4 odnotowano spadek twardości. Czy takie badania były prowadzone również dla próbek napromieniowanych UV oraz promieniowaniem jonizującym?

Rozdział 8. poświęcony jest kluczowemu zagadnieniu jakim jest optymalizacja procesu wytwarzania nanokompozytów. Dotyczy to w szczególności wyboru metody łączenia nanowypełniacza i materiału matrycy (z wykorzystaniem rozpuszczalnika, czy też wytlaczarki), doboru temperatury, czasu trwania poszczególnych etapów procesu technologicznego, prędkości obrotowej mieszadła, ciśnienia itp. Szukając optymalnych parametrów wykorzystywano różne metody pomiarowe, w tym mapowanie ramanowskie oraz pomiary przewodnictwa elektrycznego. Uzyskane wyniki dają cenne wskazówki, które zostały wykorzystane w części wdrożeniowej projektu, która została przedstawiona w Rozdziale 9.

W ramach realizacji części wdrożeniowej przeprowadzono walidację skuteczności nanokompozytów z wypełniaczem węglowym do różnych zastosowań. Np. ze względu na powszechne wykorzystanie polimeru ABS do wytwarzania obudów urządzeń elektronicznych zbadano możliwość polepszenia efektywności ekranowania promieniowania elektromagnetycznego z obszaru częstotliwości 2-8 GHz poprzez dodanie do matrycy ABS nanowypełniacza GNP. Uzyskano znaczący wzrost tłumienia (20 dB) co przekłada się na 99% skuteczność ekranowania promieniowania elektromagnetycznego. Nie ulega wątpliwości, że potwierdza to duże możliwości aplikacyjne nanokompozytów ABS/GNP.

Podobnie badania z wykorzystaniem technologii wytłaczania oraz prasowania dla nanokompozytu GNP z matrycą składającego się z dwóch rodzajów polimerów PP umożliwiły uzyskanie płytek nanokompozytowych o bardzo dobrych właściwościach tłumiących promieniowanie elektromagnetyczne. Obiecujące wyniki dały również badania nad wykorzystaniem nanokompozytu z matrycą z żywicy poliuretanowej (PUR) z wypełniaczem GNP do efektywnego odprowadzania ciepła z urządzeń elektrycznych, przy jednoczesnym zmniejszeniu oporności elektrycznej nanokompozytu. Uważam, że uzyskane w ramach doktoratu wdrożeniowe rezultaty stanowią bardzo dobrą podstawę do komercjalizacji rozwiązań z nanokompozytami w różnych branżach (elektronika, telekomunikacja, medycyna, zastosowania wojskowe).

Mgr inż. Karolina Filak-Mędoń wykazała się dobrą znajomością literatury przedmiotu, o czym świadczy bogata bibliografia rozprawy (301 pozycji). Są to głównie oryginalne, dobrane adekwatnie do poruszanych w pracy zagadnień, artykuły opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych. Pracę czyta się dobrze. Zdarzają się drobne literówki - np. na str. 92 zamiast „wolniej i mniej gwałtownie” czytamy „wolniej i niej gwałtownie” oraz wyrażenia żargonowe, jak np. „Oba te grafeny” zamiast np. „Oba wypełniacze z grafenu płatkowego”. Wydaje się też, że opór „Kapitza” (str. 84) powinien być po polsku nazwany „oporem Kapicy” od nazwiska Piotra Kapicy. Te i podobne uchybienia nie zmieniają ogólnie dobrego odbioru pracy.

Mgr inż. Karolina Filak-Mędoń jest pierwszą autorką dwóch z 4 publikacji związanych bezpośrednio z rozprawą. Są to publikacje o współczynniku wpływu IF między 3,2 a 4,3. W przygotowaniu są jeszcze dwa artykuły związane z projektem doktorskim, pt. „Graphene-based nanocomposite for beta radiation protection” oraz „The influence of the orientation of



graphene flakes in the polymer matrix on the thermal and electrical properties of the entire nanocomposite". Oprócz tego jest współautorką jeszcze dwóch artykułów w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej (IF 4,8 oraz 8,1)) oraz jednego artykułu w materiałach konferencyjnych. Wszystkie artykuły Kandydatki do stopnia doktora były cytowane dotychczas 24 razy (bez autocytowań) co pozwoliło na osiągnięcie indeksu  $h=3$ . Jest to bardzo dobry wynik, biorąc pod uwagę, że publikacje pochodzą z lat 2022-2024, a aż cztery z nich z roku 2024. Dodatkowo Kandydatka do stopnia doktora jest współautorką wniosku patentowego P.449235 pt. „Materiał kompozytowy na bazie grafenu wykazujący kierunkowe przewodnictwo cieplne oraz sposób jego wykorzystania”.

Mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń zaprezentowała wyniki swoich badań w ramach dwóch wystąpień ustnych na konferencji *Graphene and other 2D materials*, w Łodzi (2022) oraz w Poznaniu (2024). Zaprezentowała też poster na *Graphene Week 2022* w Monachium - największej konferencji dotyczącej materiałów 2D. Jej dokonania naukowe zostały docenione przez Rektora Politechniki Warszawskiej poprzez przyznanie nagrody I stopnia (2019) oraz Nagrodę Zespołową „Best Young Researcher Paper” związaną z artykułem „*Graphene-Based Thermoplastic Composites as Extremely Broadband and Frequency-Dependent EMI Absorbres for Multifunctional Applications*” opublikowanym w czasopiśmie *ACS Applied Electronic Materials* (2022).

Warte podkreślenia jest to, że mgr inż. Karolina Filak-Mędoń kierowała jednym projektem naukowym oraz była wykonawcą w dwóch projektach wewnętrznych PW. Była też wykonawcą w projektach NCBR Lider oraz FNP Team-Tech. Świadczy to o jej dużym zaangażowaniu w badania naukowe.

Przechodząc do podsumowania uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń spełnia wymagania Art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z póź. zm). Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i dowodzi ogólnej wiedzy teoretycznej Kandydatki w zakresie dyscypliny naukowej nauki fizyczne. Kandydatka do stopnia doktora umiejętnie stosuje różnorodne, zaawansowane techniki eksperymentalne. Potrafi zinterpretować uzyskane wyniki w oparciu o dostępną literaturę fachową. Wnioskuje więc o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Filak-Mędoń do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

W mojej opinii, wyniki uzyskane przez mgr inż. Karolinę Filak-Mędoń w ramach doktoratu wdrożeniowego jasno wskazują na możliwość udanej komercjalizacji rozwiązań z nanokompozytami z wypełniaczami GNP w różnych branżach takich jak elektronika, telekomunikacja, medycyna jak również zastosowania wojskowe. Swoje wyniki opublikowała w czterech artykułach z listy JCR (wszystkie w kwartylu Q1). W dwóch artykułach była pierwszą autorką. W związku z tym wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

