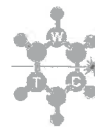




Wojskowa
Akademia
Techniczna

Wydział
Nowych Technologii i Chemii



Warszawa, dn. 05.08.2022r.

Prof. dr hab. inż. Tomasz CZUJKO,
Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
ul. Kaliskiego 2
00-908 Warszawa
e-mail: tomasz.czujko@wat.edu.pl; tel. 261839445

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Sandry Dominiki Żarskiej
pt. „Wielościennie nanorurki węglowe funkcjonalizowane podstawnikami
selenoorganicznymi: synteza, badania strukturalne i próby wykorzystania w ogniwach
elektrochemicznych”

Nanorurki węglowe, relatywnie nowa grupa materiałów zarówno funkcjonalnych jak i konstrukcyjnych, charakteryzują się szeregiem unikalnych właściwości takich jak: duża powierzchnia zwilżalna przez elektrolit, bardzo dobra przewodność elektryczna oraz wysoka stabilność chemiczna, mechaniczna oraz elektrochemiczna. Z tego też względu stanowią one potencjalnie dobry materiał elektrodowy do zastosowania w bateriach litowo-jonowych.

Oprócz bardzo dobrych właściwości przewodzących nanorurki węglowe posiadają wyjątkowe właściwości mechaniczne, w tym doskonałą wytrzymałość na rozciąganie i zginanie. Stąd też zastosowanie nanorurek węglowych jako materiału anodowego lub dodatku przewodzącego (do katod) w elektrodach kompozytowych ma ogromne zalety w porównaniu do pozostałych form węglowych, takich jak węgiel amorficzny czy sadza acetylenowa. Elektrody wykonane z nanorurek mogą być dziesięć razy cieńsze i lżejsze niż elektrody z węgla amorficznego, a ich przewodność jest ponad tysiąc razy większa. Unikalne cechy nanorurek węglowych zarówno form natywnych jak i zmodyfikowanych czynią je niewątpliwie materiałem atrakcyjnym dla obecnych i przyszłych zastosowań z uwagi na postępujący proces miniaturyzacji w elektronice.

Npinyęto 10.08.2022

Jednak, pomimo unikalnych właściwości poważnym ograniczeniem w ich zastosowaniu jest mała reaktywność chemiczna i hydrofobowość oraz tworzenie aglomeratów. Aby rozwiązać te problemy, stosuje się wiele metod kowalencyjnej i niekowalencyjnej modyfikacji powierzchni, poprawiając tym samym dyspersję i możliwości przetwórcze/aplikacyjne nanorurek.

Stąd też podjęcie się przez Doktorantkę opracowania technologii wytwarzania wraz z kompleksową charakterystyką nowych materiałów na bazie wielościennych nanorurek węglowych (ang. multi-wall carbon nanotubes, MWCNT), funkcjonalizowanych pochodnymi fosforoorganicznych selenokwasów, dla zastosowania jako potencjalne komponenty ogniwo litowo-jonowych uważam za w pełni uzasadnione.

Rozprawa doktorska Pani mgr Sandry Źarskiej pod wyżej wymienionym tytułem, o łącznej objętości 152 strony, składa się ze spisu treści, streszczenia, wykazu stosowanych skrótów i symboli, wprowadzenia oraz obszernego przeglądu literatury (**rozdział I**) obejmującego podrozdziały 1 – 3, tezy i celu pracy (**rozdział II**), szczegółowego opisu stosowanej metodyki badawczej (**rozdział III**) oraz omówienia uzyskanych wyników badań (**rozdział IV**) obejmującego 8 podrozdziałów, stanowiących rdzeń merytoryczny pracy. Praca ta kończy się wnioskami, stosowaną bibliografią oraz spisem rysunków, tabel i dorobku naukowego Doktorantki.

W **rozdziale I** Autorka dokonuje ogólnej charakterystyki nanorurek węglowych wraz ze strategią ich modyfikacji i funkcjonalizacji oraz przedstawia potencjalnych możliwości wykorzystania nanorurek węglowych do magazynowania energii.

W **rozdziale II** Doktoranta omawia w sposób zwięzły tezę i cel pracy postulując, iż ogniwa zbudowane w oparciu o wielościenne nanorurki węglowe modyfikowane pochodnymi fosforoorganicznych selenokwasów charakteryzują się lepszymi właściwościami przewodzącymi i wyższą stabilnością cykliczną w stosunku do klasycznych ogniwo litowo-jonowych. Ponadto, charakter podstawnika w pochodnej fosforoorganicznej tj. długość łańcucha alifatycznego i jego rozgałęzienie lub aromatyczność ma wpływ na właściwości elektrochemiczne tak zmodyfikowanych MWCNT.

Rozdział III poświęcony jest metodyce prowadzonych badań z uwzględnieniem charakterystyki stosowanych materiałów i odczynników chemicznych oraz opisu procesu syntezy materiałów elektrodowych i zastosowanych technik oraz metod analitycznych (NMR, SEM/EDS, TEM, XPS, XRD, spektroskopia Ramana, FT-IR, TG/DTG, badania elektrochemiczne).

W rozdziale IV, obejmującym kolejno **podrozdziały 1 – 8**, stanowiącym istotną część rozprawy, Autorka przedstawia w obszerny sposób wyniki badań uwzględniających analizę mikroskopową SEM/EDS – TEM, wyniki badań spektroskopowych fotoelektronów w zakresie promieniowania X, Ramana oraz FT-IR. Ponadto Doktorantka prezentuje wyniki analizy dyfrakcji rentgenowskiej XRD oraz właściwości termicznych i elektrochemicznych. Pewnym mankamentem tej części pracy jest mało syntetyczny sposób prezentacji wyników oraz brak dyskusji uzyskanych wyników badań w odniesieniu do literatury.

Doktorantka wnikliwie bada wpływ procesu funkcjonalizacji na morfologię, strukturę i skład chemiczny wytwarzanych nanorurek węglowych. Ważnym elementem tej pracy jest także ocena stabilności termicznej wywarzanego materiału, wyznaczenie potencjałów korozyjnych i ogólnej charakterystyki korozyjnej niemodyfikowanych i modyfikowanych nanorurek węglowych oraz określenie stabilności procesów zachodzących na elektrodach wywarzanych z udziałem badanego materiału.

Doktorantka, w bardzo dojrzały sposób łączyła zmiany warunków modyfikacji ze strukturą i właściwościami wytwarzanych nanorurek węglowych. Na podkreślenie zasługuje mnogość i zaawansowanie zastosowanych metodyk badawczych, świadczący o dużej dojrzałości i wiedzy Autorki rozprawy w obszarze prowadzonych badań.

Praca kończy się podsumowaniem zrealizowanych wyników badań w formie wniosków. Autorka wykazuje głęboką znajomość zagadnienia, przedstawia charakterystykę powstających nanorurek węglowych z uwzględnieniem metod ich funkcjonalizacji, w ścisłym połączeniu z właściwościami elektrochemicznymi.

Recenzowana praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu, z wykorzystaniem zaawansowanych metod badawczych, poparte analizą uzyskanych wyników.

Praca nie zawiera istotnych błędów merytorycznych, aczkolwiek jej najistotniejszą słabością jest mało syntetyczny sposób prezentacji wyników i brak dyskusji w odniesieniu do literatury. Wykaz szczegółowy zastrzeżeń i uwag przedstawiono poniżej.

1. W rozdziale III, podrozdział 3.2 (str. 71) Doktorantka pisze, iż „próbki w postaci proszku podano działaniu wiązki o energii 10kV i 18kV. Rozumiem, że chodziło jej o napięcie przyspieszające wiązki?

2. W rozdziale III, podrozdział 3.5 (str. 72) Doktorantka pisze, że źródłem promieniowa rentgenowskiego była lampa miedziana z anodą K- β . Czy nie chodziło o K- α ?

3. W rozdziale IV, podrozdział 1, rys. 48 Doktorantka nie wskazuje sposobu określenia średnicy zewnętrznej nanorurek węglowych? Czy wykorzystano program do analizy automatycznej obrazu, czy też pomiary realizowano ręcznie. Jak liczna była liczba pomiarów. Na wskazanym wykresie brakuje słupków błęd, co pozwoliłoby oszacować istotność uzyskanych różnic morfologicznych.

4. W rozdziale IV, podrozdział 1, Tabela 5 Doktorantka nie wskazuje w sposób jednoznaczny, umożliwiający odtworzenie eksperymentu, procedury określenia składu chemicznego związków tj. brak jest informacji czy pomiary EDS wykonywane były metodą standaryzowaną, a jeżeli tak to na jakim wzorcu? Czy pomiary wykonywano punktowo czy z obszaru i ilokrotnie wykonywano pomiar dla danego związku. Ponadto na Rys. 52, na widmie EDS nie zadeklarowano tlenu, a w tabeli 5 są wyniki zawartości tego pierwiastka.

5. W rozdziale IV, podrozdział 8.3, Tabela 12 Doktorantka nie odniosła się do ewentualnych przyczyn tak wyjątkowo dużej i wyjątkowo małej wartości pojemności ładowania-rozładowania dla próbek odpowiednio MWCNT-II i MWCNT-IV. Proszę o krótki komentarz odnośnie tych wyników.

Do oryginalnych osiągnięć Doktorantki o charakterze technologicznym i poznawczym zaliczam:

1. Pomyślnie przeprowadzono halogenowanie natywnych wielościennych nanorurek węglowych w oparach bromu, co wpłynęło pozytywnie na ich reaktywność.
2. Otrzymanie nowych, dotychczas nieopisanych, selenofosforanów sodu (O,O-di-t-butylowy, bis(2-etyloheksylowy) i O,O-difenyłowy) oraz litu (O,O-dietyłowy, O,O-di-n-butylowy i O,O-di-t-butylowy).
3. Zsyntezowanie nowych selenofosforowych pochodnych wielościennych nanorurek węglowych, o wysokiej stabilności termicznej, mogących znaleźć potencjalne zastosowanie jako komponenty ogniwo litowo-jonowych.
4. Wykazanie, iż charakter podstawnika w pochodnej fosforoorganicznej tj. długość łańcucha alifatycznego i jego rozgałęzienie lub aromatyczność ma wpływ na właściwości elektrochemiczne tak zmodyfikowanych MWCNT.

Treść rozprawy stanowi zamkniętą całość, w zwarty i przejrzysty sposób przybliżającą problematykę wytwarzania zmodyfikowanych nanorurek węglowych. Celem pracy było uzyskanie nowych materiałów na bazie wielościennych nanorurek węglowych,

funkcjonalizowanych pochodnymi fosforoorganicznych selenokwasów dla zastosowania jako potencjalne komponenty ogniwo litowo-jonowych i cel ten został w pełni osiągnięty.

Rozprawa jest napisana poprawnym technicznie językiem i posiada starannie opracowaną szatę graficzną oraz stojącą na bardzo wysokim poziomie dokumentację z badań własnych.

Uważam, że przedłożona do recenzji praca świadczy o dużej wiedzy ogólnej Doktorantki oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych, a także w pełni odpowiada wymaganiom ustawowym stawianym rozprawom doktorskim i wnioskuje o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

