

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

opracowana na zlecenie Prof. dr hab. Natalii Golnik Dziekan Wydziału Mechatroniki Politechniki
Warszawskiej, numer zlecenia: WMt.521.22.2019 z dnia 31 maja 2019r.

TYTUŁ ROZPRAWY: **Technologia wytwarzania przewodów elektrycznych
z domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych**

AUTOR ROZPAWY: **mgr Sandra Lepak-Kuc**

PROMOTOR ROZPRAWY: **prof. dr hab. Małgorzata Jakubowska**

PROMOTOR POMOCNICZY: **dr inż. Agnieszka Łękawa-Raus**

1. Cel badań – teza rozprawy; ocena dobranych źródeł literatury

Rozprawa poświęcona jest chemicznej modyfikacji struktury włókien nanorurkowych CNT, jako jednej z najważniejszych metod poprawy ich parametrów elektrycznych, w celu rozwoju i zastosowań przewodów elektrycznych na bazie tych materiałów.

Podjęty przez Autorkę temat należy do zagadnień bardzo istotnych z punktu widzenia wytworzenia, przebadania właściwości, a w konsekwencji również produkcji przewodów elektrycznych konkurencyjnych do przewodów miedzianych, przeznaczonych do zastosowań w takich obszarach, jak: lotnictwo, telekomunikacja, przemysł kosmiczny. Główną przeszkodą zastosowań tych innowacyjnych materiałów jest niewystarczająca przewodność elektryczna obecnie wytwarzanych włókien CNT. Mimo intensywnych badań, których wyniki prezentowane są światowej literaturze, wiele aspektów procesu chemicznej modyfikacji struktury CNT, jako jednej z najważniejszych metod poprawy ich parametrów, nie zostało jeszcze przebadanych, a wiele publikowanych wyników jest dyskusyjnych.

Należy się więc zgodzić z Doktorantką, że niezbędne są szeroko zakrojone badania, mające na celu określenie maksymalnych, możliwych do uzyskania, przyrostów przewodności elektrycznej izolowanych włókien CNT. Badania te należą do trudnych i wymagających przeanalizowania wielu problemów, istotnych z punktu widzenia właściwości i zastosowań materiałów przewodowych na bazie włókien z nanorurek węglowych.

Na podstawie obszernych badań literaturowych Doktorantka sformułowała tezę rozprawy:

Poprzez modyfikację struktury włókien CNT, wytworzonych metodą FC-CVD, uwzględniającą domieszkowanie silnymi kwasami lub halogenami oraz hybrydyzację z grafenem możliwe jest uzyskanie poprawy konduktywności o co najmniej 800% oraz konduktywności właściwej o co najmniej 200%.

Udowodnienie tak postawionej tezy i realizacja celu rozprawy, który zdefiniowano jako:

opracowanie oryginalnej technologii wytwarzania przewodów elektrycznych z domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych

wymagały zaplanowania zakresu rozprawy, obejmującego:

- przebadanie wpływu materiałów oczyszczających i domieszkujących na poprawę właściwości elektrycznych nanowłókien węglowych;
- poznanie mechanizmów oczyszczania i domieszkowania włókien węglowych nanorurkowych, z rozgraniczeniem oddziaływania obu tych efektów na ich właściwości;
- sprawdzenie wpływu sekwencyjnego domieszkowania wieloma odczynnikami chemicznymi;
- zbadanie wpływu hybrydyzacji z grafenem na proces domieszkowania,
- określenie limitów stosowalności procedur domieszkowania oraz możliwych do otrzymania maksymalnych przyrostów przewodności elektrycznej;
- zbadanie otrzymanych materiałów, zarówno pod względem parametrów elektrycznych, jak i w zakresie ich charakterystyki materiałowej;
- wyznaczenie zakresu stosowalności metod oczyszczania i domieszkowania, w kontekście maksymalnej do osiągnięcia poprawy przewodności elektrycznej, a także wytrzymałości materiału nanorurkowego na działanie odczynników domieszkujących;
- badania nad wytworzeniem i zastosowaniami izolowanych włókien z nanorurek węglowych jako przewodów elektrycznych.

W moim przekonaniu, temat rozprawy, jej teza, cele badawcze i zakres zostały sformułowane prawidłowo. Oceniana rozprawa ma charakter teoretyczno-eksperymentalny i konstrukcyjny oraz charakteryzuje ją interdyscyplinarność w takich obszarach badawczych, jak: inżynieria materiałowa, technologia chemiczna, elektrotechnika oraz budowa i eksploatacja maszyn.

Sposób przeprowadzenia analizy źródeł i formułowania z niej wniosków

Autorka cytuje w rozprawie 407 pozycji literatury, z których zdecydowana większość została opublikowana w ostatniej dekadzie XXI wieku i ma zasięg światowy.

Obszar tematyczny źródeł jest odpowiedni do realizacji celów rozprawy, a wyciągnięte przez Doktorantkę wnioski świadczą o jej rozległej, interdyscyplinarnej wiedzy w zakresie rozwiązywanych w rozprawie problemów.

2. Rozwiązanie postawionego zadania, ocena poprawności przyjętych metod i założeń

Przedstawiona do recenzji rozprawa liczy 146 stron tekstu, a łącznie z literaturą 184 strony i jest podzielona na pięć głównych rozdziałów, z których pierwsze dwa: Wprowadzenie (I) i Analiza literaturowa (II) opracowane są na podstawie obszernej literatury. W III rozdziale przedstawiono Cel rozprawy, zaś główne rozdziały IV i V, najważniejsze dla osiągnięcia celu rozprawy i udowodnienia jej tezy, dotyczą metodyki badań, opisu wykorzystywanych materiałów oraz przeprowadzonych badań i analizy ich wyników.

Badania obejmowały trzy, istotne z punktu widzenia zastosowań przewodów z włókien CNT, technologie wytwarzania: (1) domieszkowanych włókien nanorurkowych, (2) hybrydowych włókien nanorurkowo-grafenowych oraz (3) kompozytowego włókna CNT, z wykorzystaniem zawiesiny polimerowo-nanorurkowej. W rozdziale V (podrozdział V.II) omówiono wytwarzanie izolowanych przewodów do zastosowań w maszynach elektrycznych oraz przewodów do zastosowań tekstronicznych.

Zastosowane w rozprawie metody pomiarowe zostały tak dobrane, aby kompleksowo scharakteryzować właściwości elektryczne i materiałowe wytwarzanych nanowłókien i przewodów. Obejmowały one pomiary rezystancji elektrycznej i wymiarów geometrycznych włókien CNT, badania

ich obciążalności prądowej, a także metody bazujące na termogravimetrii (TGA), spektroskopii Ramana i Skaningowej Mikroskopii Elektronowej (SEM), które posłużyły do scharakteryzowania stabilności termicznej wytwarzanych materiałów, ich składu, stopnia domieszkowania, analizy defektów strukturalnych oraz obrazowania powierzchni (topografii) próbek, ich krystalografii i wartości pola magnetycznego. Merytoryczną część pracy kończy podsumowanie i wnioski przedstawione w rozdziale VI.

Stwierdzam zatem, że Doktorantka, aby rozwiązać zdefiniowane w zakresie rozprawy zadania badawcze, przyjęła właściwe założenia i użyła adekwatnych metod badawczych.

3. Oryginalność rozprawy i samodzielny dorobek Doktorantki

Do oryginalnych osiągnięć mgr Sandry Lepak-Kuc należy zaliczyć:

- przeprowadzenie badań pozwalających na dobór odczynników domieszkujących, których zastosowanie we włóknach CNT daje efekt zwiększonej przewodności elektrycznej wytwarzanych materiałów przewodowych;
- opracowanie trzystopniowej procedury oczyszczania włókien nanorurkowych, obejmującej wygrzewanie materiałów CNT w atmosferze powietrza, poddanie ich działaniu rozpuszczalnika organicznego i moczenie włókna CNT w kwasie chlorowodorowym;
- opracowanie dwóch ścieżek procedury domieszkowania: kwasem nadchlorowym, poprzedzone traktowaniem stężonym nadtleniem wodoru, i domieszkowanie bromem, które dają w efekcie poprawę przewodności elektrycznej włókien nanorurkowych;
- opracowanie procedur i technologii hybrydyzacji włókien z nanorurek węglowych z grafenem - dobór techniki hybrydyzacji i materiału grafenowego - rozszerzone o etap hybrydyzacji z nanopłatkami grafenowymi;
- określenie mechanizmów przewodzenia w domieszkowanych włóknach hybrydowych;
- wytworzenie funkcjonalnego, izolowanego polimerem przewodu elektrycznego, którego dobre właściwości przewodzące potwierdzono uzwalając twornik silnika elektrycznego;
- przeprowadzenie badań nad wytworzeniem przewodów o przewodzącym rdzeniu nanorurkowym i przewodów fakturowanych, charakteryzujących się bardzo wysoką odpornością na zginanie i szerokim zakresem elastyczności przy ich rozciąganiu, do zastosowań w tekstronice;
- wytworzenie kompozytowego włókna nanorurkowo-polimerowego, możliwego do produkcji taną i prostą metodą, pozwalającą na jej przeskalowanie oraz wdrożenie w laboratoriach badawczych. Zaproponowana przez Doktorantkę metoda umożliwia wykonywanie elastycznych przewodów elektrycznych na bazie nanorurek węglowych o zróżnicowanych wymiarach oraz parametrach elektrycznych i mechanicznych, oraz umieszczenie ich bezpośrednio na tkaninach.

Część przedstawionych w rozprawie badań, dotyczących budowy stanowiska badawczego, zdjęć SEM, badań termograficznych i widm spektroskopii ramanowskiej była wykonana przez Doktorantkę we współpracy z ośrodkami badawczymi w kraju (Politechniki Lubelska i Poznańska, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie), a także we współpracy z ośrodkami zagranicznymi - uniwersytetami brytyjskimi w Cambridge i Cranfield - w zakresie pozyskania materiałów do domieszkowania i hybrydyzacji oraz obliczeń teoretycznych procedury wytwarzania domieszkowanych włókien hybrydowych nanorurkowo – grafenowych. Doktorantka odbyła także 4. miesięczny staż naukowy w uniwersytecie Cranfield w Wielkiej Brytanii, podczas którego m.in. wytworzyła materiał nanorurkowy dla realizacji zaplanowanych w ocenianej rozprawie zadań badawczych.

Nie umniejsza to w niczym samodzielności Doktorantki i oryginalności uzyskanych wyników, a świadczy o Jej zdolności do współpracy i prowadzenia interdyscyplinarnych i pionierskich badań w krajowych i międzynarodowych zespołach.

W moim przekonaniu, uzyskane przez Doktorantkę i wymienione wyżej, oryginalne osiągnięcia z bardzo dużym nadmiarem realizują postawione w rozprawie cele badawcze, a ich ważność,

w stosunku do aktualnego, reprezentowanego w światowej literaturze, stanu wiedzy jest niepodważalna. Świadczą o tym dobitnie opublikowane przez doktorantkę artykuły naukowe oraz udział w konferencjach międzynarodowych, na których zdobyła nagrody, m.in. za najlepszą prezentację (*Best Oral Presentation Award* na VI International Conference on Recent Advances in Composite Materials, 28.02. 2019). Wyniki badań zaowocowały także zgłoszeniem patentowym.

4. Poprawność redakcyjna rozprawy, zwięzłość i jasność sformułowań, uwagi do dyskusji

Redakcja rozprawy jest poprawna i na ogół staranna. Wkradły się pewne niedociągnięcia związane, na przykład z: nadmiernym podziałem rozprawy na podrozdziały (w rozdziale II, podrozdział 1 podzielony na 4 kolejne podrozdziały, niektóre zaledwie kilkuzdaniowe); nieprecyzyjnymi definicjami pewnych stosowanych w rozprawie wielkości fizycznych; nielicznymi błędami składniowymi, czy obecnymi, niemal we wszystkich rozprawach, literówkami, wynikającymi zwykle z pośpiechu w redagowaniu pracy a w ocenianej rozprawie, zapewne także z powodu jej obszerności merytorycznej i interdyscyplinarności. Tak jest w przypadku stosowanego słownictwa z zakresu szeroko pojętej elektryki.

Uwagi szczegółowe przedstawiono w rozdziale 4.1 recenzji, natomiast poniżej sformułowano uwagi do dyskusji, z prośbą, aby Doktoranta ustosunkowała się do nich podczas publicznej obrony:

1. Dyskusyjnym jest operowanie przez Doktorantkę pojęciem produkcji włókien i przewodów CNT (np., str. 4: „...rozprawa podejmuje problematykę produkcji innowacyjnych przewodów elektrycznych z włókien z nanorurek węglowych”, str. 15: „Podjęto się również opracowania autorskiej metody produkcji kompozytowych włókien z nanorurek węglowych”), zamiast bardziej poprawnym w kontekście celu i tezy rozprawy, pojęciem wytwarzania włókien i przewodów CNT. Jakiego typu badania przemysłowe należałoby wykonać, aby można było wdrożyć technologię wytwarzania przewodów CNT do produkcji przemysłowej? Jakie są aktualne ograniczenia i jakie szanse na taką produkcję?
2. Z poprzednim pytaniem wiąże się problem energochłonności procesu wytwarzania przewodów nanorurkowych na skalę przemysłową, a także odzyskiwania i utylizacji materiałów bazowych. Proszę o krótki komentarz w tej sprawie.
3. Perspektywa zastosowań włókien i przewodów CNT w elektrotechnologiach wiąże się z potrzebą określenia parametrów tych przewodów przy zmianach temperatury pracy oraz częstotliwości przewodzonego prądu i ich wpływu na właściwości elektryczne przewodów oraz na procesy gromadzenia w polu elektrycznym i magnetycznym. Czy Doktorantka próbowała wstępnie określić wpływ tych obu czynników, odnosząc właściwości materiałów CNT do konwencjonalnych materiałów nawojowych (miedź, aluminium, srebro)?
4. Jak ocenia Pani możliwości wykorzystania wytwarzanych metodami opisanymi w rozprawie włókien nanorurkowych, jako materiału elektrodowego i rozgraniczającego w ogniwach elektrochemicznych, superkondensatorach i innych układach gromadzenia energii?

4.1. Wybrane uwagi szczegółowe

Wszystkie uwagi szczegółowe edytorskie i literówki przekazano Autorce rozprawy, wymieniając poniżej wybrane, związane z nieprecyzyjnym definiowaniem wielkości fizycznych:

Str. 5 SKRÓTY – powinno być raczej WYKAZ UŻYWANYCH SKRÓTÓW i WIELKOŚCI FIZYCZNYCH, przy czym, przy wielkościach fizycznych dobrze jest podać jednostkę, wtedy nie byłoby problemów z definicją;

Str. 9 – gęstość czego? w domyśle masy?, a może prądu, albo energii? Ta sama uwaga do strony 34: „...parametr przewodności właściwej podzielonej przez gęstość liniową” czego?

Str. 13 – jest w wysokich częstotliwościach a powinno być: przy wysokich częstotliwościach;

Str. 14 – jest „...globalny wpływ, głównie w przemyśle...” wpływ na co?; poniżej na tej samej stronie jest: „...jednorodne i spójne systemy elektryczne” Co należy przez to rozumieć? Na tej samej stronie

poniżej jest : „...możliwość użycia gazów cieplarnianych przy produkcji przewodów CNT” – czy na pewno chodzi o przewagę przewodów nanorurkowych nad miedzianymi? czy raczej o przewagę procesu produkcyjnego, w którym gazy cieplarniane są surowcem przy wytwarzaniu nanoprzewodów?

Str. 17 jest „hybrydyzacja sp^2 – nie objaśniono tego skrótu w oznaczeniach, i można się zasugerować, że 2 oznacza pozycję literatury, ponieważ są 3 rodzaje hybrydyzacji zapewniające największą trwałość cząsteczek i najmniejszą wartość ich energii wewnętrznej: sp , sp^2 i sp^3

Str. 20: jest: „Najczęściej substratem węglowodory...” - brakuje : są

- jest „z zakresie” - powinno być „w zakresie” albo „z zakresu”;

Str. 37: jest „... najlepsze elektroniczne sprzężenie” określenie niepoprawne: powinno być: sprzężenie elektryczne,

Str. 41: i dalsze, Autorka nie stosuje konsekwentnie poprawnego słownictwa do opisu zjawisk związanych z rezystancją/rezystywnością bądź konduktancją/konduktywnością - pierwsza dotyczy przewodu jako rezystora, a druga materiału; np.: na stronie 42 jest: Zaobserwowali 2,5-krotny spadek rezystancji materiału oraz około 4-ro krotny wzrost konduktywności” - odwrotnością rezystancji jest konduktancja a odwrotnością konduktywności jest rezystywność!

Str. 42 nie „oporności” a oporu elektrycznego albo rezystancji, w następnym zdaniu jest „spadek rezystancji” a nie oporności, a kilka zdań dalej jest „zwiększeniem ich przewodności elektrycznej”

Str. 55 i dalsze- Doktorantka operuje pojęciem wytrzymałości prądowej przewodów elektrycznych, co jest niepoprawne, powinno być obciążalność prądowa, natomiast wytrzymałość elektryczna na przebicie dotyczy izolacji przewodów. Również nieprecyzyjne jest stwierdzenie, że „parametr ten (wytrzymałość prądowa) wskazuje, jaki prąd można przepuścić przez przewód przed jego zerwaniem”. Prąd elektryczny w przewodzie może mieć skutki dynamiczne, prowadzące do jego przerwania, w przypadku nagłego krótkotrwałego impulsu prądowego, np. na skutek zwarć w obwodzie elektrycznym oraz skutki cieplne (termiczne) przy przepływie długotrwałym prądu o wartości niewiele większej od znamionowej, prowadzące do stopienia izolacji a nie do przerwania, jak pisze Doktorantka na tej samej stronie, powołując się na publikację 353 („.....co z kolei skutkuje przerwaniem struktury - czego?).

Str. 87: Podpis pod rysunkiem V.1.17, ani dalszy opis na tej samej stronie i kolejnej, nie objaśniają poprawnie zawartych na rysunku szczegółów.

Przedstawione uwagi szczegółowe nie umniejszają wysokiej oceny rozprawy, wartości uzyskanych wyników i jej walorów aplikacyjnych.

4.2. Przydatność rozprawy dla techniki i przemysłu

Przedstawione w rozprawie doktorskiej mgr Sandry Lepak-Kuc zagadnienia związane z metodami wytwarzania włókien i przewodów CNT, analizą ich właściwości elektrycznych, mechanicznych i materiałowych należy uznać za istotne dla zastosowań w przemyśle.

PODSUMOWANIE I WNIOSK KOŃCOWY

Po zapoznaniu się z zakresem badań naukowych i wnioskami sformułowanymi przez Doktorantkę, uważam że rozprawa wnosi istotny wkład do problematyki wytwarzania przewodów elektrycznych z domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych, a wskazane uwagi szczegółowe i dyskusyjne nie mają większego wpływu na ogólną bardzo dobrą ocenę rozprawy.

Autorka wykazała się dużym zasobem wiedzy teoretycznej, szczegółową znajomością zagadnień objętych tematyką pracy i zdolnością do prowadzenia badań naukowych we współpracy z krajowymi i międzynarodowymi ośrodkami i laboratoriami naukowymi, potwierdzając tym samym zdolność roszczenia wiedzy w uprawianej dyscyplinie naukowej budowa i eksploatacja Maszyn.

Podsumowując, stwierdzam że opiniowana rozprawa doktorska mgr Sandry Lepak-Kuc pt.: „**Technologia wytwarzania przewodów elektrycznych z domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych**” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca

2003r. o stopniach naukowym i tytule naukowym...(z późniejszymi zmianami) w odniesieniu do dyscypliny budowa i eksploatacja maszyn.

Wniosuję o dopuszczenie mgr Sandry Lepak-Kuc do publicznej dyskusji i obrony rozprawy doktorskiej przed Komisją Doktorską wyznaczoną przez Radę Wydziału Mechatroniki Politechniki Warszawskiej.

Składam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Sandry Lepak-Kuc, który uzasadniam bardzo bogatą merytoryczną zawartością badań, oryginalnością osiągnięć i samodzielnością Doktorantki w formułowaniu wniosków i upowszechnianiu wyników badań naukowych.



(prof. dr hab. inż. Henryka Danuta Stryczewska)