



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA
W KRAKOWIE

prof. dr hab. Edyta Proniewicz
WYDZIAŁ ODLEWNICTWA
proniewi@agh.edu.pl
+48 692-426-805

Kraków, 14 września 2021 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Michała Soszyńskiego

nt.: *„Otrzymywanie nanowłókien węglika krzemu na drodze syntezy spalenkowej”*

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska w dziedzinie *Chemia Fizyczna* na w/w temat została zrealizowana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Andrzeja Kudelskiego, Osoby o uznanej pozycji naukowej w kraju i na świecie, w Pracowni Fizykochemii i Nanomateriałów, Zakładu Chemii Fizycznej i Radiochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego – zgodnie z hierarchią jednostek podanych na stronie USOSweb Uniwersytetu Warszawskiego, a nie w Pracowni Fizykochemii Nanomateriałów Zakładu Dydaktycznego Chemii Fizycznej i Radiochemii, jak podaje Doktorant (błąd w nazwie).

Tematyka badań przeprowadzonych w ocenianej rozprawie doktorskiej jest niezwykle aktualna i wpisuje się w jeden z głównych nurtów badań prowadzonych w licznych ośrodkach naukowych na świecie oraz w nurt badawczy prowadzony przez grupę śp. prof. dr hab. inż. Andrzeja Huczko na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i dotyczy opracowania metod otrzymywania nanostrukturalnego węglika krzemu (SiC) – metod, które zarazem zapewniają łatwość i niski koszt syntezy, jak również zwiększoną wydajność produktu o kontrolowanym kształcie, rozmiarze i strukturze. Podjęte badania nad otrzymaniem nanowłókien węglika krzemu na drodze samopropagującej syntezy spalenkowej są ważne szczególnie pod kątem szerokiego zastosowania SiC, który powszechnie jest wykorzystywany w warunkach ultra wysokiej temperatury oraz w warunkach wymagających określonych parametrów materiałowych, takich jak: wysoka wytrzymałość mechaniczna i przewodność cieplna,



FACULTY OF FOUNDRY
ENGINEERING

Ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków
tel. +48 12 617 34 96, fax +48 12 633 52 97
e-mail: proniewi@agh.edu.pl,
http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl/o_katedrze/o_katedrze_EProniewicz.html

niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, obojętność chemiczna i doskonała odporność na szok termiczny.

Dysertacja Pana mgr. Michała Soszyńskiego została przygotowana zgodnie z wymaganiami ustawowymi, jak i zwyczajowymi stawianymi pracom doktorskim. Obejmuje ona 124 strony maszynopisu i została poprzedzona streszczeniem w językach polskim i angielskim, Spisem treści, WSTĘPEM i LISTĄ STOSOWANYCH SKRÓTÓW, na której to liście znalazł się niejednoznaczny opis skrótu: „IR - podczerwień”. Nie wiadomo czy skrót ten odnosi się do zakresu promieniowania elektromagnetycznego, czy do spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni; jakkolwiek w rozdziale 4.4. (str. 64), autor skrót ten stosuje w obu przypadkach. Należy pamiętać, iż widmo promieniowania podczerwonego nie jest tożsame z widmem w spektroskopii absorpcyjnej w zakresie podczerwieni.

Praca doktorska podlegająca ocenie została napisana w języku polskim i podzielona na 9-ć rozdziałów z zachowaniem klasycznego układu, tzn.: CEL PRACY, SYNTEZA SPALENIOWA, WĘGLIK KRZEMU, METODY ANALIZY NANOMATERIAŁÓW, UKŁAD EKSPERYMENTALNY, BADANIA PARAMETRYCZNE PROWADZĄCE DO OTRZYMANIA NANOWŁÓKIEN SiC, OBNIŻENIE KOSZTÓW SYNTEZY WŁÓKIEN, ANALIZA GAZÓW PROCESOWYCH i PODSUMOWANIE. Dodatkowo, została ona opatrzona rysunkami, 12-ma tabelami, BIBLIOGRAFIĄ i WYBRANYM DOROBKIEM NAUKOWYM AUTORA. Poniższa recenzja pracy doktorskiej zostanie przedstawiona zgodnie z tym podziałem.

Dorobek naukowy Pana mgr Michała Soszyńskiego jest udokumentowany 13-ma publikacjami, z których 10 ukazało się drukiem w czasopismach specjalistycznych, znajdujących się na liście Thomas Reuters Journal Citation Reports, o sumarycznym współczynniku wpływu, tzw. IF = 14.954 (IF z 2019/2020), a jedna z tych prac ukazało się, jako rozdział w książce „*Carbon Nanomaterials Sourcebook*”. Siedem prac, opublikowanych w latach 2010 – 2014, powstało w ramach realizacji pracy doktorskiej. Dyskusję wyników otrzymanych Doktorant nie podpira swoimi pracami. Rozumiem, zatem, iż wyniki badań zawarte w dysertacji zostaną dopiero opublikowane. W dorobku naukowym Doktoranta znajdują się także 2-wa zgłoszenia patentowe (z roku 2015) i kierowanie 1-ym projektem badawczym nt.: „*Ultraszybka*

selektywna i wysokowydajna synteza nanowłókien węglika krzemu z tlenków węgla" finansowanym przez NCN (w latach 2012 – 2014).

Bibliografia zawiera znaczną liczbę cytowań, tj. 132 pozycje literaturowe z lat 1972 – 2019, które zostały adekwatnie wybrane. Jakkolwiek w tekście, przy opisie wyników z wykorzystaniem spektroskopii efektu rozproszenia Ramana, spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego i dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego brakuje odniesienia do pozycji literaturowych (patrz np. str. 80).

Na szatę graficzną ocenianej dysertacji składa się 97 rysunków przedstawiających ilustracje, zdjęcia, strukturę komórki elementarnej, schematy, wykresy, obrazy SEM/TEM, czy widma. Szkoda, że Doktorant nie zadbał o to, aby (1.) tekst na w/w rysunkach został podany w j. polskim, w celu uzyskania spójności pracy i (2.) nie brakowało nazw osi (np. rys. 75, str. 103) lub jednostek (np. rys. 69, str. 96) na niektórych rysunkach.

Rozdział pierwszy dysertacji, CEL PRACY (objętość około 1 strony), przedstawia zwięźle zadania, jakie Doktorant stawia przed sobą i powód podjęcia badań.

Rozdział drugi, SYNTEZA SPALENIOWA (7 stron), został poświęcony przedstawieniu obecnego stanu wiedzy na temat metody samopropagującej syntezy spaleniwowej.

Rozdział trzeci, WĘGLIK KRZEMU, stanowi 35% objętości pracy (tj. 44 strony) i został poświęcony głównie systematycznemu opisowi metod syntezy nanostrukturalnego SiC (29 stron), które są opisane w literaturze. W rozdziale tym Doktorant dokonał również podziału węglików z krótkim opisem ich budowy oraz opisał właściwości i zastosowanie węgliku krzemu. Szkoda, że przy wprowadzonym opisie odmian polimorficznych (odmian krystalicznych: β -SiC (układ regularny) i α -SiC (układ heksagonalny) oraz politypów zbudowanych z tetraedrów tworzących sieci heksagonalne lub romboedryczne: 3C-, 2H-, 4H-, 6H-SiC, itp.) zabrakło opisu, która odmiana polimorficzna w danym oznaczeniu odpowiada, której odmianie w drugim oznaczeniu, np. 3C-Si (β) lub 2H-, 4H-, czy 6H-Si (α).

W rozdziale czwartym ocenianej dysertacji, METODY ANALIZY NANOMATERIAŁÓW (około 8 stron maszynopisu), zostały krótko opisane techniki mikroskopii elektronowej (SEM/TEM), metoda spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego i dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, a także metody: spektroskopia Ramana (RS) i spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni (IR). W tej części pracy uważam za niefortunne użycie sformułowań, takich jak np.:

- „...informacji o krystalografii materiału...” zamiast informacji na temat budowy/struktury krystalicznej materiału,
- „...widma ramanowskiego pozwala nieraz na określenie grup funkcyjnych występujących w danym związku” – należy pamiętać, że w widmie ramanowskim otrzymujemy głównie informacje na temat drgań grup niepolarnych obecnych w cząsteczce, jak np. węgiel/węgiel, C-S, S-S, N=N, itp., które zazwyczaj są nieaktywne w widmie IR; natomiast w widmie IR obserwujemy głównie drgania grup polarnych, które wchodzą w skład grup funkcyjnych danego związku chemicznego,
- „...spektroskopii ramanowskiej (która w większości przypadków jest również spektroskopią oscylacyjną)...”
- „...w widmie podczerwieni pasm przy...”, itp.

Wyżej zacytowane fragmenty tekstu, jak i pewien niedosyt, co do treści (np. brak przypisania pasm i analizy różnic w prezentowanych widmach RS (np. dla 6H-SiC na rysunkach 47 i 48) czy dyfraktogramach (np. na rysunku 45) w tym rozdziale nasuwa wrażenie, że Doktorant nie ma zbyt dużego doświadczenia w zakresie spektroskopii molekularnej. Zbędnym też wydaje się krótki opis spektroskopii absorpcyjnej w zakresie podczerwieni, skoro ani w rozdziale drugim (zawierającym wyniki badań nad węglikiem krzemu, które są dostępne w literaturze) ani w wynikach eksperymentalnych nie są prezentowane i dyskutowane widma IR.

Rozdziały piąty (UKŁAD EKSPERYMENTALNY), szósty (BADANIA PARAMETRYCZNE PROWADZĄCE DO OTRZYMANIA NANOWŁÓKIEN SiC) i siódmy (OBNIŻENIE KOSZTÓW SYNTEZY WŁÓKIEN) (łącznie 66 stron) to najistotniejsze rozdziały przedstawionej do recenzji dysertacji, które obejmują opis optymalizacji parametrów przeprowadzonych procesów spalania na wydajność otrzymanych nanowłókien SiC. Optymalizacja parametrów reakcji polegała na optymalizacji:

- elementów oporowych stosowanych do inicjowania procesu (takich, jak: drut kanthalowy i wolframowy oraz taśma węglowa);
- rozdrobnienia krzemu (dla średnicy ziaren w zakresie $<43 \mu\text{m}$ i $<100 \text{nm}$);
- rodzaju użytego związku fluoroorganicznego, jako utleniacza (dla politetrafluoroetenu (PTFE o średnicy ziaren $<1 \mu\text{m}$) i poli(fluorku winylidenu) (PVDF-H i PVDF-C o średnicy ziaren, odpowiednio, 106 i 91 μm);
- atmosfery reakcyjnej (takiej, jak: powietrze, argon, azot, tlenek węgla(II) i tlenek węgla(IV));
- składu (Si/C, Si/C/PTFE), stosunków masowych (stechiometrycznych, z nadmiarem i niedomiarem krzemu) i postaci mieszaniny reagentów (proszek i pastylka);
- oraz wykorzystaniu odpadowych fragmentów ogniw fotowoltaicznych i regranulowanych odpadów z produkcji prefabrykatów teflonowych.

Rozdziały te czyta się z pewną trudnością, co jest podyktowane zarówno dużą liczbą przeprowadzonych badań, jak również zapisem treści za pomocą zdań wielokrotnie złożonych podrzędnie i współrzędnie, błędną gramatyką (typu „się usunąć”, „spowodowane jest” „znajdować mogą się”, itp.), interpunkcją, niefortunnym doбором słów (np. lokowano we fragmencie: „w jej wierzchniej warstwie lokowano taśmę”, „w gąbce” – zamiast w produkcie o morfologii gąbczastej, „na celu dobranie parametrów syntezy pozwalającej na produkcję nanowłókien SiC w sposób periodyczny” – zamiast w sposób odtwarzalny, „produkt stosunkowo prosty”, „o bardzo ciekawej morfologii”, czyli jakiej morfologii?, „w celu `wydobycia` większej ilości informacji”, jakich informacji?, „parametry procesowe” – zamiast parametry procesu, „poskutkowała”, itd.) czy nadmiernym wstawianiem do zdań fraz wprowadzających, które nie mają znaczenia merytorycznego.

Ta część dysertacji:

- sprawia wrażenie mało usystematyzowanej, co jest wymagane przy tak dużej liczbie przeprowadzonych eksperymentów, a zatem i liczbie danych;
- nie zawiera opisu aparatury, na której wykonano pomiary SEM/TEM, EDS, XRD czy RS i opisu warunków pomiaru;

- zdania: „ ... skłania do odseparowania frakcji i przeprowadzenia ich indywidualnych analiz, czego wyniki zaprezentowano w dalszej części rozdziału. Wyniki te potraktowano jednak jako 'ciekawostkę', ...”, „Wprowadzenie operacji jednostkowych mających na celu separację poszczególnych frakcji produktów znacznie skomplikowałoby całość procesu.” (str. 75) czy „W celu zbadania różnic między produktem głównym a niewielką ilością produktu w postaci proszku na dnie tygla wykonano również analizę gazometryczną tej frakcji.”, itp. narzucają pytanie, w których eksperymentach trzy frakcje produktu były łącznie oczyszczane i analizowane, a w których doświadczeniach badano poszczególne frakcje;
- nasuwa także pytanie, dlaczego przy optymalizacji parametrów przeprowadzonych procesów spalania wybierano różną krotność powtarzania danego eksperymentu (np. 18, 6, 6, 4, ...)?;
- praca doktorska dr Agnieszki Dąbrowskiej nt. *„Synteza spaleniowa materiałów nanostrukturalnych: od badań podstawowych do zastosowań w nanokompozytach”* wykonana pod kierunkiem prof. Andrzeja Huczko (2014, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski) przedstawia wyniki badań optymalizacji parametrów syntezy spaleniowej dla układu eksperymentalnego Si/PTFE (36:64 [%w./%w.]), a zatem dlaczego w przedstawionej do recenzji dysertacji nie ma odniesienia do w/w badań i porównania wyników?
- np. analiza obrazów SEM przedstawionych na rysunkach 84c i 84f (str. 113) nie pozwala na postawienie wniosku: „... ich długości mieszczą się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów”, ponieważ jest trudno zaobserwować zarówno początek, jak i koniec nanowłókna;
- np. dla fragmentu tekstu: „Na podstawie analizy procesu oczyszczania można z dużym prawdopodobieństwem sądzić o obecności węgliku krzemu pośród uzyskanych produktów. Ostatecznym potwierdzeniem tego jest analiza XRD, której wyniki zaprezentowano na Rys. 83. Analiza XRD potwierdziła obecność SiC, obok nieprzereagowanego Si w 7 z 8 przebadanych próbek. ...” (str. 111-112) brakuje jednak opisu analizy ośmiu dyfraktogramów.

Nieliczne, ale najciekawsze wyniki, przedstawione na zaledwie około 4 stronach maszynopisu recenzowanej dysertacji, dotyczą wykorzystania odpadowych fragmentów ogniw fotowoltaicznych i regranulowanych odpadów z produkcji prefabrykatów teflonowych. Na podstawie tak skromnego opisu rodzi się pytanie, jakie były parametry syntezy spalieniowej w tym przypadku i dlaczego wybrano takie parametry, a nie inne?

Rozdział ósmy, ANALIZA GAZÓW PROCESOWYCH (niecałe 2 strony maszynopisu), podaje zwięźle wynik analizy gazów powstających podczas procesu spalania, podczas gdy rozdział dziewiąty, PODSUMOWANIE (ponad 3 strony), pełni pożyteczną i porządkującą rolę.

Podsumowując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr Michała Soszyńskiego reprezentuje dobry poziom naukowy i zawiera elementy nowości naukowej, a zarazem świadczy o zdobytych przez Doktoranta umiejętnościach i wiedzy, którymi powinien charakteryzować się doktor nauk chemicznych. Niniejsza rozprawa doktorska stanowi wartościowy wkład w dyscyplinie Nauki Chemiczne.

W świetle powyższego uważam, że praca doktorska Pana mgr Michała Soszyńskiego spełnia wszystkie wymagania ustawowe określone w art. 13 Ustawy o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. nr 65, poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami) i art. 179 ust. 1 z dnia 3 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1669 z późniejszymi zmianami) i tym samym stanowi podstawę nadania Panu mgr Michałowi Soszyńskiemu stopnia naukowego doktora. W związku z powyższym, zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pana mgr Michała Soszyńskiego do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Adyła Prokiewicz