

Gliwice, 23.05.2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Lisa zatytułowanej
„Opracowanie technologii pokrywania ścieżek i drutów miedzianych warstwami
grafenowymi do zastosowań w elektronice”**

dotycząca spełnienia warunków określonych w art. 187 ustawy z dnia 20. lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2020, poz. 85, z późniejszymi zmianami) przygotowana w odpowiedzi na pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej Pani prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz datowane 26.04.2023 r. (RDND05/22/2023)

Przedstawiona do oceny rozprawa dotyczy budowy i oceny działania systemów otrzymywania grafenu na powierzchniach miedzianych celem uzyskania hybrydowego materiału o poprawionych właściwościach. Praca doktorska, realizowana w formule wdrożeniowej, została wykonana w Sieci Badawczej Łukasiewicz – PORT Polskim Ośrodku Rozwoju Technologii we Wrocławiu pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz oraz Pani dr hab. inż. Alicji Bachmatiuk. Zgodnie z przedstawioną dokumentacją, część pracy została zrealizowana w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Rozprawa została przygotowana w tradycyjnym stylu. Jej trzon stanowi pięć rozdziałów: część literaturowa (Rozdział 1), opis celu i zakresu pracy (Rozdział 2), prezentacja metodyki badań (Rozdział 3), część przedstawiająca wyniki prac własnych (Rozdział 4), oraz podsumowanie wyników (Rozdział 5). Wraz z załącznikami praca liczy 123 strony oraz 228 źródeł literaturowych, które, w dużej mierze, zostały opublikowane w ostatnich czasach, dowodząc pośrednio, że temat realizowany przez doktoranta jest aktualny.

Mgr inż. Krzysztof Lis jest autorem 3 publikacji (dwukrotnie jako pierwszy autor w Journal of Coatings Technology and Research oraz CUPRUM – Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud). Trzeci z artykułów, w którym doktorant pełnił rolę współautora, został opublikowany w uznanym periodyku Applied Surface Science. Prezentował także wyniki swoich badań na międzynarodowych konferencjach w Wuhan (Chiny) i Bostonie (Stany Zjednoczone), jak również jednokrotnie w formie zdalnej w trakcie pandemii. Należy dostrzec udział w realizacji projektów finansowanych ze źródeł zewnętrznych. W dwóch projektach doktorant pełnił funkcję kierownika zadania, a w jednym uczestnika. Co się tyczy mobilności, od sierpnia 2019 r. doktorant współpracuje z Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW) w Niemczech jako naukowiec wizytujący. Brak jest jednak szczegółów odnośnie liczby wizyt i ich długości.

Rozdział 1: Część teoretyczna w odpowiedni sposób nadaje kontekst prowadzonym pracom badawczym, które zostały opisane w dalszej części rozprawy. Po ogólnym przedstawieniu właściwości grafenu, zaprezentowano szerokie spektrum możliwości jego wykorzystania w przemyśle. Na uwagę zasługuje precyzyjny opis technik otrzymywania grafenu i materiałów grafenowych (w szczególności metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej), który jest istotny by docenić osiągnięcia własne zrealizowane w tym obszarze podczas doktoratu. Co równie ważne, analiza wpływu parametrów procesowych na jakość otrzymywanego materiału pozwoliła zidentyfikować nisze badawcze, które były eksplorowane w ramach prowadzonych prac, tym samym potwierdzając nowatorski charakter rozprawy. Z racji tego, że nadrzędnym celem pracy było wytworzenie powłok grafenowych na miedzi, pozytywnie oceniam także wyczerpujące przedstawienie stanu techniki w tym obszarze. Reasumując, doktorant zaprezentował dobrą znajomość podstaw teoretycznych.

Tym niemniej, w rozdziale literaturowym, który wielokrotnie zachwala grafen jako materiał do zastosowań antykorozyjnych, nie znalazłem informacji o możliwości promowania korozji metali przez ten materiał (vide C. Cui, A.T.O. Lim, J. Huang, A cautionary note on graphene anti-corrosion coatings, Nature Nanotechnology 12 (2017) 834-835).

Ponadto, do drobnych mankamentów merytorycznych (o edytorskich wspomnę na końcu) można zaliczyć:

- „LIG zwykle wykazuje duże pole powierzchni 340 m²/g” – czy autor miał na myśli powierzchnię właściwą?

- „Częściej stosowaną metodą nanoszenia grafenu płatkowego z roztworu jest elektroforetyczne osadzanie grafenu na powierzchni miedzi. Przykładem takiego procesu jest nanoszenie z roztworu wodnego stosując koloidalny roztwór GO. [...]. GO został częściowo zredukowany podczas osadzania elektroforetycznego. Osadzona powierzchnia grafenowa zapewniała zwiększoną odporność na korozję w porównaniu z czystą miedzią” (Strona 39) – zredukowany tlenek grafenu nie jest tym samym co grafen. Autor wcześniej wykazał świadomość dotyczącą tej różnicy, jednak w wypadku fragmentu tekstu przytoczonego powyżej najwyraźniej stracił czujność: „Szeroką rodzinę materiałów grafenowych możemy podzielić zarówno ze względu na metody ich produkcji, jak i właściwości uzyskanych materiałów. Najważniejszy podział uwzględnia właściwości materiałów; według tego kryterium wyróżniamy dwie grupy: grafen i tlenek grafenu (GO). [...]. W celu odzyskania właściwości grafenu, GO poddaje się redukcji prowadzącej do eliminacji znacznej części połączeń tlenowych i zwiększenia liczby atomów węgla o hybrydyzacji sp². Otrzymany produkt nazywany jest zredukowanym tlenkiem grafenu (RGO)” (Strona 11)

Rozdział 2: W tym rozdziale, doktorant precyzyjnie nakreśla cel i zakres pracy. Postawione cele badawcze, powiązane ze sobą w logiczny sposób, zostały odpowiednio umotywowane. Nie mam zastrzeżeń, co do tej sekcji.

Rozdział 3: Ta część prezentuje metodykę badań obraną do osiągnięcia obranych przez siebie celów badawczo-rozwojowych. Dobór technik eksperymentalnych jest właściwy i dość wszechstronny dzięki czemu stawiane później wnioski odpowiednio poparte są danymi.

Pewien niedosyt stanowi brak wystarczającej ilości informacji dotyczących parametrów pomiarów obranych podczas prowadzenia charakterystyki materiału. Przykładowo, nie znalazłem szczegółów dotyczących wartości napięcia przyspieszającego stosowanego podczas obrazowania materiału metodą skaningowej mikroskopii elektronowej, co wpływa na zarejestrowany obraz. Analogicznie, brakuje szczegółów dotyczących analizy materiału metodą spektroskopii fotoelektronów. Zwyczajowo w publikacjach podaje się w jaki sposób wyznaczono tło, jak również jakie funkcje stosowano do modelowania kształtu poszczególnych pików – obie kwestie mają fundamentalny wpływ na kształt otrzymanych widm, na bazie których wyciąga się później wnioski.

Co więcej, jestem ciekawy czemu w przypadku Rys. 49 (widmo CIs materiału oczyszczonego), nie dopasowano komponentu C-C sp^2 (najbardziej istotnego w pracy z materiałami grafenowymi), ale, zgodnie z opisem, pomiary XPS wykonano w Department of Sustainable Energy Technology, SINTEF Industry w Oslo, więc domyślam się, że zastosowana za dekonwolucję widm odpowiedzieli współpracownicy z Norwegii, zatem niedoskonałości opisu i obróbki wyników nie powinny obciążać doktoranta.

Pomimo wskazanych powyżej nieścisłości, rozdział zawiera krytyczne informacje niezbędne do powtórzenia prowadzonych prac badawczych, więc także należy ocenić go pozytywnie.

Rozdział 4: Ta sekcja, stanowiąca clou rozprawy doktorskiej, z dużą szczegółowością przedstawia budowę systemów do osadzania grafenu na miedzi. Zaprezentowane osiągnięcia techniczne są imponujące, gdyż otwierają drogę do wytwarzania kompozytów (także w sposób ciągły), które są obecnie szczególnie cenione wśród międzynarodowej społeczności naukowej. Na uwagę zasługuje mnogość odwołań w tekście do osiągnięć innych naukowców realizowanych na tym polu i porównań, które potwierdzają wysoką wartość rozwijanych przez doktoranta rozwiązań.

Nie ulega wątpliwości, że kontrola jakości materiałów grafenowych otrzymywanych przez zespoły z całego świata, wymaga odpowiedniej standaryzacji. Dlatego też, bardzo pozytywnie postrzegam protokoły opracowane przez doktoranta, które pozwoliły na określenie jakości grafenu oraz stopnia pokrycia miedzi grafenem w konsekwentny sposób. Umożliwiło to przeprowadzenie wnikliwej analizy jak zmiana parametrów procesów CVD wpływa na te aspekty.

Z praktycznego punktu widzenia, dużą wagę stanowią również rezultaty badań jak pokrycie powierzchni miedzianych grafenem wpływa na przewodnictwo elektryczne i podatność na korozję podłoża. Potwierdzenie słuszności koncepcji otwiera, miejmy nadzieję, drogę do wdrożenia rozwiązania do przemysłu.

Mam kilka pytań do autora rozprawy:

- Chęć przetestowania szerokiego wachlarza parametrów powoduje, że syntezy przeprowadzane są w określonych warunkach tylko raz, z racji braku czasu na realizację powtórzeń. Czy była prowadzona weryfikacja czy szarża materiału otrzymana przy tych samych ustawieniach daje kolejnym razem materiał porównywalnej jakości?
- Stopień pokrycia miedzi grafenem można wyznaczyć precyzyjniej za pomocą metody mapowania EDX (porównując do zastosowanego obrazowania mikroskopem optycznym). Czy były prowadzone takie próby?
- Równania na Stronie 86 nie mają odpowiednio zbilansowanego ładunku. Jak wygląda ich poprawna forma?

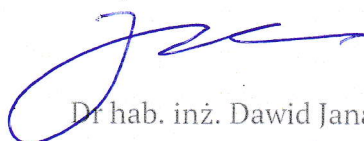
Rozdział 5: W tym rozdziale znajduje się podsumowanie wyników prowadzonych badań, które dobrze podkreśla innowacyjny charakter doktoratu oraz jego wysoką wartość użytkową. Brakuje jednak przemyśleń autora dotyczących perspektyw na przyszłość, gdyż z pewnością ten obiecujący temat nie został w pełni wyczerpany. Chętnie poznam opinię doktoranta odnośnie tej kwestii podczas obrony.

Co nie umniejsza wartości merytorycznej doktoratu, znalazły się w nim nieliczne błędy edytorskie, z których kilka wymieniam poniżej:

- Strona 8 – cycle, nie „cykle”
- Strona 9 – graphene nanoplatelets, nie „graphene nanoplates”
- Strona 24 – zdublowanie opisu parametru „ogrzewanie procesu” na Rys. 8
- Strona 26 – procesy, nie „presy” na Rys. 9
- Strona 46 – „mieszanina była przemywana” – przemywanie cieczy nie jest możliwe
- Strona 50 – na Rys. 9, brak oznaczenia nr 2 (oznaczenie nr 3 jest powtórzone)
- Strona 53 – „zasilanie jedna faza 22 V” – 22 V czy 220 V?

Podsumowując, chciałbym zaznaczyć, że wszystkie obrane cele badawcze zostały osiągnięte, a jakość rozprawy doktorskiej jest wysoka. W związku z tym, na podstawie oceny przedstawionej pracy, jednoznacznie stwierdzam, że zaopiniowana rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20. lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2020, poz. 85, z późniejszymi zmianami). W związku z tym, wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Z wyrazami szacunku



Dr hab. inż. Dawid Janas, prof. PŚ