

Warszawa, 11.02.2026 r.

Dr hab. Kamila Sałasińska, prof. uczelni  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
Politechnika Warszawska  
02-507 Warszawa  
ul. Wołoska 141

## Recenzja

rozprawy doktorskiej pani mgr Anastasii Kobyliukh  
pt.: „Iron oxide/graphene hybrid materials as fillers of polymer composites with their random  
and ordered distribution”

Podstawą do wykonania recenzji była uchwała Rady Naukowej Centrum Materiałów  
Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu  
z dnia 18 listopada 2025 r.

### **Ocena problematyki badawczej**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Anastasii Kobyliukh, wykonana pod opieką Pani Promotor dr hab. inż. Urszuli Szelugi, prof. CMOW PAN, dotyczy oceny właściwości kompozytów polimerowych z napełniaczami opartymi na materiałach węglowych z osadzonymi na ich powierzchni nanocząstkami tlenku żelaza, przy jednoczesnym uwzględnieniu wpływu sposobu ich syntezy i rozmieszczenia w materiale. Ze względu na możliwe przyszłe zastosowanie, jako materiały o zwiększonej zdolności absorpcji promieniowania gamma oraz sensory, wśród rozpatrywanych cech znalazły się przede wszystkim właściwościach elektryczne, termiczne oraz zdolność absorpcji promieniowania elektromagnetycznego.

Z uwagi na aktualną sytuację geopolityczną kierunki działań w obszarze rozwiązań materiałowych wyznacza obecnie szeroko rozumiana obronność oraz bezpieczeństwo na potrzeby, których odpowiadają w dużej mierze kompozyty, w tym szczególnie z napełniaczami węglowymi. Przedstawiona w pracy kombinacja materiałów grafenowych i tlenków żelaza, bazująca na bardzo dobrym przewodnictwie elektrycznym grafenu, jak i stratności magnetycznej oraz możliwości absorpcji fal magnetycznych przez tlenki, stanowi aktualny temat rozważań naukowych i jest przedmiotem prac badawczych prowadzonych w wiodących jednostkach naukowych. Zakres zrealizowanych i opisanych w pracy działań, obejmujący

dobór struktury węglowej, prekursorów tlenków żelaza czy warunków ich syntezy, umożliwił opracowanie aktywnych napełniaczy dla kompozytów polimerowych o poszukiwanych właściwościach. Jako osnowy kompozytów zastosowano masowy polimer termoplastyczny, który stanowił polietylen małej gęstości oraz duroplast w postaci żywicy epoksydowej. Interesująca część pracy dotyczy również zastosowania pola magnetycznego w celu otrzymania kompozytów o większym stopniu uporządkowania rozmieszczenia napełniacza. Atutem dySSERTacji jest szeroki zakres prowadzonych działań badawczych, dzięki czemu możliwe było dokonanie oceny różnych aspektów związanych z projektowaniem i stosowaniem materiałów węglowych z osadzonymi na ich powierzchni nanocząstkami tlenku żelaza, co korzystnie wpływa na poszerzenie wiedzy w tym obszarze, jak również zwiększa możliwości zastosowania w praktyce przemysłowej. Wielopłaszczyznowe podejście do podjętego problemu jest zapewne efektem realizacji prac eksperymentalnych w ramach realizowanych projektów, w których Doktorantka brała czynny udział.

Podsumowując problematyka naukowo-badawcza przedstawiona w pracy doktorskiej mgr Anastasii Kobyliukh jest aktualna, a w obliczu obowiązujących trendów posiada znaczny potencjał aplikacyjny.

### **Ocena układu i stylistyki rozprawy doktorskiej**

Praca autorstwa mgr Anastasii Kobyliukh została napisana w języku angielskim i ma charakter typowy dla prac badawczych. Recenzowana rozprawa zawiera 184 strony, w tym spis treści, wykaz skrótów, streszczenie w języku angielskim i polskim, bibliografię, spis rysunków i tabel, a także opis aktywności naukowej Doktorantki. Zasadnicza część pracy została podzielona na 6 części wliczając krótki rozdział dotyczący celu i wyzwań naukowych, rozdział opisujący aktualny stan wiedzy, następnie opis części eksperymentalnej, w tym charakterystyka użytych materiałów, procesu syntezy napełniaczy, przygotowania kompozytów i zastosowanych technik badawczych, a także wyniki badań oraz dyskusję i wnioski końcowe. Udział części literaturowej wynosi 33%, co stanowi o właściwej proporcji części literaturowej i badawczej. Praca została napisana poprawnym językiem, niemniej można w niej znaleźć błędy logiczne, stylistyczne i interpunkcyjne (np. na str. 42 czytamy „their mechanical properties, thermal conductivity and tensile strength”, zmiana czasu w opisie na str. 63 i 64, słowo „baker” zamiast „oven” na str. 62 oraz „percentage” zamiast „measurement” error na str. 129, brak indeksu dolnego w oznaczeniach na str. 69 i 108, powtórzenie tytułu na końcu akapitu na str. 98, brak, bądź za dużo spójników, czy spacji na str. 11, 22, 87). Ponadto w pracy znaleźć można liczne pomyłki w numeracji odnośników do rysunków i tabel, zarówno w podpisach (np. tab.

6, str. 88, 90, 92, 128, 129), jak i treści (np. rys. 2), a niekiedy wartości podawane w tekście różnią się od przedstawionych danych (np. str. 81, 111, 114, 129). Jakość kilku rysunków (rys. 50, 52), lub zamieszczonych znaczników (rys. 47 i 48) budzi wątpliwości, a także można znaleźć zmianę sposobu przedstawienia legendy lub opisu krzywych (rys. 26 a 27) oraz błędy w podpisach (rys. 35 c i d) i opisach na rysunku (rys. 31). Ponadto Doktorantka posługuje się czasem pojęciami zbyt ogólnymi lub nieprecyzyjnymi (np. na str. 16 czytamy „is most impermeable material ever discovered”, na str. 41 „The best viscoelastic properties were...”, na str. 62 „To prepare random composites”), czego raczej unika się w pracach naukowych. Nie udało się jej również uniknąć powtórzeń, co potwierdzają treści zawarte na stronach 40, 84, 129 itd. Z kolei podział na podrozdziały wydaje się zbyt rozbudowany i niekiedy wręcz nielogiczny.

### **Ocena zastosowanego piśmiennictwa**

W rozprawie zacytowano 289 źródła literaturowe, z czego zaledwie 2 to strony internetowe. Większość z przytoczonych prac została napisana w języku angielskim, a jedynie 3 innym niż ww. (polski lub niemiecki). Prawie 83% spośród zacytowanych prac to artykuły bądź książki opublikowane przed 2020 rokiem, ale na uwagę zasługuje powoływanie się na trudnodostępną literaturę z lat pięćdziesiątych, a nawet trzydziestych. Większość przytoczonych prac dotyczy syntezy, struktury i oceny właściwości materiałów węglowych oraz kompozytów. Pozycje literaturowe zostały dobrane właściwie, a sposób ich cytowania nie budzi zastrzeżeń. Większość powołań literaturowych została przywołana w rozdziale 2, który przedstawia przegląd literatury.

### **Ocena postawionych hipotez**

Przedstawienie celi i hipotez w recenzowanej rozprawie doktorskiej jest dość nietypowe. Cele pracy, obejmujące zastosowanie różnych metod wytwarzania napełniaczy oraz ich charakterystykę, a także wytworzenie i ocenę właściwości kompozytów o osnowie z termo- oraz duroplastu przy jednoczesnym uwzględnieniu wpływu pola magnetycznego na ich dystrybucję, zostały wyliczone w streszczeniu. Jednakże należy podkreślić, iż przedstawione cele są ambitne i jest ich łącznie aż 6. Następnie w rozdziale zatytułowanym „Purpose and scientific challenges” zostały przedstawione 3 hipotezy badawcze, które zakładają wpływ zarówno struktur węglowych i metod osadzania tlenków żelaza na właściwości kompozytów, jak również rodzaju, zawartości napełniacza i metody wytwarzania na ich zdolność do absorpcji promieniowania elektrycznego, cieplnego i elektromagnetycznego, a także pola magnetycznego na rozkład nanocząstek i cechy finalnych materiałów. Nie zmienia to faktu, że cele i tezy pracy zostały prawidłowo sformułowane, są

klarowne, a u podstaw ich sformułowania leży aktualna wiedza naukowa i poszukiwanie rozwiązań w obszarze badawczym, którego dotyczy recenzowana praca.

### **Ocena zastosowanych metod badawczych**

Do oceny struktury i właściwości materiałów węglowych z osadzonymi na ich powierzchni tlenkami żelaza, a także wykonanych z ich udziałem kompozytów polimerowych Doktorantka wykorzystwała różne techniki badawcze, w tym spektroskopię Ramana, dyfrakcję rentgenowską, skaningową i transmisyjną mikroskopie elektronową, skaningową kalorymetrię różnicową, dynamiczną analizę termiczną właściwości mechanicznych czy analizę termogravimetryczną. Ponadto ocenie podlegały właściwości kompozytów takie jak przewodnictwo elektryczne, zmiany rezystancji elektrycznej i właściwości ekranujące dla promieniowania elektromagnetycznego. Metody badawcze zostały odpowiednio wytypowane, a ich wybór wynikał z konieczności potwierdzenia budowy i właściwości otrzymanych napełniaczy oraz kompozytów. Opis metod został właściwie przygotowany, ale można tu znaleźć drobne nieścisłości, jak w przypadku nie uwzględnieniu we wzorze 4, a jedynie w opisie, udziału napełniacza, czy sugerowanie, że analiza TG prowadzona jest w trybie chłodzenia. Wątpliwości budzi również zastosowanie terminu „pyroresistive” zamiast „piezoresistive” w punkcie 3.6.10 oraz twierdzenie „The viscoelastic parameters of epoxy composites, i.e. the storage modulus, ( $E'$ ), the loss modulus, ( $E''$ ) and the loss factor ( $\tan \delta$ ), were determined as a function of temperature in the glassy, glass transition and rubbery-like states”.

### **Ocena merytoryczna pracy**

Zarówno część literaturowa, jak i eksperymentalna pracy została wykonana w sposób właściwy dla rozpraw doktorskich. Po przedstawieniu hipotez, odpowiadających na przytoczone we wprowadzeniu cele i wyzwania badawcze, Doktorantka dokonała analizy aktualnego stanu wiedzy. W pierwszym z podrozdziałów rzetelnie omówione zostały geneza, właściwości i metody otrzymywania materiałów węglowych opartych na strukturze grafenu, wzbogacone o informacje dotyczące ich zastosowania, w tym jako napełniacze kompozytów. Następnie tożsame zagadnienia zostały przedstawione dla nanocząstek tlenków żelaza, a także połączenia tlenków z grafenem prowadzące do otrzymania materiałów określanych mianem hybrydowych o unikatowych i poszukiwanych właściwościach. Wspomniana część pracy, przygotowana na podstawie obszernej bazy literaturowej, jest interesująca i zawiera właściwie dobrany materiał ilustracyjny. W kolejnym podrozdziale zdefiniowano materiały kompozytowe oraz dokonano ich klasyfikacji, a następnie omawiano zastosowanie różnym polimerów, w tym

żywicy epoksydowej i polietylenu, jako osnowy. Słusznie Doktorantka przedstawiła tu definicję zaproponowaną przez IUPAC, która pozwoliła na rozróżnienie materiałów hybrydowych od kompozytów. Pewne zastrzeżenia budzą jednak nieprecyzyjne stwierdzenia dotyczące opisu kompozytu takie jak „combining them creates a completely new material with distinct properties, rarely similar to those of the original substances” czy “Typically, the volume fraction of the fraction constitutes the majority of the composite – over 50 %”, zabrakło też jasnego rozróżnienia napełniaczy ze względu na pełnione przez nie funkcje (wzmocnienie, napełniacz funkcjonalny, wypełniacz). Ostatni z podrozdziałów dotyczy omówienia metod badawczych dedykowanych do oceny napełniaczy grafenowych i kompozytów węglowych. Jego treść nie budzi zastrzeżeń, zastanawiające jest jednak dlaczego Autorka podjęła akurat to zagadnienie zamiast omówienia wskazanych w treści hipotez wpływu metod wytwarzania kompozytów na strukturę i właściwości, czy analizy kwestii związanych z absorpcją promieniowania. Kolejny zarzut do analizy stanu wiedzy dotyczy braku podsumowania, które w jednoznaczny sposób wskazałoby lukę w wiedzy i uzasadniło podjęty kierunek prac. Podsumowując przedstawiony w pracy przegląd literatury jest niezwykle interesujący, ale pozostawia pewien niedosyt.

Cześć eksperymentalną rozpoczyna opis komponentów, a także reagentów zastosowanych podczas syntezy napełniaczy hybrydowych. Następnie omówiono 3 procedury ich wytwarzania, t.j. współstrącanie, homogeniczne strącanie oraz szczepienie nanocząstek superparamagnetycznego tlenku żelaza na powierzchniach grafenowych przy użyciu związków silanowych. Kolejna część to opis wytwarzania kompozytów o osnowie z polietylenu małej gęstości z wielościennymi nanorurkami węglowymi z osadzonymi na ich powierzchni nanocząstkami maghemitu o losowym oraz uporządkowanym rozkładzie napełniacza uzyskanym w wyniku oddziaływania zewnętrznego pola magnetycznego. W kolejnym podrozdziale przedstawiono metodę przygotowania próbek kompozytów o osnowie z żywicy epoksydowej z nanopłatkami grafenowymi z osadzonymi na ich powierzchni nanocząstkami maghemitu i magnetytu, wytworzonych również bez i z zastosowaniem pola magnetycznego. Metoda otrzymywania kompozytów z LDPE jest daleka od rzeczywistych procesów przetwórczych, jednakże naukowy charakter pracy dopuszcza konieczność zastosowania laboratoryjnych metod łączenia komponentów. Walorem pracy jest ilość zastosowanych wariantów i kierunków badawczych, w tym procesy syntezy hybrydowych napełniaczy, różnych materiałów węglowych i polimerów jako komponentów oraz pola magnetycznego, którego zadaniem było zwiększenie stopnia uporządkowania rozkładu napełniacza. Ponadto plan badawczy zakładał charakterystykę wytworzonych napełniaczy za pomocą technik

mikroskopowych, spektroskopowych, dyfrakcji rentgenowskiej i metod analizy termicznej, ocenę morfologii, właściwości termicznych i przewodności elektrycznej kompozytów z LDPE, a w przypadku kompozytów z EP również zdolności do absorpcji promieniowania gamma. Jedyny istotny zarzut do tej części pracy dotyczy braku tabeli ze składem, lub schematu obrazującego zakres prowadzonych prac, który ułatwiłby szybkie odnalezienie się w tak dużej ilości próbek. Do opisu metod badawczych odniosłam się we wcześniejszej części recenzji.

W dalszej części dysertacji, podzielonej na trzy podrozdziały, zaprezentowane zostały wyniki badań dla napełniaczy hybrydowych i poszczególnych grup kompozytów. Pierwszy z nich, w którym zamieszczono charakterystykę kolejno modyfikowanych tlenku i nanopłytek grafenu oraz wielościennych nanorurek węglowych, ma dość nielogiczny podział na kolejne podrozdziały, a zastosowane metody badawcze, podobnie jak metody osadzania tlenków żelaza, nie zawsze są tożsame. Mimo to omówione w tej części pracy analizy, wykonane przy użyciu technik spektroskopowych i mikroskopowych (Raman, XPS, XRD, SEM, TEM), umożliwiły zaobserwowanie różnic w składzie fazowym i stopniu rozproszenia związków żelaza osadzanych na powierzchniach analizowanych materiałów węglowych. Przykładowo badania mikroskopowe z wykorzystaniem XRD wykazały, że jednorodność wymiarów i kształtu nanocząstek tlenku żelaza, zależały od metody otrzymywania oraz materiału węglowego. Ponadto wszystkie metody, oprócz współstrącania prowadzonego w atmosferze azotu, skutkowały powstaniem nanocząstek  $Fe_2O_3$ . Oprócz maghemitu, zaobserwowano inne fazy krystaliczne wodorotlenku żelaza(III) w postaci getytu, lepidokrokitu i akageneitu. Jedyną metodą, która doprowadziła do wprowadzenia magnetytu na powierzchnię grafenu, było współstrącanie przeprowadzone w atmosferze beztlenowej. Opis wyników badań został przeprowadzony właściwie, a wyniki poparte są doniesieniami z literatury naukowej. Jedyną uwagą dotyczy analizy termogravimetrycznej w przypadku, której nie zamieszczono krzywych pochodnych ubytku masy wraz z wyznaczonymi szczytami etapów rozkładu, a zamieszczone wyniki sugerują, że analizy były prowadzone w różnych zakresach temperatury.

Kolejny z podrozdziałów przedstawiających wyniki badań dotyczy kompozytów polietylenowych z wielościennymi nanorurkami węglowymi pokrytymi nanocząstkami  $Fe_2O_3$ , które wykonano bez i z użyciem pola magnetycznego. Omówiono w nim właściwości kompozytów o zawartości  $Fe_2O_3$ /MWCNT od 5 do 20% obj., w tym ich morfologię i strukturę, właściwości termiczne, przewodnictwo elektryczne oraz zmiany rezystywności elektrycznej w funkcji temperatury. Przeprowadzone badania potwierdziły wpływ metody wytwarzania na morfologię i właściwości materiałów, przykładowo przewodnictwo elektryczne kompozytu zawierającego 5% obj.  $Fe_2O_3$ /MWCNT było czterokrotnie wyższe w porównaniu do próbek

wytworzonych bez pola magnetycznego. Z kolei badania zależności rezystywności od temperatury wykazały najwyższą (ponad 7-krotną) odpowiedź i najszybszy powrót rezystancji wraz ze wzrostem temperatury dla kompozytu z 10% obj. wypełniaczem magnetycznie zorientowanym. Pozytywny ogląd zaburza napotkana po raz kolejny zmiana kolejności poruszanych zagadnień, która wprowadza dezorientację i zaburza pożądany ciąg przyczynowo-skutkowy. Poza tym poszczególne analizy prowadzone są dla wybranych próbek z serii bez wyjaśnienia sposobu i powodu ich selekcji. W przypadku analizy TG wykresy są przedstawione w innym zakresie temperatur niż wyznaczona wartość pozostałości, a przedstawiona analiza nie pokrywa się miejscami z wartościami podanymi w tabeli. Podobny zarzut dotyczy analizy zamieszczonej w rozdziale 4.2.1.6.

W ostatnim podrozdziale części badawczej omówiono wyniki badań uzyskane dla kompozytów epoksydowych z płytkami grafenu pokrytymi nanocząstkami maghemitu i magnetytu z losowym oraz częściowo uporządkowanym rozkładem cząstek indukowanym za pomocą pola magnetycznego. W ramach pracy zbadano wpływ rodzaju i zawartości wypełniacza w ilości od 1 do 7% obj. na morfologię i przewodność elektryczną oraz właściwości termo-mechaniczne. Wyniki przewodnictwa i przenikalności elektrycznej potwierdziły, że pole magnetyczne zastosowane podczas sieciowania żywicy miało korzystny wpływ na wskazane parametry. Z kolei do oceny zdolności materiału do ochrony przed promieniowaniem gamma wytypowano kompozyty o zawartości napełniacza od 5 do 20% obj. Obiecujące wyniki pozwoliły zaobserwować, że kompozyty z największym udziałem materiałów hybrydowych charakteryzowały się największą skutecznością ekranowania promieniowania gamma. Przedstawione badania zostały omówione, ale brakuje tu odniesień do danych literaturowych.

Przedstawioną i omówioną część badawczą Doktorantka podsumowała oraz zakończyła wnioskami końcowymi, zestawiając w punktach najważniejsze przesłanki płynące z wykonanej pracy. Zamieszczone tu klarowne uwagi w treściwy sposób przedstawiają najważniejsze spostrzeżenia uzyskane w toku prowadzonej pracy badawczej. Ponadto odnosząc się do zamieszczonych na początku rozprawy celów i hipotez Doktorantka w jednoznaczny sposób potwierdza ich spełnienie. Na koniec odniosła się do proponowanych obszarów zastosowań, wskazując jednocześnie na kluczowe cechy, które zostały spełnione, bądź wręcz stanowią o przewadze opracowanych materiałów kompozytowych w porównaniu do rozwiązań dostępnych na rynku.

### **Pytania i zagadnienia do uzupełnienia, bądź dyskusji:**

- Jakie wartości gęstości przyjęto do obliczenia udziału objętościowego napełniaczy w kompozytach (wzór 2) oraz jaki był stosunek żywicy do utwardzacza w przypadku kompozytów o osnowie z EP?
- Na str. 86 czytamy „The  $L_a$  values calculated from Raman spectra showed different correlations with electron microscopy observations and XRD measurements. In particular, significant differences were observed in the average crystal size determined using Raman spectroscopy and XRD for GNPs and IOAPTES/GNPs, whereas the values obtained for the graphite structure in the GO precursor were comparable.“ – Proszę wyjaśnić z czego wynikają te różnice.
- Proszę uzupełnić analizę DSC o wyniki dla próbki LDPE+HF10, co pozwoliłoby potwierdzić spostrzeżenia dotyczące wpływu zawartości wypełniacza i pola magnetycznego na zmiany w strukturze krystalicznej LDPE oraz wartości temperatur charakterystycznych.
- Na podstawie analizy termogravimetrycznej proszę wyznaczyć i porównać szybkość rozkładu w poszczególnych etapach degradacji dla kompozytów o osnowie z LDPE.
- Na str. 129 i 130 czytamy „it can be observed that for both type of composites, at the same filler content in the range from 10 to 20 mas. % and for lower radiation energy (0.244 – 1.0897 MeV), the highest  $\mu$  values were found for composites filled with  $Fe_2O_3/GNP_{cp}$ . However, at a filler content of 5 mas. %, the highest  $\mu$  values in this gamma radiation energy range were recorded for the composite with  $Fe_3O_4/GNP_{cpN2}$ .” – proszę wyjaśnić z czego to wynika.

### **Ocena czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej**

Rozprawa doktorska mgr Anastasie Kobyliukh jest ciekawą pracą naukową, która dzięki właściwie zaplanowanym i przeprowadzonym pracom badawczym pozwoliła na potwierdzenie słuszności postawionych hipotez oraz realizację celi. Ponadto, uwzględniając właściwą interpretację uzyskanych wyników, można jednoznacznie stwierdzić, że Doktorantka przygotowała rozprawę doktorską na bardzo dobrym poziomie merytorycznym. Warto podkreślić, że wyniki badań związane z tematem rozprawy są przedmiotem 5 publikacji w wysokopunktowanych czasopismach z listy JRC. Podsumowując Doktorantka wykazała się

dojrzałością naukową, posiada szeroką wiedzę z zakresu nauk fizycznych i inżynierii materiałowej oraz jest gotowa do dalszego prowadzenia samodzielnej działalności naukowej.

### **Podsumowanie oceny rozprawy doktorskiej**

Mając na uwadze przedstawione powyżej komentarze i uwagi stwierdzam, iż praca mgr Anastasii Kobylukh pt.: „Iron oxide/graphene hybrid materials as fillers of polymer composites with their random and ordered distribution”, odpowiada wymogom stawianym rozprawom doktorskim przez obowiązującą ustawę. Dlatego wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Naukową Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze.