

Oponentní posudek disertační práce

Ústav: Středoevropský technologický institut VUT

Akademický rok: 2024/2025

Student (ka): **Ing. Martina Korčušková**

Doktorský studijní program: **Pokročilé materiály a nanovědy**

Studijní odbor: **Pokročilé materiály**

Vedoucí disertační práce: **prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.**

Oponent disertační práce: **Ing. Mateusz Fijalkowski, Ph.D.**

Název disertační práce:

VAT 3D TISK FUNKČNÍCH NANOKOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

Aktuálnost tématu disertační práce:

Disertační práce se zaměřuje na zlepšení technologií fotopolymerního 3D tisku pomocí tvorby nanokompozitů – tedy zaváděním polovodičových nanočástic do fotopolymerní pryskyřice. Podle autorčiných hypotéz by taková složka mohla usnadnit polymeraci, umožnit snížení koncentrace toxických látek a zároveň poskytnout lepší kontrolu nad mechanickými, elektrickými a tepelnými vlastnostmi výsledných objektů. Z pohledu vědeckého výzkumu lze nanokompozitní materiály považovat za mimořádně zajímavý objekt studia s širokým aplikačním potenciálem i mimo oblast 3D tisku.

Vzhledem k tomu, že dostupná literatura se fyzikálními mechanismy vlivu nanočástic na polymery i technickými aspekty těchto nanokompozitů zabývá jen velmi omezeně, je téma disertační práce bezpochyby aktuální a vědecky opodstatněné.

Splnění stanovených cílů:

Je třeba poznamenat, že navzdory rozsáhlému experimentálnímu materiálu prezentovanému v práci je míra zobecnění vědeckých závěrů omezená. Přesto jsou vědecká tvrzení uvedená v disertační práci podložena věcnými argumenty a opírají se o elegantní a originální interpretace experimentálních dat. Zároveň platnost experimentálních údajů nevyvolává žádné pochybnosti. Autorka použila řadu různých variant polymerace, různé typy pryskyřic i komerčně dostupné nanočástice. Tento přístup umožňuje předpokládat vysokou reprodukovatelnost připravených vzorků a zároveň výrazně omezuje vliv vedlejších efektů, které by mohly vznikat například v důsledku specifík syntetické nebo tiskové techniky, což by jinak zkomplikovalo vyhodnocení. Pro analýzu byly využity komplementární metody, přičemž některá měření (zejména infračervená spektroskopie) byla provedena na různých přístrojích. Tím bylo možné vyloučit případné chyby měření a současně odhalit nové jevy, například ty spojené s přechodem od reflexní ke transmisní spektroskopii. Za zvláštní zmínku stojí pečlivost, s níž autorka provedla další doplňující



experimenty i po zveřejnění hlavních výsledků. Taková následná potvrzení dříve formulovaných hypotéz výrazně zvyšují důvěru v spolehlivost experimentálních a technických výstupů, které jsou v disertaci předloženy k obhajobě.

Postup řešení problému a výsledky disertace:

Jedním z hlavních výsledků disertační práce je pozorování plasmonové rezonance u jedno-komponentních nanočástic oxidu zinečnatého. Zjištění tohoto jevu ve strukturách, které neobsahují chemicky volný kov, je velmi unikátní a otevírá nové možnosti využití nanočástic ZnO v technologických aplikacích. Dále práce prokazuje možnost vytvoření nanokompozitních materiálů kombinací běžně dostupných fotopolymerních vrstev s polovodičovými oxidovými nanočásticemi. Takto vnesené částice dodávají materiálu nové aplikační možnosti. Jak vyplývá z experimentálních dat uvedených v práci, přítomnost těchto částic ovlivňuje rychlost a kinetiku fotopolymerace, což umožňuje optimalizovat proces 3D tisku. Autorka navrhla a úspěšně ověřila vysvětlení tohoto jevu na příkladu částic TiO₂ s různou krystalografickou strukturou. Výsledky studia elektrické vodivosti připravených nanokompozitů zároveň umožnily formulovat kvalitativní představy o mechanismech vedení elektrického proudu v těchto systémech.

Význam pro praxi nebo rozvoj vědního oboru:

Praktická hodnota dosažených výsledků spočívá v ověření experimentálních metod pro studium polymerních nanokompozitů a v návrhu konkrétních postupů pro jejich modifikaci. Autorka nejen identifikovala omezení infračervené spektroskopie při analýze těchto materiálů, ale zároveň navrhla efektivní způsob studia těchto struktur, založený na sledování tepelných efektů probíhajících reakcí. Za významný aplikační přínos lze považovat i více než desetinásobné snížení elektrického odporu nanokompozitů, které bylo v práci prokázáno. Zcela nepochybně prakticky využitelná je také schopnost cíleně měnit modul pružnosti polymerních materiálů, jak bylo v práci rovněž doloženo. Tento efekt, zejména v případě lokálního zavádění nanočástic, umožňuje kompenzovat nadměrnou tvrdost výsledného výrobku. Tím dochází ke snížení mechanického napětí vznikajícího při polymeraci, což v konečném důsledku vede ke zvýšení pevnosti finálních produktů.

Formální úprava disertační práce a její jazyková úroveň:

Výsledky disertační práce jsou plně prezentovány ve dvou odborných článcích publikovaných v časopisech zařazených do prvního kvartilu dle impaktového faktoru. Jak vyplývá z textu disertace, podíl autorky na těchto pracích je významný. Předložené články se obsahově nepřekrývají, a v disertační práci nebyly zjištěny žádné známky plagiátorství. Lze tedy konstatovat, že prezentace výsledků i osobní přínos autorky k jejich dosažení odpovídají požadavkům, které jsou kladeny na dizertační práce v rámci doktorského studia. Grafická a jazyková úroveň práce je dobrá a odpovídá současným požadavkům na prezentaci a publikaci vědeckých výsledků.

Zda dizertační práce splňuje podmínky uvedené v § 47 odst. 4 zákona:

(4) Studium se řádně ukončuje státní doktorskou zkouškou a obhajobou disertační práce, kterými se prokazuje schopnost a připravenost k samostatné činnosti v oblasti výzkumu nebo vývoje nebo k



samostatné teoretické a tvůrčí umělecké činnosti. Disertační práce musí obsahovat původní a uveřejněné výsledky nebo výsledky přijaté k uveřejnění.¹⁾

Připomínky a dotazy:

Hlavním doporučením směrem k autorce je, aby se nebála věnovat více prostoru vědecké interpretaci pozorovaných jevů. Nabízí se možnost hlubšího výkladu a zasazení výsledků do širšího fyzikálního kontextu. Níže uvádím konkrétní poznámky, doporučení a otázky ke znění rukopisu:

- 1) Stejně jako u jiných rozsáhlých prací se i zde vyskytují drobné technické nedostatky. Například ve stručném abstraktu by měla být zkratka AZO zavedena hned při první zmínce o částicích oxidu zinečnatého dopovaného hliníkem. V některých částech kapitoly 2 autorka volně používá formulaci „this study“. Vzhledem k absenci bezprostředního odkazu není vždy zřejmé, zda se jedná o vlastní výzkum, nebo pokračující analýzu literatury. V textu se místy zbytečně opakují dřívější tvrzení. Práce, zejména ve druhé kapitole, trpí také nedostatkem jednotného stylu grafického zpracování. Obrázek 1 vyžaduje doplňující vysvětlení. Obrázek 22 obsahuje osy s dělením, které nejsou nijak popsány, a bylo by vhodné doplnit zvětšený výřez znázorňující nepřítomnost hystereze u nemodifikovaného polymeru. Pravděpodobně také došlo k věcné chybě ve větě „Regarding the electrical and dielectric properties, AZO NPs led to higher values of both volume and surface resistivity (Fig. 46)“ (str. 80), kde z kontextu vyplývá, že by místo zvýšení odporu mělo být uvedeno jeho snížení.
- 2) Následující tvrzení autorky: „Another avenue involves preparing specific surfaces, such as those with superamphiphobic properties capable of repelling not just water but also various oils and hydrophobic liquids. Utilizing surfaces with these properties reduces peeling force, facilitating faster print speeds, enhancing the success rate of prints, and improving overall print resolution [37]“ (str. 11) je poněkud nejasné. Vytváří se dojem, že zhoršení smáčivosti má vést ke zlepšení adheze, což působí poněkud kontrainuitivně.
- 3) Domnívám se, že tvrzení autorky „Upon light illumination, TiO₂ generates charge carriers that produce reactive oxygen species (ROS) at the surface of the NPs“ (str. 32) může být velmi důležité pro interpretaci experimentálních výsledků. Současně však zůstává poněkud nejednoznačné. Aktivní formy kyslíku (ROS) mohou vznikat z atmosférického vzduchu, a v takovém případě je nepravděpodobné, že by částice nacházející se hluboko v polymerní matici měly na polymeraci přímý vliv. Na druhou stranu mohou tyto reaktivní druhy vznikat také při částečném rozkladu samotného oxidu. V takovém případě by právě ony mohly sehrát rozhodující roli v chování pryskyřice během polymerace. Je třeba tento aspekt blíže upřesnit.
- 4) Podle mého názoru je kapitola 4 zpracována poněkud nešťastně. Není z ní zřejmé, jakým způsobem byly nanočástice zaváděny do pryskyřice ani jak byla zajištěna jejich homogenní disperze. Vzhledem k tvrzením autorky o tendenci nanočástic k aglomeraci je objasnění tohoto aspektu obzvláště důležité. V práci rovněž chybí informace o výsledcích měření optických reflexních spekter, na která se tato část odkazuje. Nebylo by zbytečné zdůvodnit použití STEM mikroskopie ve srovnání s klasickým SEM. Také postrádáme údaj o počtu opakovaných měření provedených v rámci jednotlivých experimentů. Závažnější a systematictější problém této kapitoly spočívá v následujícím: autorka použila dva různé typy radikálově polymerujících pryskyřic. Každý z nich byl modifikován jiným typem nanočástic. Pro polymeraci byly navíc použity dvě

¹⁾ § 10 zákona č. 35/1965 Sb., o dílech literárních, vědeckých a uměleckých (autorský zákon).

různé technické platformy – různé 3D tiskárny a odlišné UV zdroje. V důsledku toho se jednotlivé vzorky liší nejen typem nanočástic, ale i základní pryskyřicí a metodou polymerace. Tato různorodost přístupů narušuje systematickosti experimentu a komplikuje srovnání výsledků. Doporučuji tuto kapitolu doplnit vysvětlením, jaké důvody vedly k volbě jednotlivých materiálových systémů a přístupů, a jak byla zajištěna jejich vzájemná porovnatelnost.

- 5) Na začátku kapitoly 5.1 autorka zmiňuje plasmonovou rezonanci u nedopovaných částic ZnO. V literatuře se přitom tento jev běžně vyskytuje pouze u částic dopovaných. Unikátní pozorování by si zasloužilo detailnější diskusi a důkazy, že skutečně nejde o absorpci na hranici zakázaného pásma.
- 6) Bylo by velmi přínosné rozšířit tvrzení: „In the case of AZO NPs (Fig. 30B), the characteristic absorption peak is barely detectable and is shifted to 375 nm, which is caused by alumina doping.“ (str. 57–58). Domnívám se, že pouhý odkaz na obdobný jev v literatuře zde nestačí. Uvedení fyzikálních úvah o mechanismech, jimiž dopování hliníkem ovlivňuje optické vlastnosti oxidu zinečnatého, by výrazně posílilo vědeckou hodnotu práce.
- 7) Odstavec „In the case of TiO₂ NPs (Fig. 31), the absorbance of the NPs steadily decreased with illumination time...“ si žádá rozšíření a hlubší fyzikální interpretaci. Při popisu fotozesvětlení (photobleaching) by bylo vhodné uvést parametry světelného záření, kterému byl vzorek vystaven (vlnová délka, intenzita, doba expozice). Dále by bylo vhodné diskutovat, zda vzorky po ukončení ozáření relaxují, tedy zda dochází k obnově původního stavu, a navrhnout podrobnější fyzikální mechanismy odpovědné za tento jev.
- 8) Jeví se jako vhodné doplnit tabulku 4 o Taucovy grafy. Dále by bylo žádoucí objasnit, zda jev popsáný na obr. 31 ovlivňuje šířku zakázaného pásma. Rovněž by bylo užitečné využít data z obr. 31 k odhadu Urbachovy energie. Je možné, že pokles absorbance lze interpretovat právě prostřednictvím této veličiny.
- 9) Pokles konverze při zvyšující se koncentraci částic autorka vysvětluje rozptylem a odpovídajícím snížením efektivní intenzity ozáření. Domnívám se, že toto tvrzení by mělo být doplněno o kvantitativní odhady. Minimálně by bylo vhodné určit, jaké snížení ozářovací energie by vedlo ke stejnému účinku. Následně by stálo za to posoudit, zda koncentrace částic použité v experimentech jsou vůbec schopné vyvolat tak výrazný rozptylový efekt.
- 10) Pokud jsem správně pochopil, autorka používá in-situ IR spektroskopii, která zaznamenává procházející signál. V takovém případě však není zcela jasné, proč by měla být tato metoda citlivá pouze na povrchové jevy (str. 66).
- 11) Autorka předkládá zajímavé fyzikální vysvětlení rozdílů v účincích, které mají nanočástice TiO₂ s odlišnou krystalografickou strukturou na průběh polymerace (str. 69–70). Domnívám se však, že v rámci navržené interpretace by bylo vhodnější zaměřit se spíše na vliv energie fotonů než pouze na intenzitu ozáření. V kontextu celé práce by rovněž bylo velmi přínosné uvést spektrální charakteristiky zářičů použitých při polymeraci.
- 12) Při popisu obrázku 46 autorka hovoří o tunelovém jevu. V tomto kontextu je naprosto zásadní uvést hodnotu napětí použitého při měření elektrického odporu. Ještě důležitější je však provést kvantitativní odhady – zejména porovnání vzdálenosti mezi částicemi, použitého napětí a očekávané hodnoty tunelového proudu. Domnívám se, že tuto úlohu by autorka byla schopna vyřešit, a získané výsledky by poté bylo vhodné porovnat s daty ze STEM mikroskopie.
- 13) Většina modelů popisujících citlivost oxidu zinečnatého (ZnO) na UV záření jsou zprostředkovány přítomností kyslíku. Podstata těchto modelů spočívá v tom, že částice ZnO aktivně sorbují kyslík z atmosféry, který je následně uvolňován při ozáření UV světlem. Vzhledem k významné roli, kterou – dle kapitoly 2 – kyslík hraje v procesech fotopolymerace, by bylo vhodné tento faktor zohlednit při hodnocení vlivu ZnO částic na polymerační proces.



Zároveň bych rád zdůraznil, že mnohé z výše uvedených nedostatků mají technický charakter, případně představují podněty k vědecké diskusi a návrhům na další rozpracování tématu. Tyto připomínky nijak neovlivňují celkově pozitivní hodnocení práce a nesnižují její vědeckou, metodologickou ani aplikační hodnotu.

Celkové zhodnocení disertační práce:

Disertační práce autorky Martiny Korčuškové s názvem „VAT 3D tisk funkčních nanokompozitních materiálů“ představuje uzavřené a ucelené vědecké dílo. Zabývá se aktuálním a významným problémem aplikovaného výzkumu, konkrétně využitím polovodičových nanočástic pro cílené řízení vlastností fotopolymerních materiálů.

Předložená práce plně odpovídá všem požadavkům kladeným na disertační práce doktorského studia, a její autorka Martina Korčušková si jednoznačně zaslouží, aby jí byl udělen vědecký titul Ph.D.

Disertační práci Ing. Martiny Korčuškové **doporučuji / nedoporučuji** k obhajobě pro udělení akademického titulu “doktor” (Ph.D.).

V LIBERCI dne 20.7.2025

.....
Ing. Mateusz Fijalkowski, Ph.D.

