

Gliwice, 16.06.2019 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sandry Lepak-Kuc zatytułowanej
„Technologia wytwarzania przewodów elektrycznych z domieszkowanych
włókien z nanorurek węglowych”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa dotyczy wykorzystania nanostruktur węglowych (nanorurek węglowych i grafenu) do wytworzenia z nich przewodów elektrycznych. Praca została przygotowana pod nadzorem Pani prof. dr hab. inż. Małgorzaty Jakubowskiej będącej promotorem oraz Pani dr inż. Agnieszki Łękawy-Raus pełniącej funkcję promotora pomocniczego.

Od czasu zmierzenia przewodnictwa elektrycznego pojedynczych nanorurek węglowych i płatków grafenu, które okazało się znacznie przewyższać osiągnięcia tradycyjnych materiałów wykorzystywanych do tego celu (Cu, Al), na całym świecie trwają szeroko zakrojone prace by przełożyć to odkrycie na konkretne rozwiązania w sferze gospodarczej. Niestety, makroskopowe sieci zbudowane z tych nanomateriałów węglowych takich jak włókna i filmy (będące obiektem badań przedłożonej pracy) okazały się posiadać wartości przewodnictwa elektrycznego znacznie niższe od oczekiwanych. Jest to spowodowane szeregiem problemów technologicznych, które muszą zostać rozwiązane by móc w pełni skorzystać z potencjału nanomateriałów węglowych w życiu codziennym. Co zostanie przedstawione w dalszej recenzji, przedstawiona praca wychodzi tym problemom naprzeciw zarówno na poziomie badań podstawowych jak i aplikacyjnych.

Rozprawa liczy 184 strony, na które składa się 7 rozdziałów (Wprowadzenie, Analiza literaturowa, Cel pracy, Metodyka badań oraz wykorzystane materiały, Przeprowadzone badania, Podsumowanie i Wnioski, Literatura) oraz 407 odnośników literaturowych. Sam zakres literatury bardzo dobrze pokazuje jak istotny i aktualny jest temat podjęty przez Autorkę. Część wstępna została przygotowana w sposób sumienny i krytyczny, co dowodzi o dobrym rozeznaniu na temat stanu techniki.

Silesian University of Technology
Faculty of Chemistry
Functional Nanomaterials Group

ul. Krzywoustego 4, pok. 5, 44-100 Gliwice, Poland
+48 32 237 10 82
Dawid.Janas@polsl.pl

NIP 651 020 07 56
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 5056

Po opisanium budowy, właściwości oraz metod syntezy nanorurek węglowych, zaprezentowano spektrum technik pozwalających na wytwarzanie makrostruktur zarówno na mokro jak i na sucho. Istotnym wkładem jest analiza włókien otrzymanych różnymi sposobami z wyraźnym zaznaczeniem dlaczego właściwości elektryczne, mechaniczne i termiczne odbiegają od tych dla pojedynczych nanorurek węglowych. Jest to niebagatelne gdyż pozwala wyjaśnić szerszemu środowisku czemu od ponad ćwierć wieku, gdy nanorurki węglowe zostały spopularyzowane przez japońskiego badacza Sumio Iijimę, właściwości makroskopowych obiektów z nich zbudowanych wciąż nie spełniają pokładanych nadziei, co blokuje ich szersze wdrożenie do gospodarki. W tym kontekście najważniejsze jest jednak to, że krytyczny przegląd literatury przeprowadzony przez Autorkę pozwolił wyraźnie nakreślić przewodni cel pracy i sprecyzować wyzwania B+R, które należy podjąć podczas pracy badawczej by uniknąć albo załagodzić skutki kluczowych problemów na tym froncie.

Rozdział IV opisujący metodykę badań dobrze obrazuje spektrum technik eksperymentalnych, z którymi zapoznała się Autorka wzbogacając swój warsztat naukowy: SEM, TGA, spektroskopia Ramana, *etc.* Co warte zauważenia, w toku prac zbudowano również szereg stanowisk, które pozwoliły na wnikliwą charakterystykę materiału. Pozytywnie odbieram dobór materiałów i odczynników, gdyż w pracy wykorzystano różnego rodzaju nanorurki węglowe bądź grafen, jak również szeroki zakres odczynników chemicznych mających na celu oczyszczenie lub domieszkowanie makrostruktur. Skomplikowana natura nanomateriałów węglowych wymaga wielotorowego podejścia do zagadnień z nim związanych. Literatura naukowa w tym obszarze niestety obfituje w prace nie mające tego na uwadze, w związku z czym należy pozytywnie ocenić dojrzałe odmienne podejście Autorki do tego tematu.

Clou rozprawy doktorskiej stanowi wkład w następujące problemy nanotechnologii węglowych (pozwoliłem sobie również skierować kilka pytań do Autorki pracy):

- 1) *Heterogeniczność materiału* – syntezowane nanorurki węglowe mają dziesiątki różnych chiralności, co powoduje, że ich właściwości są uśrednione. Co więcej, materiał często zawiera zanieczyszczenia innymi formami węgla i pozostałości po katalizatorze wykorzystywanym podczas syntezy. Autorka obrała za cel zaproponowanie rozwiązań do problemów drugiego typu. Opracowała szereg protokołów pozwalających na usunięcie węgla amorficznego (poprzez wygrzewanie w temperaturze 400°C), zanieczyszczeń organicznych (wykorzystując rozpuszczalniki o różnej lepkości i polarności) oraz katalizatora metalicznego (wystawiając materiał m.in. na działanie kwasu solnego).



Mając na celu wytworzenie materiału o znacznie poprawionych właściwościach elektrycznych, na każdym etapie badała wpływ obróbki na konduktywność oraz konduktywność właściwą (istotne dla rozwiązań elektrycznych, w których waga gra istotną rolę – przykładowo w samolotach czy samochodach). Efektem prac było podwojenie obu tych wartości. Szczególnie interesujący jest zaobserwowany efekt puchnięcia nanostruktur węglowych po wystawieniu na działanie nadtlenku wodoru, który ma być eksplorowany przez Autorkę w trakcie dalszych badań.

- Co było podstawą wyboru dwupunktowego pomiar rezystancji elektrycznej ?
- Czy prowadzono również próby usunięcia katalizatora przez wygrzanie w wysokotemperaturowym piecu? HCl mimo swoich zalet nie jest w stanie skutecznie usunąć trudniej dostępnych form katalizatora.

2) *Niskie przewodnictwo elektryczne* – środowisko naukowe opracowało szereg rozwiązań, które mogą być zastosowane by poprawić niezadowalające przewodnictwo elektryczne układów z nanorurek węglowych. Jedną z wygodniejszych i bardzo skutecznych metod jest domieszkowanie materiału. Autorka pracy zaproponowała i przebadła bibliotekę związków domieszkujących takich jak halogeny (I_2 , Cl_2 , Br_2), związki międzyhalogenowe (ICl), kwasy (HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, etc.) oraz wiele innych, a także ich kombinacje. Na wyróżnienie zasługuje opracowanie precyzyjnych metodologii prowadzących do znacznego poprawienia właściwości elektrycznych nanorurkowych włókien. Dodatkowo, przeprowadzono analizę jaki wpływ ma dodatek tych czynników na mikrostrukturę materiału (SEM) i (do pewnego wymiaru) jego skład chemiczny (spektroskopia Ramana). Wykorzystanie precyzyjnych metod badania chemii materiału takich jak XPS pozwoliłoby na ściślejsze określenie czy domieszkowanie jest fizyczne czy chemiczne, a jeśli chemiczne to jakie dokładnie zmiany powoduje w nanowęglowej architekturze. Tym niemniej, nie to, a aspekt aplikacyjny był głównym celem badawczym Autorki, stąd stwierdzenie to nie powinno być postrzegane jako niedoskonałość pracy, lecz jako sugestia potencjalnych możliwości rozszerzenia badań o te obszary w przyszłości. Odstawiając dygresję na bok, Autorka zaproponowała dwie obiecujące ścieżki domieszkowania materiału, z czego jedna wykorzystuje zaobserwowany efekt pęcznienia materiału po wystawieniu na działanie H_2O_2 . Dzięki temu, poprawiono przewodnictwo elektryczne materiału niemal o rząd wielkości. Określono także okno operacyjne domieszkowania.



Pani mgr Sandra Lepak-Kuc wytworzyła i przebadła także materiały hybrydowe: nanorurki węglowe – grafen. Trzy typy grafenu o znacznie odmiennej od siebie mikrostrukturze zostały wykorzystane by stwierdzić czy, a jeśli tak, to jak bardzo mogą poprawić przewodnictwo elektryczne nanorurkowej sieci. Przewodnictwo elektryczne takich układów hybrydowych okazało się być zdecydowanie wyższe od wyjściowego materiału (co ciekawe – po zamoczeniu w dyspersji, nie napyleniu). Materiał o największej grubości płatków (8 – 15 nm) dał najlepsze wyniki. Osobną kwestią pozostaje na ile zasadne przez producenta jest nazywanie takiego materiału grafenem (zakładając dystans między płaszczyznami 0.34 nm daje to od 23 do 44 warstw). Warto byłoby porównać czy podobną korzyść dałby dużo tańszy grafit.

Autorka na podstawie swoich badań w tym obszarze poczyniła jeszcze jedną istotną obserwację: taki materiał hybrydowy daje się jeszcze efektywniej domieszkować w porównaniu z włóknem składającym się wyłącznie z nanorurek węglowych. Jest to silne wskazanie, że budowanie takich hierarchicznych układów jest uzasadnione i może dać obiecujące właściwości. Co więcej, pozytywnie odbieram próby zrozumienia działania tych układów poprzez nawiązanie współpracy z osobą odpowiedzialną za modelowanie komputerowe.

- Termogramy (Strona 81) wskazują na znaczną ilość czynnika domieszkującego w materiale. Czy badano przewodnictwo elektryczne domieszkowanych nanorurek węglowych w funkcji stężenia tych czynników?
- Czy badano również intensywność oraz kształt pasma 2D by uzyskać więcej informacji o wykorzystanym materiale grafenowym?
- Czy inne metody badawcze potwierdziły obecność jednościennych nanorurek węglowych? Obraz SEM (Strona 132) wskazuje na sporą średnicę materiału, a kształt widma Ramana (Strona 133) w niskim zakresie przesunięć sugeruje, że prawdopodobnie zbliżamy się do ograniczeń sprzętowych.
- Jedną z niewątpliwych elementów innowacyjności przedłożonej rozprawy doktorskiej są pomiary wytrzymałości prądowej szerokiej gamy studiowanych nanomateriałów węglowych. Zastanawiam się jak rozwiązano problem normalizacji tych danych (przykładowo Strona 106). Wprowadzając grafen do nanorurek węglowych poprawiamy konduktancję m.in. przez zwiększenie ilości materiału przewodzącego, ale niekoniecznie konduktywność. Czy domieszkowanie miało wpływ na średnicę włókien?



- Utlenianie jako droga do poprawy właściwości elektrycznych nanostruktur węglowych jest ryzykowna z wiadomych względów. Zatem, czy stosunkowa duża ilość żelaza w materiale po reakcji Fentona może być powodem zaobserwowanego zwiększenia przewodnictwa elektrycznego?

- Czy czynniki domieszkujące mają wpływ na metaliczne nanorurki węglowe?

Szeroki zakres prowadzonych prac otwiera nowe perspektywy, ale rodzi także wiele pytań.

3) *Brak skutecznych i wygodnych technik izolacji materiału* – użyteczny cel jakim było zwiększenie gotowości technologicznej przewodów z nanorurek węglowych objął obszarem prac także bardzo istotną kwestię izolacji elektrycznej takiego materiału. Pomimo często nieprzychylniej chemii powierzchni nanorurek węglowych z uznaniem odebrałem wyniki prac Autorki, która wykorzystując wybrane polimery była w stanie skutecznie izolować włókna. Co więcej, rozszerzając zakres tych badań udało się także powlekać materiał polimerami termoplastycznymi. W świetle zaprezentowanych obrazów SEM, należy docenić te starania, gdyż było to możliwe do przeprowadzenia w sposób ciągły, a warstwa izolującego polimeru jest jednorodna i regularna.

Duże wrażenie zrobiła na mnie zaprezentowana metoda wytwarzania kompozytowego włókna polimer – nanorurki węglowe z aż 40% zawartością nanowęgla. Przewodnictwo elektryczne takiego układu było znacznie wyższe niż alternatywne rozwiązania prezentowane w literaturze na bazie poliuretanów.

W dalszej części pracy potwierdzono słuszność koncepcji zastosowania włókien z nanorurek węglowych jako przewody elektryczne. Wyprodukowano i przetestowano takie nanowęglowe przewody jako element funkcjonalnej odzieży oraz jako uzwojenie maszyn elektrycznych. Gruntownie analizowano także jak można kształtować materiał by odpowiadał przewidywanemu zastosowaniu.

- Na koniec, chciałbym zapytać co w opinii Autorki jest największym wyzwaniem, stojącym przed technologią włókien z nanorurek węglowych, którego pokonanie umożliwiłoby zastosowanie tego materiału w życiu codziennym przewyższając swoimi osiągnięciami tradycyjne materiały?

Co nie umniejsza wartości merytorycznej pracy, znalazło się w niej kilka nieścisłości i błędów, z których najważniejsze wymienię poniżej:

- 1) Strona 26 – Metodę otrzymywania filmów z nanorurek węglowych poprzez FC-CVD określiłbym mianem wygodnej, a niekoniecznie „wydajnej”. Drugie pojęcie odnosi się raczej do stosunku masy produktu otrzymanego do jego przewidywanej teoretycznej masy, a stosunek ten jest niewielki dla FC-CVD.
- 2) Strona 47 – „Włókna mogą pracować w środowisku utleniającym” – to zależy z jak bardzo utleniającym środowiskiem mamy do czynienia. Nawet nanorurki węglowe mają swoje ograniczenia w tym względzie – zwłaszcza gdy materiał zawiera nawet niewielką ilość defektów. W takim wypadku jego stabilność chemiczna w warunkach utleniających maleje drastycznie.
- 3) Strona 51 – ICl to chlorek jodu, nie jodek chloru.
- 4) Strona 83 – Pasma D odpowiada strukturom węglowym o hybrydyzacji sp^3 .
- 5) Strona 84 oraz inne obszary pracy – dużo bardziej popularne jest określenie „czystości” nanomateriału węglowego jako stosunek I_D/I_G aniżeli I_G/I_D . Prezentacja wyników w taki sposób ułatwia ich porównanie z literaturą.
- 6) Strona 84 oraz 104 – w wykresach spektroskopii Ramana bardziej adekwatnym byłoby opisanie jednostki cm^{-1} jako liczba falowa lub przesunięcie (zamiast zastosowanego terminu „częstotliwość”)

Najistotniejszym mankamentem merytorycznym natomiast jest brak słupków błędów w wykresach zaprezentowanych na stronach 64, 68, 77, 95 oraz 100. Jak słusznie zauważa Autorka, jednym z problemów nanomateriałów węglowych jest niejednorodność struktury, a co, za tym idzie ich właściwości. Zaprezentowanie tej informacji pozwoliłoby mieć bardziej precyzyjny pogląd na ile zaobserwowane różnice są istotne statystycznie.

Na koniec, strona 146 wskazuje na aktywną działalność naukową Autorki, której owocem było 11 artykułów naukowych (część w recenzji). Niektóre z nich znalazły się w czasopismach z listy JCR. Wyniki były prezentowane również na międzynarodowych konferencjach. *In plus* byłoby zamieszczenie takich informacji w przejrzystej formie tabularycznej by móc dokładniej zapoznać się z tymi dokonaniem.

Podsumowując, chciałbym jednak podkreślić, że wszystkie obrane cele badawcze zostały osiągnięte, a jakość rozprawy doktorskiej świadczy o dojrzałości naukowej Autorki.



Faculty of Chemistry
Head of Functional Nanomaterials Group (www.fnano.eu)

Dawid Janas, PhD DSc

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr Sandry Lepak-Kuc zatytułowanej „*Technologia wytwarzania przewodów elektrycznych z domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych*” jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r., wraz z późniejszymi zmianami). Wnioskuję do Rady Wydziału Mechatroniki Politechniki Warszawskiej o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ze względu na duży dorobek naukowy Autorki będący konsekwencją szerokiego zakresu wykonanych w ramach pracy badań, stawiam wniosek o wyróżnienie dysertacji.

Silesian University of Technology
Faculty of Chemistry
Functional Nanomaterials Group

ul. Krzywoustego 4, pok. 5, 44-100 Gliwice, Poland
+48 32 237 10 82
Dawid.Janas@polsl.pl

NIP 651 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 5056



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

