

Gliwice, 18.09.2020 r.

Dr hab. inż. Sławomir Boncel, prof. PŚ

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii

NanoCarbon Group

Ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice

Tel.: +48 32 237 12 72; +48 32 237 23 53 (lab.)

E-mail: slawomir.boncel@polsl.pl

www.nano-c-group.org

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jacka Fala, pt.:

*„Wpływ nanocząstek węgla, krzemianów i bentonitów
na właściwości elektryczne kompozytów polimerowych”*

Transfer właściwości fizykochemicznych nanomaterii – najczęściej o doskonalszych aniżeli jej mikro- i makroskopowe odpowiedniki – do rzeczywistych, tj. w pełni funkcjonalnych rozwiązań wciąż pozostaje wyzwaniem w wielu obszarach współczesnej nauki i technologii. Wymaga on zawsze projektowania właściwości końcowych, często złożonych układów, poprzez „uszyte na miarę” ze ściśle dobranych komponentów, a także doboru warunków wytwarzania czy też syntezy – przy równoległych badaniach struktury i właściwości za pomocą najnowszych technik. Często konieczna jest żmudna optymalizacja z uwagi na wiele niespodzianek, o których naukowcy nie mają pełnej wiedzy. Dzieje się tak również przy opracowaniu nowych nanopłynów i nanokompozytów polimerowych o ulepszonych, nawet o rzędy wielkości, właściwościach mechanicznych, termicznych czy elektrycznych. Ten ostatni rodzaj właściwości stał się przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jacka Fala, który wykonał ją pod opieką naukową doświadczonych w tematyce dysertacji naukowców – Dr. hab. inż. Mariusza Oleksego, prof. PRz jako promotora i Dr. hab. inż. Gawła Żyły, prof. PRz jako promotora pomocniczego. Projektowanie nowych nanopłynów i nanokompozytów polimerowych o ulepszonych właściwościach elektrycznych to obecnie bardzo „gorący”, ściśle interdyscyplinarny temat. Angażuje on fizyków stanu skondensowanego, chemików, inżynierów materiałowych, technologów, ale i biologów, lekarzy czy toksykologów. Należy jednoznacznie podkreślić, że tematyka dysertacji jest bardzo wymagająca, gdyż niesie wiele wyzwań, które, jednakże według mnie – w wielu aspektach – zakończyły się sukcesem.

Mgr inż. Jacek Fal podjął się w swojej rozprawie doktorskiej opracowania nowych, nanopłynów z glikolem etylenowym jako cieczą bazową i nanokompozytów z biodegradowalnego polilaktydu (PLA) – obydwie układy w zamierzeniu o poprawionej przewodności elektrycznej. Nanopłyny miały posłużyć jako układy wytyczające ogólne charakterystyki elektryczne końcowych kompozytów PLA. Z jednej strony na pewno cieszy szeroki zakres (ca. 100 układów) przebadanej (przede wszystkim w przybliżeniu sferoidalnej o różnej średnicy nanocząstek) fazy rozproszonej nanopłynów/kompozytów. Są tutaj komercyjnie dostępne: (1) tlenki (MgO , In_2O_3 , ZrO_2), (2) azotki (AlN , TiN , Si_3N_4), (3) krzemionki (SiO_2), w tym modyfikowane ligniną, (4) bentonit (minerał, którego głównym składnikiem jest montmorylonit, *ergo* uwodniony krzemian glinu, magnezu i sodu), w tym modyfikowane czwartorzędowymi solami amoniowymi, a także (5) nanodiamenty z dodatkiem grafitu. Z drugiej strony można by zapytać, czy – zakładając opracowanie układów elektroprzewodzących – tak szeroki dobór był rzeczywiście potrzebny? Bardziej szczegółowo o dobór i charakterystykę materiałów zapytam jeszcze w ocenie merytorycznej rozprawy. Tutaj chciałbym przede wszystkim podkreślić rozmach działań, a także docelowe, dwutorowe badania przewodności nanopłynów i nanokompozytów poprzedzone optymalizacją ich przygotowania oraz skrupulatną analizą morfologii za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Ogólnie badania te wymagają wieloaspektowych analiz, częstokroć zdolności konstruowania aparatury pomiarowej i programowania, a nade wszystko szerokiej wiedzy z zakresu mechaniki oraz fizykochemii ciała stałego i cieczy. Taka właśnie jest oceniana dysertacja mgr. inż. Jacka Fala – odzwierciedla interdyscyplinarne wyzwanie, które z zaangażowaniem podjął Doktorant.

Ocena formalna rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jacka Fala

Cel pracy został poprawnie sformułowany (ogólnie, *vide* uwaga dalej). Sama rozprawa licząca 114 stron, 7 rozdziałów (*Wstęp, Studium literatury, Podsumowanie stanu zagadnienia – cel i zakres pracy, Badania własne, Wyniki badań i ich analiza, Podsumowanie, Literatura*) i dodatek dotyczący nanopłynów – w dość tradycyjnym układzie – została przygotowana starannie. Bardzo wysoko oceniam skład pracy, jakość obrazów i grafik. Autor na jej kartach przeprowadził gruntowne rozpoznanie współczesnego stanu wiedzy pod kątem właściwości mechanicznych, cieplnych, elektrycznych i reologicznych nanokompozytów oraz nanopłynów. Z drugiej strony przedmiotem rozprawy są przede wszystkim właściwości elektryczne

nanopłynów i nanokompozytów w bardzo konkretnym układzie (glikol etylenowy / PLA), stąd też można by zapytać czy nie warto byłoby skupić się tylko na nich, nieco rozszerzając np. części dotyczącej konkretnych zastosowań nanokompozytów o ulepszonych właściwościach elektrycznych. W najważniejszej, czyli eksperymentalnej części rozprawy, mgr Fal przedstawił wyniki swoich badań. Rozpoczął od wykazu materiałów przyjętych do badań, opisał metodykę badań, czyli wytwarzanie i badanie właściwości elektrycznych nanopłynów i nanokompozytów. Następnie omówił właściwości strukturalne i morfologię komercyjnych nanoproszków, by przejść do badań nad konduktywnością prądu stałego nanopłynów i prądu zmiennego nanokompozytów. Dysertację kończą podsumowanie, spis literatury (co ważne z pełnymi tytułami) i dodatek pt. „Konduktywność prądu elektrycznego nanocieczy w funkcji zawartości nanocząstek i temperatury”. Zawartość pracy jest zrównoważona – część literaturowa liczy 23, a eksperymentalna 46 stron. Przegląd stanu wiedzy jest bogaty i aktualny – cytowana literatura to 278 pozycji, z czego 95 pozycji (34%) to literatura najdalej sprzed pięciu lat. Zwieńczeniem pracy mogłaby być demonstracja funkcjonalności najlepszych nanokompozytów (np. w układach typu EMI shielding czy też dla technologii *stealth*). Być może mając na uwadze miejsce, gdzie powstała praca doktorska warto byłoby pokusić się o taką dodatkową pracę.

Pod względem stylu i precyzji wypowiedzi, a także edycji tekstu pracę oceniam dobrze. Mimo wszystko, można jednak w niej znaleźć kilkanaście nieścisłości, błędów językowych, rzeczowych i edytorskich, które przytaczam poniżej w kolejności ich występowania w tekście (podzielonych na odpowiednie kategorie). Od razu nadmienię, że poniższe uwagi i błędy nie umniejszają wartości naukowej pracy.

Uwagi ogólne i błędy rzeczowe

(#1) Tytuł: ogólnie poprawny, niemniej sam Doktorant opisując cel rozprawy pisze o „nanocieczach i nanokompozytach”. Zdając sobie sprawę, że rozdziały dotyczące nanopłynów miały ustanowić przesłanki do analizy właściwości ostatecznych nanokompozytów polimerowych, to – z uwagi na ich wzajemną objętość 1:1 – uważam, iż użycie dodatkowego słowa „nanopłyn” w tytule byłoby uzasadnione.

(#2) Rys. 3, 9, 10 i 11 – uwaga ogólna: opublikowanie pracy doktorskiej zawierającej w/w elementy wymaga posiadania do tego uprawnień (z wyj. danych typu *Open Source*), a podpisy

takich rysunków powinny być opatrzone odpowiednim komentarzem / nr-em zezwolenia, a nie tylko pozycją cytowanej literatury.

(#3) Kilkakrotnie pojawia się nieprawidłowe sformułowanie ‘dużej dyspersji’ w znaczeniu homogenicznego rozłożenia nanowypełniacza w osnowie / cieczy bazowej.

(#4) Autor używa konsekwentnie terminu ‘nanociecze’ w języku polskim, chociaż we wszystkich swoich publikacjach stosuje termin angielski ‘nanofluids’, czyli nanopłynny. Być może warto, ze względu na przewagę tego ostatniego terminu w literaturze, stosować go w swoich polskojęzycznych pracach.

(#5) Autor pisze, że ‘nanociecze są zawiesinami cząstek stałych o rozmiarach nanometrycznych’. Użycie pojęcia ‘zawiesina’ wyklucza taki rozmiar fazy rozproszonej.

Błędy literowe i błędy w nomenklaturze

- Str. 9: ABS to terpolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy, o nazwie systematycznej poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren) („akrylonitrylo-butadieno-styren” to nazwy monomerów, z których ABS jest syntezowany)

- Str. 9: prawidłowo poli(chlorek winylu)

- Str. 9: polilaktyd – jak rozumiem bez podania notacji stereochemicznej to układ racemiczny?

- Str. 9: prawidłowo poli(tereftalan trimetylenu)

- Str. 9: prawidłowo poli(węglan 2,2’-bis(4-hydroxyphenyl)propanu) (poliwęglan to nazwa żargonowa)

- Str. 14: sferoidów, nie steroidów

- Str. 14: polilaktydu, polietylenu, polipropylenu, etc.

- Str. 17: w zakresie palności, odporności, etc.

- Str. 17: *Web of Science*

- Str. 16 i inne: prawidłowo ‘wydłużenie (procentowe) po zerwaniu’

- Str. 20: prawidłowo tlenku tytanu(IV)
- Str. 20: moduł Younga
- Str. 21: tlenkiem grafenu jako napełniaczem
- Str. 21: brak istotnego wpływu
- Str. 21: wzrost liczby zastosowań
- Str. 26: nieprawidłowo ‘opartych o miedź’
- Str. 28: najczęściej używa się terminu ‘jednościenne nanorurki węglowe’ (*ang.* single-walled carbon nanotubes)
- Str. 31: terminu aluminium używa się w metalurgii określając czystość/rodzaj (stopów) nie w tworzeniu nazw związków, więc prawidłowo ‘tlenku glinu(III)’
- Str. 31: którego tlenku miedzi – (I) czy (II)?
- Str. 32: ‘wody jako cieczy podstawowej (bazowej)’
- Str. 33: ‘w wielu innych’, ‘Wyniki badań’
- Str. 38: ‘niemodyfikowanych’
- Str. 44 i in.: ciecz wzorcowa to KCl_{aq} , nie KCl
- Rys. 17 i in.: podziałki na obrazach porównawczych SEM powinny być jednakowe
- Str. 45: nanocząstki
- Str.46: morfologii
- Str. 73: białka zeiny, i kilka innych

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jacka Fala

Ze względu zarówno na interesującą i aktualną tematykę, szerokie studium eksperymentalne i warsztat pisarski rozprawę przeczytałem z przyjemnością. Nie mam uwag merytorycznych

sensu *largo* do ocenianej rozprawy. Niemniej mam kilka ważnych pytań, uwag i sugestii, które chciałbym przedyskutować podczas obrony. Przedstawię je, w przybliżeniu, w kolejności występowania w tekście.

- Rys. 3: schemat reakcji dotyczy *funkcjonalizacji powierzchniowej* (egzohedralnej) wielościennych nanorurek węglowych, nie zaś samej syntezy nanorurek.

- Str. 19: Autor pisze o 33% wzroście wytrzymałości nanokompozytu CNT-PLA względem PLA. Z tekstu nie wynika jednak dla jakiej zawartości i jakiego rodzaju wzrost ten miał miejsce.

- Doktorant często przywołuje argumenty ekonomiczne wytwarzania nanokompozytów. Myślę, że w takiej sytuacji warto byłoby dokonać podobnej analizy dla własnych układów.

- Str. 30: Autor przywołuje pracę, w której analizowano wpływ rozmiaru nanocząstek Ag na konduktywność nanopłynów. Jaki był ten wpływ (oprócz uzyskania rekordowej konduktywności w tej sytuacji)?

- Str. 19: Autor cytuje analizę porównawczą nanokompozytów węglowo-polilaktydowych, ale nie podaje konkluzji (choćby jednozdaniowo) tych badań.

- Str. 22: dyskusja na temat maksymalnych konduktywności kompozytów opartych na nanorurkach węglowych bez podania ich czystości, krystalografii (stosunek intensywności sygnałów I_D/I_G w widmie Ramana), *aspect ratio* etc. pozbawiona jest większych walorów naukowych. Proszę Doktoranta o doprecyzowanie charakterystyki diskutowanych nanomateriałów węglowych.

- Str. 22: 'zależność wytworzonych kompozytów od masy molowej PLA do wartości 250 g/mol'? Co to oznacza? To masa molowa bliska monomerom. Proszę o wyjaśnienie.

- Str. 37: *Clou* badań, które prowadził Doktorant wymaga oczywiście ścisłego zdefiniowania ich obiektów. W związku z tym powstaje pytanie, jaka była zawartość wody w higroskopijnym przecieź glikolu etylenowym pochodzącym z różnych źródeł? Czy korelacja pomiędzy zawartością wody a konduktywnością była przedmiotem zainteresowania Doktoranta? Problem ten został pośrednio rozwiązany przez wprowadzenie wartości względnych, ale mogło to rzutować na dalsze wyniki (*vide* kolejne pytania).

- W 'Podsumowaniu stanu zagadnienia (...)' Autor pisze o prognozowanych właściwościach elektrycznych'. W samej pracy jednak trudno odnaleźć takie prognozyki sensu *stricte*, tj. odwołujące się do budowy chemicznej, morfologii i właściwości elektrycznych samych nanomateriałów. Przykładowo, znane są przewodnictwa elektryczne układów krystalicznych (oczywiście zależnych od budowy, formy makroskopowej, etc.) dla MgO 10^{-16} – 10^{-10} S/cm (*J. Phys. D: Appl. Phys.* **1968**, 1, 441), dla In₂O₃ (półprzewodnik typu n) $10^{-1,5}$ – $10^{-0,5}$ S/cm (*J. Solid State Chem.* **1973**, 8, 142-149, czy dla ZrO₂ 5×10^{-9} – 10^{-6} (*Thin Solid Films* **2002**, 402, 242–247). Innymi słowy, zabrakło mi w pracy nieco bardziej przejrzystego doboru nanomateriałów.

- Większość badanych nanomateriałów miała budowę sferoidalną, choć wiadomym jest, iż wysoki stosunek długości do średnicy (*ang.* aspect ratio) mógłby skutkować wyższymi wzrostami konduktywności ze względu na niższy próg perkolacji wynikający właśnie z geometrii. Dlaczego Doktorant nie zbadał wpływu geometrii nanocząstek na końcowe właściwości elektryczne nanopłynów i nanokompozytów?

- W rozprawie brakuje informacji, na jakiej podstawie dobrano skład % kompatybilizatora i plastyfikatora, a także warunków prasowania krążków wytworzonych z nanokompozytów.

- Najwyższą konduktywnością dla tlenków wykazał się nanopłyn MgO-EG. Jaka była tego przyczyna? Czy woda (o nieznannej zawartości w glikolu etylenowym) nie była odpowiedzialna za wpływ przewodnictwa jonowego zgodnie z reakcją:



czyli zwiększeniem stężenia jonów wodorotlenkowych?

- Jeżeli 'analiza dostępnej literatury potwierdza mały wpływ nanocząstek ZrO₂ na właściwości elektryczne nanocieczny', to dlaczego Doktorant zdecydował się na badania z ich udziałem?

- Jakie uzyskiwano wartości *bezwzględne* konduktywności różnych próbek glikolu etylenowego?

- Jaką strukturą krystalograficzną charakteryzowały się nanocząstki In₂O₃ i Si₃N₄?

- Dlaczego nanopłyny zawierające 20-nanometryczne nanocząstki Si₃N₄ charakteryzowały się najwyższą konduktywnością, skoro są klasycznym izolatorem (10^{14} – 10^{15} Ωcm, 323 K) (*AIP Advances* **2017**, 7, 095022)? I dlaczego ten wskaźnik nie przełożył się na równie wysoką konduktywność nanokompozytów? Jest to tyleż fascynujący wynik na tle literatury przedmiotu,

co zastanawiający. Wydaje mi się, że Doktorant, być może, nie pochylił się dostatecznie nad analizą tego fenomenu.

- Czy wysoka konduktywność układu SiO₂L-EG, czyli krzemionki modyfikowanej ligniną w glikolu nie jest pochodną dysocjacji elektrolitycznej grup fenolowych w makrocząsteczkach ligniny typu: $\text{ArOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{ArO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$?

- Czy różnice w konduktywności (jakie one są?) czwartorzędowych soli amoniowych służących do modyfikacji powierzchniowej bentonitów przełożyły się na stosowne różnice w przewodnictwie nanopłynów i nanokompozytów?

- Jaki jest skład chemiczny popiołu generującego ostateczne różnice w trendach konduktywności dla nanopłynów i nanokompozytów? Czy właśnie ten skład nie mógłby tłumaczyć różnic w dyspergowalności nanowęgla w glikolu etylenowym i PLA?

- W pracy zabrakło obrazów z transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Czy Doktorant zaobserwował różnice w rozmiarze aglomeratów przed i po przygotowaniu nanopłynów? Być może rozmiary aglomeratów, po złożeniu rozprawy, zostały przeanalizowane innymi metodami? Czy to właśnie nie ten element, przynajmniej jako jeden z kilku możliwych, nie jest odpowiedzialny za różnice w przewodnictwie finalnych układów?

- W badaniach morfologii Doktorant przedstawił fotografie różnych kompozytów obrazując ich transparentność. Mimo iż są one sugestywne, to uważam, iż należałoby tę transparentność po prostu zmierzyć.

I ostatnie pytanie: jak Autor widzi dalszy rozwój funkcjonalnych nanopłynów i nanokompozytów, również w aspekcie własnego rozwoju naukowego? Jakie wyzwania naukowe są najbliższe, najbardziej palące i najciekawsze dla Doktoranta?

Podsumowanie

Postawione cele badawcze postawione w pracy zostały osiągnięte, co przyczyniło się do otrzymania wielu wartościowych wyników. Należy podkreślić dużą samodzielność Doktoranta, dobry warsztat konstruktorski i analityczny, a także wielozadaniowość i rzetelność. Nie uszło mojej uwadze, że Pan mgr Fal jest już doświadczonym naukowcem – wg bazy *Web of Science*

ogłosił wraz ze współautorami 27 prac w czasopismach z listy JCR, przy czym w 10 pracach figuruje jako 1-szy autor, a w 6 jako autor korespondujący. Prace te mają już 282 niezależne cytowania, a indeks Hirscha mgra Fala – dowodzący poczytności i inspirującego wpływu na środowisko naukowe – jest wysoki, tj. równy 10. Wśród tych prac łatwo odnaleźć także te bezpośrednio związane z ocenianą rozprawą doktorską. Uważam zatem, że Doktorant jest na najlepszej drodze do rozwoju naukowego, będąc jednocześnie badaczem potrafiącym stawić czoła wyzwaniom współczesnej fizykochemii nanomaterii, a oceniana rozprawa to najlepszy tego dowód. Stwierdzam zatem jednoznacznie, że rozprawa mgr. inż. Jacka Fala przedstawiona mi do oceny spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595), wraz z późniejszymi zmianami. Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza o dopuszczenie mgr. inż. Jacka Fala do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

