

RECENZJA

części ujawnionej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Ilony Marii Scudło zatytułowanej:
„Funkcjonalizowane nanomateriały węglowe
***jako komponenty uszlachetniające przemysłowe środki smarne*”**

Niniejsza recenzja została wykonana na podstawie podjętej Uchwały nr 103/2025 Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej w oparciu o art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.) oraz par. 24 pkt. 1 Statutu Politechniki Śląskiej (Monitor Prawny PŚ z 2020 r. poz. 339, z z późn. zm, w związku z par. 9 ust. 1 Regulaminu w zakresie nadawania stopnia stanowiącego załącznik do uchwały nr 43/2023 Senatu PŚ z dn. 25 września 2023 roku (Monitor Prawny PŚ z 2023 r. poz. 1095).

Poddana recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Ilony Marii Scudło została zrealizowana na Politechnice Śląskiej pod opieką promotorską Pana prof. dr hab. inż. Sławomira Boncel, w obszarze dyscypliny *Nauki Chemiczne*, a przy tym w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” (numer DWD/5/0587/2021) we współpracy z podmiotem przemysłowym ORLEN OIL. Opiekunem ze strony przemysłu była Pani dr inż. Julia Woch.

Autorka przygotowała i przedłożyła do recenzji pracę w formie liczącego 262 strony opracowania, w którym wyraźnie wyróżnić można trzy części: teoretyczną (rozdział 1), doświadczalną (rozdział 2) i wdrożeniową (rozdział 3). Rozprawa doktorska obejmuje treści jawne oraz utajnione. Część jawna opracowania zawiera rozdziały 1 i 2, w części rozdział 3 (tj. od strony 169 do strony 193) oraz rozdziały 4 i 5 stanowiące kolejno podsumowanie zrealizowanych prac i wnioski, a utajniona podrozdziały 3.3, 3.4 i 3.5 (od strony 193 do strony 224). Niniejsza recenzja nie dotyczy treści objętych tajemnicą prawnie chronioną.

Na początku opracowania Doktorantka zamieściła streszczenie pracy w języku polskim i angielskim oraz wykaz skrótów. W części teoretycznej zamieściła 12 rysunków i 7 tabel, w części doświadczalnej 22 rysunki i 24 tabele, a w części wdrożeniowej 8 rysunków. Pracę zamknięto podsumowaniem i wnioskami z przeprowadzonych badań. Przed wykazem literatury, obejmującym 363 pozycje, Autorka umieściła rozdział prezentujący jej dorobek naukowy uzyskany podczas realizacji doktoratu.

Nakreślony we wprowadzeniu rozprawy doktorskiej zakres tematyczny jest aktualny, a przy tym ważny wobec projektowania nowych dodatków uszlachetniających środki smarne, w taki sposób, aby w efekcie spełniały one oczekiwania stawiane obecnie przez przemysł, głównie gwarantowały prawidłowe funkcjonowanie układów mechanicznych, a przy tym nie stanowiły zagrożenia dla

środowiska. Dodatkowo obrana tematyka badawcza otwiera szerokie pole do poszukiwań nowych możliwości modyfikacji nanomateriałów węglowych zdolnych do tworzenia z ich udziałem stabilnych dyspersji w oleju bazowym. W tym kontekście uważam podjęcie działań badawczych we wskazanym powyżej zakresie za w pełni uzasadnione. Cel i teza pracy zostały jasno sformułowane, przy czym powinny znaleźć się nie przed, a po odniesieniu się Doktorantki do wyłonionego problemu badawczego na tle rozeznania literatury przedmiotu.

W rozdziale pierwszym Autorka dokonała przeglądu stanu wiedzy na temat nanomateriałów, ich budowy, właściwości i możliwości zastosowań. Główną uwagę skupiła na nanorurkach węglowych (CNTs) i nanografenie (nGr). Przedstawiła dane literaturowe dotyczące sposobów ich funkcjonalizacji, dalej procesu dyspergowania w ciekłych mediach i problemach z tym związanych. Na tle zebranej wiedzy scharakteryzowała środki smarne, w tym omówiła rodzaje i kierunki zastosowań. Na koniec zestawiała wiedzę na temat dodatków uszlachetniających środki smarne z uwzględnieniem nanomateriałów węglowych. Uważam, że część literaturowa ujmuje najważniejsze tematycznie zagadnienia i wprowadza wystarczająco do części badawczej. Podsumowanie przeglądu literatury jest jednak zbyt ogólne i nie odnosi się w sposób pogłębiony do kluczowego problemu, jakim jest wybór ścieżek poprawy dyspergowalności CNTs i nGr w układach smarnych. Brakuje odniesienia do potencjału grafenu w tym względzie. Ponadto w podsumowaniu pojawia się powtórzenie treści. Podsumowanie części literaturowej powinno stanowić syntetyczne zestawienie stanu wiedzy i techniki oraz jednoznacznie wytyczać kierunek dalszych badań w odniesieniu do założonego celu i zakresu rozprawy.

Rozdział drugi obejmujący część doświadczalną ma formę raportu. Zawiera dwa podrozdziały, z których pierwszy (2.1) zatytułowano „Część badawcza”, a drugi (2.2) „Część eksperymentalna”. Tytuł podrozdziału 2.1.1 „Metodologia badawcza i analityczna” nie jest w pełni odpowiadający treści w nim zawartej. Tytuł wskazuje, że podana zostanie w nim cała metodyka badań i wykonanych analiz, a tak nie jest. Na początku podrozdziału Autorka odnosi się do wytypowanych w przeglądzie literatury ścieżek funkcjonalizacji CNTs i nGr, jednak właśnie tego doprecyzowania, tak ważnego dla realizacji celu i poparcia tezy pracy, brakuje w podsumowaniu części teoretycznej. Na stronie 79 Autorka wskazała cztery typy zmodyfikowanych produktów (Typ I, Typ II, Typ II.I, Typ III), które zaplanowała otrzymać na drodze funkcjonalizacji chemicznej nanomateriałów węglowych. Pojawiają się przy tym pewne niejasności, które wymagają dodatkowego komentarza. Proszę o doprecyzowanie danych zawartych na rysunku 13 i skorelowanie ich z legendą pod rysunkiem. Nie jest jasne oznaczenie „Δ” oraz niespójne są oznaczenia typów produktu II.Ia i II.Ib.

W podrozdziale 2.1.2 Autorka zaznacza, że przeprowadziła cykl badań (Spektrometria Ramana, Termograwimetria) obejmujący nanomateriały pochodzące od różnych producentów. Jednak wyniki badań przedstawiono jedynie dla wybranego nanomateriału, tj. tlenku grafenu w postaci zredukowanej (rGo). Dla zachowania ciągłości myśli i pełnej logiki prezentacji w tym miejscu powinna zostać wyraźnie wyeksponowana próbka wybrana do dalszych prac, np. nanografen. Zestawienie wyników badań Ramana i TGA wraz z ich analizą dodatkowo uzasadniłoby słuszność wyboru konkretnego nGr (lub CNTs). W dalszej części podrozdziału, w oparciu o dane od producenta, Autorka krótko uzasadniła kryteria doboru nanomateriałów, substancji funkcjonalizujących i olejów bazowych do dalszych badań. Ostatecznie wybór został ograniczony do dwóch nanomateriałów węglowych: nGr: Graphene Nanopowder AO-1 (Laboratories Inc., USA) oraz MWCNTs: Nanocyl NC7000™ (Nanocyl S.A., Belgia). Oleje bazowe pochodziły od firmy wdrażającej ORLEN OIL, Polska.

Podrozdział 2.1.3 Autorka poświęciła omówieniu prac nad doбором warunków modyfikacji chemicznej nanomateriałów węglowych z zachowaniem kontrolowanej zmiany parametrów syntezy,

tj. zakresu temperatury i czasu prowadzenia syntezy oraz parametrów procesu homogenizacji. Wytypowała trzy substancje funkcjonalizujące w postaci amin alifatycznych o różnej długości łańcucha węglowodorowego i różnym stanie skupienia: n-propyloamina (lotna ciecz), n-heksyloaminę (ciecz) i n-dodecyloaminę (ciało stałe). Następnie przedstawiła przykładowe wyniki badań FTIR i TGA dla modyfikacji MWCNT n-heksyloaminą prowadzącej do otrzymania produktu Typu I. Na kolejnych rysunkach prezentujących widma IR wykonane metodą spektrometrii w podczerwieni pojawiają się nieścisłe sformułowania związane z tą techniką. Wykorzystana w pracy metoda badawcza ma nazwę „Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera”, a jej skrót z języka angielskiego to „FTIR” (*Fourier Transform Infrared*), stąd dla samej metody przypisuje się skrót „FTIR”. Natomiast dla widm przyjęto konwencję zapisu „widma IR” (z ang. *spectra IR*), a nie „FTIR”. Podobnie termogravimetria jako metoda badawcza ma najczęściej stosowany skrót „TGA” (z ang. *Thermogravimetric Analysis*), a otrzymane w tej metodzie krzywe termiczne TG zgodnie z polską nomenklaturą określane są jako „krzywe TG”. Ponadto przykładowo na rysunkach 17 i 20 brak jest osi określającej zmiany masy. Zgodnie z przyjętą konwencją krzywe termiczne przedstawiają zależność zmiany masy (zwykle jako Δm) w procentach w funkcji temperatury w stopniach ($^{\circ}\text{C}$ lub K). Stąd na osi rzędnych oprócz jednostki powinna być zaznaczona wielkość ulegająca zmianie (dotyczy to też rysunku 23 i rysunków ujętych w tabelach 13-23 – podrozdział 2.1.4).

Na rysunku 16 zebrano widma IR kolejno dla wyjściowej aminy oraz zmodyfikowanych postaci f-MWNCT otrzymanych przy zadanych wartościach temperatury 20°C , 40°C , 60°C , 80°C i 100°C . Autorka natomiast nie zamieściła na rysunku 16 ważnego dla prowadzonej analizy strukturalnej widma IR dla wyjściowego MWNCTs. Dodatkowo brakuje na widmach IR oznaczeń maksimów poszczególnych pasm, zwłaszcza tych potwierdzających przeprowadzenie funkcjonalizacji nanomateriału. Nie dokonano też korekcji linii bazowej dla widm IR, stąd trudno dokonać precyzyjnej analizy zmian kształtu i położenia maksimów poszczególnych pasm względem siebie (przed i po funkcjonalizacji). Wspomniane powyżej dwie kwestie dotyczą właściwie wszystkich rysunków prezentujących widma IR w pracy.

W przypadku prezentowanych wyników badań termicznych nie jest jasne, od jakiej wartości na osi rzędnych zaczynają się krzywe TG (rysunek 17). Różnice między początkowymi wartościami sięgają ponad pół procenta, co, przy założeniu że była to wartość początkowa zarejestrowana przez termowagę, wskazuje, że niepewność pomiarowa wynosi ponad pół procenta. W konsekwencji wszystkie wartości poziomu funkcjonalizacji zestawione w tabeli 9 są statystycznie równoważne. Nie można zatem wyciągać tak daleko idących wniosków o różnicach w poziomie funkcjonalizacji na podstawie otrzymanych wyników badań. Podobne trudności i niejasności występują przy weryfikacji poprawności analizy wyników zawartych na rysunku 19 (widma IR) oraz rysunku 20 (krzywe TG), gdzie widoczne są szумы na poziomie 0,5%. Problemy te dotyczą oceny optymalnych warunków modyfikacji względem zmiany czasu prowadzenia procesu (1 min, 2 h, 4 h, 6 h, 24 h i 3 doby) i znacząco utrudniają rzetelną interpretację wyników. Ponadto uważam, że w celu precyzyjnego rozeznania przebiegu procesu funkcjonalizacji przy zadanych warunkach reakcji, rysunki dotyczące badań FTIR powinny zawierać widma IR zawsze w tym samym układzie badanych próbek, tj. w kolejności: wyjściowy nanomateriał (np. MWCNT), substancja funkcjonalizująca (np. n-heksyloamina) i zmodyfikowany nanomateriał (np. MWCNT).

W związku z powyższym proszę aby Doktorantka w oparciu o przebieg widm IR, z zaznaczonymi maksimami kluczowych pasm absorpcji, wyjaśniła na jakiej podstawie wysunęła wniosek, że doszło do utworzenia „oczekiwanego aminowego wiązania po modyfikacji chemicznej” nanomateriałów na wybranym przykładzie. Dodatkowo ze względu na fakt, że wszystkie wyznaczone

z krzywych TG wartości poziomu funkcjonalizacji mieszczą się w zakresie niepewności pomiarowej, proszę aby tak jak w przypadku wyników FTIR odniosła się ponownie również do interpretacji krzywych TG w odniesieniu do wyznaczonych poziomów funkcjonalizacji. To jest bardzo ważny aspekt naukowy pracy, na który również zwracam uwagę w dalszej części recenzji. Związany też z postawioną tezą na początku pracy.

W ostatniej części podrozdziału 2.1.3 Doktorantka przedstawiła wyniki badań FTIR i TGA jedynie dla wybranego MWCNT modyfikowanego n-heksyloaminą, które miały stać się pomocne w ustaleniu warunków homogenizacji ultradźwiękowej zastosowanej podczas modyfikacji powierzchni nanomateriału (Typ 1). W tabeli 12 przedstawiła zoptymalizowane warunki dla wszystkich typów modyfikacji chemicznej jakie przeprowadziła w ramach realizacji pracy doktorskiej. Jednak nie podano informacji, czy stan fizyczny trzech wytypowanych amin (n-propyloaminy, n-heksyloaminy, n-dodecyloaminy) i struktura, w tym długość łańcucha węglowodorowego, miał znaczenie podczas optymalizacji warunków funkcjonalizacji i jej wydajności. Proszę Doktorantkę o odniesienie się do tej kwestii. Na koniec Autorka zamieściła ogólne schematy procesów modyfikacji chemicznej prowadzącej do otrzymania Nano-NH-R (Typ I, Typ II.Ia), Nano-CONH-R (Typ II, Typ II.Ib) i Nano-COO-linker (Typ III).

W tym miejscu należy podkreślić, że kluczowym elementem pracy była optymalizacja procesu modyfikacji chemicznej. Niestety, wątek ten nie został wystarczająco jasno przedstawiony, co budzi poważne wątpliwości co do poprawności przeprowadzenia całego procesu optymalizacji. Optymalizowano trzy powiązane ze sobą parametry: temperaturę, czas i homogenizację. Podczas optymalizacji temperatury ustalono czas mieszania na 24 h – nasuwa się zatem pytanie, na jakiej podstawie przyjęto tę wartość. Z kolei podczas optymalizacji czasu mieszania przyjęto temperaturę 60°C – brak jest uzasadnienia, dlaczego właśnie takie wartości obu parametrów zostały zastosowane. Trzeci parametr, dotyczący homogenizacji, również wydaje się być przyjęty arbitralnie, bez wskazania kryteriów doboru. Reasumując, konieczne jest szczegółowe doprecyzowanie przez Doktorantkę toku optymalizacji oraz logicznego powiązania wszystkich parametrów.

W podrozdziale 2.1.4 Autorka w formie raportu zestawiała w tabelach 13-23 wyniki badań cryo-TEM, FTIR, TGA i Ramana dla otrzymanych na drodze modyfikacji chemicznej różnych typów nanomateriałów: MWCNT-NH-n-heksyloamina, MWCNT-NH-n-dodecyloamina (Typ I), nGr-NH-n-heksyloamina, (Typ I), nGr-NH-1-heksadecyloamina, (Typ I), MWCNT-NH-R, (Typ I), MWCNT-COOH, MWCNT-CONH-n-heksyloamina, (Typ II), MWCNT-CONH-n-dodecyloamina (Typ II), MWCNT-NH-1,3-diamino-2-propanol (Typ I) oraz MWCNT-NH-3,3'-dihydroksybenzydyna (Typ II.Ia), MWCNT-COO-1-oktanol oraz MWCNT-COO-5-fenyl-1-pentanol (Typ III). Obrazy cryo-TEM dały ogólny pogląd na ułożenie względem siebie płatków nanografenu i nanorurek przed i po modyfikacji. Przebieg krzywych TG wraz z uchwyceniem zmian masy miał potwierdzić kowalencyjną funkcjonalizację. Autorka bardzo lakonicznie odniosła się do omówienia tego zakresu badań. Wciąż pozostaje niejasność dotycząca metodyki wyznaczania poziomu funkcjonalizacji na podstawie przebiegu krzywych TG. Dodatkowo na stronach 108, 118, 119, 120 i 123 rysunki zawierają nieoznaczone krzywe TG. Nie ma do nich odniesienia w opisie. Przykładowo na stronie 120 w tytule rysunku jest wskazanie na dwie krzywe TG, tj. MWCNT-COOH i MWCNT-CONH-n-heksyloamina, a na rysunku jest 6 nieoznaczonych krzywych. W ogólnie przyjętej konwencji dla prezentacji wyników z analizy termicznej, w celu jasności przekazu, precyzyjnie oznacza się wszystkie krzywe termiczne. Natomiast jeśli pod uwagę brane są inne krzywe termiczne DTG, DTA lub DSC, to powinny być one oznaczone z uwzględnieniem stosownej zależności funkcyjnej. Natomiast jeśli dokonuje się operacji na krzywych TG, to w tekście powinien być adekwatny zapis.

Ponadto nie ma takiego zwyczaju, aby w rozprawach doktorskich w tabelach zamieszczać jednocześnie rysunki, zdjęcia, wykresy, wyniki z przeprowadzonych badań wraz z ich opisem. W tym miejscu należy zaznaczyć, że całe opracowanie powinno być poddane wewnętrznej korekcie redakcyjnej (edycyjnej i stylistycznej). W pracy występują liczne powtórzenia fragmentów tekstu, zapisy tytułów tabel i rysunków nie są ujednolicone, a niektóre ich tytuły powtarzają się w tekście. Dodatkowo w pracy znajdują się wykresy automatycznie generowane przez programy do obsługi urządzeń pomiarowych, które są nieczytelne i utrudniają interpretację przedstawionych wyników. Takie niedociągnięcia obniżają przejrzystość opracowania i negatywnie wpływają na odbiór naukowy pracy.

Technika spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera miała dopełnić wiedzę na temat procesu funkcjonalizacji i potwierdzić jej przebieg. FTIR jest metodą szeroko stosowaną w chemii organicznej pomocną w rozpoznawaniu mechanizmów reakcji. Często w badaniach strukturalnych uwzględnia się obok FTIR również spektroskopię Ramana, która dopełnia wiedzę na temat zachodzących zmian strukturalnych. Połączenie obu metod pozwala na bardziej precyzyjne rozpatrywanie mechanizmów reakcji. Podczas analizy widm IR, jak też Ramana, należy mieć na uwadze fakt, że energia drgań różnych grup atomów może być do siebie na tyle zbliżona, że pasma mogą nakładać się i w efekcie zamiast dwóch powstaje jedno pasmo. Dodatkowo wskutek biegnącej reakcji i tworzenia nowych wiązań chemicznych pojawiające się na widmie IR pasma mogą zmieniać nie tylko kształt, intensywność, ale też położenie maksimów w kierunku niższych lub wyższych liczb falowych.

W niniejszej pracy do rozeznania zmian w strukturze wybrano tylko jedną metodę FTIR. Dlatego tak ważna była staranność wykonywania pomiarów i przygotowania widm IR do interpretacji. W przypadku analizy widm IR Autorka nie przeprowadziła jednak korekcji linii bazowych oraz nie naniosła oznaczeń wartości maksimów liczb falowych dla pasm podlegających interpretacji, co właściwie uniemożliwia potwierdzenie zmian przed i po funkcjonalizacji. Nie odniosła się do zaniku, czy też pojawienia się nowych pasm wskutek przeprowadzonej modyfikacji. Brak też odniesienia co do zmiany kształtu pasm, ich intensywności oraz zmiany położenia maksimów pasm potwierdzających funkcjonalizację. W zakresie liczb falowych $1250\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ Autorka we wszystkich zmodyfikowanych nanomateriałach pochodzących od MWCNT i nGr przyporządkowała pasma do drgań w obrębie wiązania C-N, które to miały potwierdzić przeprowadzoną pomyślnie funkcjonalizację z udziałem wiązań aminowych. Zgodnie z literaturowymi tabelami korelacji jest to poprawne wskazanie. Jednak w tym rejonie na każdym widmie modyfikatu widoczny jest trudny do interpretacji ciąg pasm o niewielkiej intensywności (często na granicy występujących szumów w podniesionym tle). Ponadto przebieg widm IR dla czystych nanomateriałów i po ich funkcjonalizacji jest bardzo zbliżony. W przypadku widm IR zmodyfikowanych nanomateriałów pochodzących od MWCNT-COOH w rejonie liczb falowych $1650\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ również pojawia się ciąg pasm o niewielkiej intensywności, co utrudnia weryfikację poprawności przeprowadzonej w pracy analizy strukturalnej. Dodatkowo na stronie 120 (dalej też na stronie 122) maksimum pasma 2300 cm^{-1} przyporządkowano drganiom w obrębie grupy karbonylowej ($>\text{C}=\text{O}$). Na jakiej podstawie dokonano identyfikacji tego elementu struktury, skoro na widmach IR nie ma takiego pasma (strona 119), ani dla MWCNT-COOH, ani też dla MWCNT-COONH-*n*-heksyloamina? Ponadto pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających w obrębie grupy karbonylowej powinno pojawić w okolicy liczby falowej 1700 cm^{-1} ($\pm$ około 30 cm^{-1}), co zresztą poprawnie stwierdzono na stronie 117. Dlaczego na stronach 104, 108, 110, 113, 120 i 124 pasmo w okolicy $1610\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ zinterpretowane jest jako pochodzące od wiązań $\text{C}=\text{C}$, a pasmo w okolicy 1600 cm^{-1} na stronie 130 przypisano drganiom w obrębie wiązania $\text{C}=\text{O}$? Czy w strukturze rozpatrywanego układu nie ma wiązań $\text{C}=\text{C}$?

Trudno zatem przyznać, że przeprowadzona w niniejszej pracy analiza wyników badań FTIR w pełni potwierdziła kowalencyjną funkcjonalizację nanomateriałów. Reasumując, proszę aby Doktorantka ponownie powróciła do wyników badań FTIR i na podstawie odpowiednio przygotowanych do interpretacji widm IR już precyzyjnie odniosła się do zaistniałych zmian w strukturze, tj. odniosła się do rozpatrzenia próbek przed i po modyfikacji w rejonie liczb falowych 1250-1050 cm^{-1} (dla MWCNT i nGr) oraz 1400-1300 cm^{-1} (dla MWCNT-COOH), uwzględniając zaobserwowane zmiany na widmach IR, czyli np. związane z zanikiem lub pojawieniem się nowych pasm, zmianą kształtu pasm i ich intensywności oraz przesunięć maksimów liczb falowych (w granicach błędu pomiaru 4 cm^{-1}), które to będą potwierdzać fakt przeprowadzonej pomyślnie funkcjonalizacji z utworzeniem wiązań aminowych (lub amidowych). Jest to niezwykle ważny naukowy wątek pracy świadczący o poprawnym rozpracowaniu mechanizmu reakcji. Wątek ten, jak już wspomniano wcześniej w niniejszej recenzji, jest też powiązany z postawioną tezą w pracy.

W kolejnych podrozdziałach 2.1.5 i 2.1.6 Autorka zaprezentowała wyniki badań nakierowanych na otrzymanie stabilnych dyspersji z udziałem otrzymanych modyfikatorów w oleju bazowym. Przedstawiła przebieg dyspergowania (Tabele 25 i 26), wyniki badań stabilności (rysunek 28), lepkości (rysunki 29 i 30) oraz rozkładu wielkości cząstek otrzymanych dyspersji (Tabela 27). W dalszej części skupiła uwagę na opisie badań smarności z wyznaczeniem obciążenia. Odniosła się też do opisu zjawisk, które to wpływają na poprawę smarności. Wykazała, że poprawa właściwości smarnych jest możliwa i zależna od rodzaju substancji funkcjonalizującej. Należy stwierdzić, że w efekcie przeprowadzonych badań otrzymała grupę stabilnych dyspersji charakteryzujących się swoistymi właściwościami przeciwzużyciowymi i przeciwzatarciowymi, które to mogą stać się konkurencją dla już znanych dodatków uszlachetniających na rynku środków smarnych. Jest to cenne osiągnięcie pod kątem aplikacyjnym. Na koniec wytypowała układy dyspersyjne o najlepszej charakterystyce właściwości fizykochemicznych i skierowała je do weryfikacji w firmie wdrażającej ORLEN OIL.

W podrozdziale „2.2 Część eksperymentalna” Doktorantka zamieściła metodykę badań, stąd tytuł ten nie jest adekwatny do treści w nim zawartej. Metodyka obejmująca wykaz użytych materiałów, odczynników i stosowanych technik badawczych powinna znajdować na początku drugiego rozdziału, tj. przed opisem zrealizowanych badań i prezentacją wyników wraz z ich analizą. Obecne umiejscowienie metodyki utrudnia analizę treści badawczych. Ze względu na szeroki zakres prac i dużą liczbę użytych materiałów oraz odczynników, widoczny tu brak zachowania standardowego porządku przyjętego w publikacjach naukowych, znacząco obniża klarowność i spójność przekazu – metodyka powinna poprzedzać część badawczą.

W tabeli 29 i 30 Doktorantka zestawiała odczynniki i materiały (nanomateriały, aminy, oleje bazowe, rozpuszczalniki i inne odczynniki). Podała też najważniejsze dla nich dane (min. pochodzenie, krótka charakterystyka). Jednak nie pojawia się wśród nich „hekozakozylamina” użyta do otrzymania modyfikatu MWCNT-NH-n-hekozakozylamina (do porówn. Tabela 24, poz. 28). Proszę o wyjaśnienie co to za amina? W Tabeli 31 Autorka zestawiała dane dotyczące trzech olejów bazowych SN-100, SN-150 i SN-650. Następnie w podrozdziale 2.2.2 przedstawiła sposób przeprowadzenia funkcjonalizacji w celu ustalenia optymalnych warunków procesu. W kolejnych podrozdziałach opisała metodykę modyfikacji nanomateriałów (podrozdział 2.2.3) oraz metodykę przeprowadzonych badań (podrozdział 2.2.4). Do tej części nie mam uwag merytorycznych.

Rozdział trzeci stanowi część wdrożeniową, która zawiera przeprowadzoną przez Doktorantkę analizę rynku (podrozdział 3.1) i stanu techniki (podrozdział 3.2). W podrozdziale 3.1 Autorka wykazała, że żaden z wiodących producentów środków smarnych nie posiada w swojej ofercie handlowej materiałów smarnych zawierających węglowe nanokomponenty stanowiące przedmiot jej badań.

Określiła też rozmiar i zapotrzebowanie rynku. Ponadto wskazała głównych odbiorców dodatków smarnych. Następnie, w podrozdziale 3.2 podała wyniki badań stanu techniki, który obejmował rozeznanie światowych patentów w zakresie jej przedmiotu badań. Analizę przeprowadziła trójkrotnie w latach 2021-2025 korzystając z bazy CHEMICAL ABSTRACTS, jak też z zasobów baz: Espacenet i Google Patents oraz Urzędu Patentowego RP. Wyniki analizy potwierdziły, że nie ma rozwiązań bezpośrednio zbliżonych do zaproponowanego w niniejszej pracy. Zatem, należy uznać, że otrzymane w wyniku realizacji pracy doktorskiej poprzez funkcjonalizację nanomateriałów węglowych dodatki uszlachetniające do środków smarnych stanowią *novum* na rynku. Można przy tym stwierdzić, że w zaproponowanym rozwiązaniu tkwi duży potencjał aplikacyjny. Nowe środki smarne z udziałem funkcjonalizowanych nanomateriałów węglowych wychodzą naprzeciw zapotrzebowaniu rynkowemu, a przy tym są bardziej przyjazne dla środowiska (wolne od siarki).

Na uwagę zasługuje też fakt, że dla Pani mgr inż. Ilony Marii Scudło wyniki otrzymane w niniejszej pracy doktorskiej stały się podstawą do publikacji czterech artykułów, w tym dwóch dość wysoko punktowanych czasopismach (100 punktów: *ACS Omega* o IF 4,3 i *Advanced Materials Interfaces* o IF 4,4), w których dwukrotnie była pierwszym autorem. Dodatkowo stała się współtwórcą dwóch zgłoszeń patentowych wspólnych z podmiotem wdrażającym ORLEN OIL. Świadczy to o nowatorskim charakterze niniejszej pracy i wysokim potencjale wdrożeniowym proponowanego rozwiązania.

Wymienione w niniejszej recenzji uwagi krytyczne, niejasności, jak też i wątpliwości nie podważają sensu badań opisanych w pracy. Autorka zrealizowała plan badań i osiągnęła postawiony cel. Wykonana praca badawcza ma wartość poznawczą, a przy tym rozszerza wiedzę o procesie modyfikacji chemicznej nanomateriałów, co ważne nanomateriałów kierowanych do zastosowań przemysłowych. Mam nadzieję, że moje uwagi staną się w przyszłości pomocne w tworzeniu przez Autorkę kolejnych publikacji na wysokim poziomie naukowym oraz staną się motywacją do rozwoju jej warsztatu naukowo-badawczego.

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Ilony Marii Scudło pt. *„Funkcjonalizowane nanomateriały węglowe jako komponenty uszlachetniające przemysłowe środki smarne”* stanowi istotny pod kątem wdrożeniowym materiał naukowo-badawczy oraz spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom zapisane w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.)*. Wnoszę więc do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora

1 grudnia, 12.12.2025

