

Dr hab. Małgorzata Suchańska

Politechnika Świętokrzyska

Wydział Elektrotechniki, Automatyki i Informatyki

Katedra Systemów Informatycznych

Pracownia Charakteryzacji Materiałów Dla Optoelektroniki, Nanoelektroniki i Fotoniki

Kielce 7 październik 2021

Recenzja dotyczy rozprawy doktorskiej

Mgr Michała Soszyńskiego zatytułowanej

„Otrzymywanie nanowłókien węgla krzemu na drodze syntezy spaleniwowej”,

**która została wykonana w Pracowni Fizykochemii Nanomateriałów Zakładu Dydaktycznego
Chemii Fizycznej i Radiochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego**

pod kierunkiem

Prof. dr hab. Andrzeja Kudelskiego

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Michała Soszyńskiego „Otrzymywanie nanowłókien węgla krzemu na drodze syntezy spaleniwowej” wpisuje się w tematykę poszukiwania nowych technologii otrzymywania różnego rodzaju materiałów o nanometrycznej strukturze i o unikalnych właściwościach fizyko-chemicznych. Nanotechnologia jest jednym z najbardziej dynamicznie rozwijających się działów nauki o materiałach. W badaniach tych niezwykle istotne jest znalezienie optimum pomiędzy parametrami procesu technologicznego i jego energochłonnością, a ilością oraz jakością uzyskanych nanostruktur. Nanomateriały potrafimy produkować wieloma metodami, wciąż jednak poszukuje się nowych technik, efektywniejszych niż stosowane obecnie. Problem sam w sobie nie jest prosty, więc przed badaczami poszukującymi nowych rozwiązań w tej dziedzinie, stoją zarówno problemy natury technologicznej (inżynierskiej) jak i szereg nierozwiązanych zagadnień z zakresu badań podstawowych (np. teoretyczny opis modelu wzrostu nanostruktur w procesie syntezy).

Autor w swoich badaniach wykorzystuje samorozprzestrzeniającą się syntezę wysokotemperaturową (ang. SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis) w celu uzyskania

nanowłókien węgla krzemu (NWSiC) o pożądanej morfologii i czystości. Wybrana metoda otrzymywania NWSiC (synteza spalenkowa, czyli autogeniczny i egzotermiczny proces typu redox), umożliwia otrzymanie wielu związków, przede wszystkim w obszarze tzw. ceramiki specjalnej i kompozytowej. Należą do nich węgliki, azotki, borki, krzemki czy cermetale, których produkcja na drodze wysokotemperaturowych procesów konwencjonalnych jest znacznie bardziej czasochłonna. Podstawowym ograniczeniem stosowanej metody jest brak dokładnego opisu teoretycznego, który ułatwiłby optymalizację warunków prowadzenia reakcji i umożliwił precyzyjne projektowanie procesu syntezy badanego materiału.

Praca ma klasyczny układ i składa się z części literaturowej oraz części eksperymentalnej. Całość liczy 146 strony, 132 odsyłacze do pozycji literaturowych oraz liczne rysunki, tabele i fotografie, niestety brak spisu tych ostatnich. Na początku pracy, autor zamieścił streszczenia w języku polskim i angielskim, a także spis stosowanych akronimów. W części literaturowej, na 51 stronach (strony 13-64) w trzech rozdziałach, Autor dokładnie omówił, najpierw samą metodę syntezy spalenkowej (SHS) i jej liczne warianty oraz opisał właściwości i zastosowania węgla krzemu. Szczególnie dużo uwagi poświęcił materiałowi o morfologii 1D, jego właściwościom i metodom otrzymywania. Uważam, że ta część rozprawy, oparta na dyskusji aktualnej literatury źródłowej stanowi dobre wprowadzenie do dalej opisanych badań własnych Autora.

W rozdziale 4" Autor omówił, niestety dość pobieżnie, metody analizy nanomateriałów. Rozdział ten jest krótki (liczy 8 stron), gdyż Autor ograniczył się do opisu ogólnie znanych metod charakteryzacji (technik mikroskopowych, dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramana i podczerwieni). Metody te Autor wybrał poprawnie, gdyż pozwalają potwierdzić obecność nanowłókien SiC w produktach syntezy oraz ustalić skład chemiczny, morfologię oraz strukturę materiału. Zdaniem recenzenta cenne i interesujące byłoby poszerzenie tego rozdziału o metody ilościowej charakteryzacji NWSiC, np. analizę fraktalną.

W eksperymentalnej części pracy, która obejmuje strony 65-131, Autor szczegółowo opisał układ eksperymentalny, przeprowadzone badania parametryczne prowadzące do syntezy nanowłókien węgla krzemu oraz omówił uzyskane wyniki.

Należy podkreślić duży nakład pracy Autora, który przeprowadził ponad 50 cykli syntezy spalenkowej z wykorzystaniem krzemu, poli(tetrafluoroetyleny), poli(fluorku winylidenu) oraz sadzy technicznej w różnych konfiguracjach składu i zawartości poszczególnych reagentów w mieszaninie wyjściowej, a także w różnych atmosferach gazowych, zanim dobrał najbardziej pożądane parametry procesu, do uzyskania NWSiC o założonych wcześniej parametrach. W części tej Autor bardzo szczegółowo omówił konstrukcję reaktora, sugerując potencjalne modyfikacje (np. zwiększenie objętości reaktora). Szczegółowo przetestował różne rodzaje drutów oporowych w kontekście minimalizacji niepożądanych reakcji oraz relacji napięcie temperatura (Tabela 4). Pokazał doświadczalnie, że taśma węglowa jest najbardziej obiecującym inicjatorem syntezy spalenkowej. Dużo uwagi poświęcił doborowi pary reduktor – utleniacz koncentrując się na poszukiwaniu najbardziej efektywnego źródła węgla. Większość eksperymentów ma charakter pilotażowy, a ich wartość polega na ukierunkowaniu prac przyszłych badaczy.

Całość pracy kończy zestawienie dorobku publikacyjnego Pana mgr Michała Soszyńskiego (w sumie 12 pozycji, w tym 7 związanych bezpośrednio z tematyką rozprawy), spis zgłoszeń patentowych (2 pozycje, nie dotyczące tematyki rozprawy) oraz wyszczególnił własny udział w 5 projektach badawczych, w tym tylko dwa dotyczyły zagadnień związanych z tematyką rozprawy. Warty podkreślenia jest szeroki zakres zainteresowań naukowych Autora, wykraczający poza tematykę rozprawy.

Ocena merytoryczna

Celem badań Autora była parametryzacja syntezy spaleniowej w kierunku zachowania pewnej kontroli wydajności reakcji oraz otrzymania nanowłókien węgla krzemu, o pożądanej strukturze i morfologii. Wymagało to przeprowadzenia wielu badań przygotowawczych oraz przeprowadzenia oceny kilkudziesięciu zestawów parametrów procesowych. Ten ambitny cel wymagał od Autora szerokiej wiedzy i doświadczenia w pracy eksperymentalnej, gruntownej znajomości literatury przedmiotu, a także dobrej intuicji badawczej. Należy podkreślić, że Autor dobrze sprostał tym wymaganiom.

Niezaprzeczalnym i największym atutem prezentowanej pracy, jest udowodnienie, że metoda syntezy spaleniowej dobrze nadaje się do otrzymywania nanowłókien węgla krzemu o założonej strukturze i morfologii. Autor wykazał, że struktura i morfologia otrzymywanych NWSiC jest ściśle zależna od parametrów procesu, jednakże ze względu na złożoność procesu syntezy, nie udało się Autorowi sprecyzować konkretnych zaleceń technologicznych. Należy podkreślić, że mimo to wychwycił pewne zależności, które pozwalają na częściową kontrolę wydajności procesu. Do istotnych zmiennych Autor zaliczył: odpowiedni dobór pary reduktor – utleniacz, stopień rozdrobnienia i rodzaju substratów oraz dobór rodzaju atmosfery w reaktorze.

Należy podkreślić bardzo szeroki zakres prac doświadczalnych, które Autor musiał wykonać w celu dogłębnego przebadania procesu otrzymywania NWSiC na drodze syntezy spaleniowej. Niezwykle obszerny jest Rozdział 6 (str 74-123), który stanowi „serce” pracy, i przedstawia obszerne badania parametrów procesowych syntezy wpływających na jakość i morfologię otrzymywanych nanowłókien SiC. Dokonując analizy obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego SEM oszacował średnice i długości uzyskanych nanostruktur. Wyniki są bogato udokumentowane obrazami SEM dyfraktogramami XRD, widmami EDX oraz przedstawione w tabelach. Ich zróżnicowanie wynika np. z użytego rodzaju gazu w komorze reaktora. Autor doświadczalnie udowodnił, że bardzo dobre parametry nanowłókien (średnica do 100 nm i długości kilkudziesięciu mikrometrów) można uzyskać w atmosferze powietrza i tlenku węgla (II). A także, że rozmiar ziaren krzemu nie wpływa znacząco na średnicę włókien.

Dużym atutem pracy jest ekologiczne podejście Autora do postawionego zadania przedstawione w Rozdziale 7. Znalazł on sposób na obniżenie kosztów syntezy NWSiC, poprzez poszukiwanie tańszych i odpadowych zamienników krzemu i teflonu, co jest niezwykle ważne z punktu widzenia kosztochłonności proponowanej metody i jej wdrożeń przemysłowych. Stosując krzem odpadowy z paneli słonecznych uzyskał nanostruktury jednowymiarowe o zadowalającej średnicy 200-300 nm i kilkudziesięciu mikrometrach długości. Otwiera to nowe pole dla dalszych badań naukowych.

Zdaniem Recenzenta, celowe byłoby poświęcenie większej uwagi mechanizmowi wzrostu nanowłókien węgla krzemu, który to temat został potraktowany dość ogólnikowo. Autor, analizując uzyskane wyniki, kilkakrotnie nawiązuje do znanego z literatury mechanizmu VLS wzrostu nanostruktur (vapour-liquid-solid). Jednakże nie podał wyraźnego dowodu na potwierdzenie słuszności tego mechanizmu w przypadku otrzymywania nanowłókien SiC na drodze syntezy spaleniowej. Np. Autorowi nie udało się znaleźć korelacji pomiędzy rozmiarami ziaren krzemu a średnicą nanowłókien.

Ocena końcowa

Rozprawa dotyczy ważnej i aktualnej tematyki badawczej o dużym znaczeniu praktycznym. Autor, wychodząc z dobrze udokumentowanych przesłanek, zaprojektował i wykonał eksperymenty, opracował i przedyskutował materiał doświadczalny. Uważam, że praca wnosi nowe istotne informacje do istniejącej wiedzy. Należy pamiętać, że tematyka pracy dotyczy trudnych i złożonych problemów, a interpretacja wyników wymagała obszernej wiedzy. Uwzględniając ponadto, że wyniki pracy doktorskiej były opublikowane w 7 znaczących czasopismach naukowych (IF większe niż 1,48) oraz Autor posiada 2 zgłoszenia patentowe oraz brał udział w 5 projektach badawczych jako Kierownik (1 raz) i główny wykonawca (1 raz) można stwierdzić, że Autor jest w pełni przygotowany do samodzielnej pracy naukowej.

Oceniając całą recenzowaną pracę mogę stwierdzić, że Autor zrealizował bogaty program badawczy wykorzystując metodę syntezy spaleniwowej do uzyskiwania nanowłókien SiC o bardzo dobrej jakości. Umiejętnie dobrał substraty i materiał inicjujący syntezę, tak aby zachować kontrolę nad wydajnością reakcji oraz strukturą i morfologią otrzymywanych nanowłókien SiC. Przeprowadził szerokie badania parametryczne, zmieniając wiele parametrów procesu (rodzaj substratów, rodzaj gazu we wnętrzu reaktora, rodzaj i rozdrobnienie krzemu oraz polimeru, zamienił PTFE na sadzę techniczną, zmieniał stosunki masowe w mieszaninie wejściowej). Bardzo ciekawe i ważne dla udowodnienia i lepszego zrozumienia złożoności procesu było przeprowadzenie przez Autora analizy gazów procesowych (rozdz.8). Nie mniej istotny jest aspekt ekonomiczny, gdyż Autor zaproponował obniżenie kosztów syntezy materiału poprzez wykorzystanie materiałów odpadowych.

Jak wspomniano wcześniej, Autorowi tylko częściowo udało się znaleźć powiązania pomiędzy parametrami procesu, tak aby głęboko i w pożądanym sposób modyfikować syntetyzowane nanostruktur SiC w celu porównywania ich struktury i morfologii. Trudno jednak, czyniąc z tego zarzut biorąc pod uwagę złożoność metody SHS, tym bardziej, że praca nie była nakierowana wyłącznie na aspekt technologiczny. Jednakże obszerna część eksperymentalna i szeroki zakres badań empirycznych minimalizuje te niedostatki, co łącznie składa się na wysoką ocenę wartości naukowej przedstawionej do recenzji pracy. Do tej oceny przyczynia się też klarowna forma prezentacji i przejrzystość całego przekazu.

Cała praca przygotowana jest bardzo starannie od strony edytorskiej i zawiera wiele ilustracji i zdjęć dokumentujących wyniki badań. Sposób wykonania pomiarów, ich dyskusja i interpretacja wyników nie budzą zastrzeżeń. Odnosząc się do dyskusji przedstawionych w rozprawie wyników, chciałabym zaznaczyć, że nie dostrzegam większych błędów pojęciowych, interpretacyjnych lub wewnętrznych sprzeczności. Praca napisana jest poprawnym językiem, a ilość literówek, skrótów myślowych oraz błędów językowych jest niewielka (np. str. 122 brak znaków interpunkcyjnych, co utrudnia zrozumienie wyводу, zamienne użycie słowa „model” i „mechanizm” – str. 98, pomyłona kolejność rysunków rys.48 str. 63). Wymienione powyżej uchybienia i błędy nie obniżają mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy. Jednakże uważam, że dla przejrzystości rozprawy, celowe byłoby wypunktowanie wniosków końcowych, tak aby wyraziście pokazać korelacje pomiędzy parametrami syntezy a morfologią otrzymywanych produktów, co by lepiej unaocznilo osiągnięcia Autora.

Podsumowując uważam rozprawę doktorską mgr Michała Soszyńskiego za bardzo wartościową. Autor osiągnął cele postawione w pracy, wykazał się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu oraz umiejętnością projektowania i przeprowadzania złożonych eksperymentów, a także rozwiązywania trudnych problemów technologicznych i pomiarowych. Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione wyżej uwagi i oceny uważam, że recenzowana rozprawa całkowicie spełnia ustawowe i

zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr Michała Soszyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Jednocześnie zwracam się z wnioskiem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Michała Soszyńskiego ze względu na znaczenie i jakość zaprezentowanych w rozprawie badań oraz dotychczasowy dorobek naukowy Autora.

Dr hab. Małgorzata Suchańska, prof. PŚk



Dr hab. Małgorzata Suchańska

Politechnika Świętokrzyska

Wydział Elektrotechniki, Automatyki i Informatyki

Katedra Systemów Informatycznych

Pracownia Charakteryzacji Materiałów Dla Optoelektroniki, Nanoelektroniki i Fotoniki

Kielce 7 październik 2021

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

mgr Michała Soszyńskiego

zatytułowanej „Otrzymywanie nanowłókien węgliką krzemu na drodze syntezy spalenkowej”

Rozprawa doktorska mgr Michała Soszyńskiego dotyczy aktualnej obecnie tematyki poszukiwania efektywnych technologii wytwarzania nanomateriałów o unikalnych właściwościach fizykochemicznych. Autor wykazał, że można uzyskać nanowłókna węgliką krzemu o pożądanej strukturze i morfologii na drodze syntezy spalenkowej. Na wyróżnienie zasługuje rozmach z jakim zostały zaplanowane i wykonane prace doświadczalne. Autor wykazał się bardzo dobrą znajomością tematu oraz warsztatu badawczego. Znalazł wyraźne powiązania pomiędzy parametrami procesu syntezy a jakością i strukturą badanego materiału. Większość eksperymentów ma charakter pilotażowy o dużej wartości naukowej i praktycznej.

Na wyróżnienie zasługuje również poruszenie przez Autora wątku ekologicznego, gdyż wykazał, że można uzyskać nanowłókna węgliką krzemu o pożądanej strukturze i morfologii z produktów odpadowych, co znacznie obniża kosztocłonność procesu wytwarzania. Ponadto rozprawa zredagowana jest bardzo starannie i bogato ilustrowana, a dorobek publikacyjny wskazuje na samodzielność naukową Autora.

Dr hab. Małgorzata Suchańska, prof. PŚk

