

dr hab. Piotr Dłużewski
Instytut Fizyki PAN
al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Warszawa 29.09.2021

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Soszyńskiego
„Otrzymywanie nanowłókien węglika krzemu na drodze syntezy spaleniowej”.

Przedstawiona do recenzji rozprawa ma charakter doświadczalny i poświęcona jest poszukiwaniom optymalnych parametrów wytwarzania nanowłókien węglika krzemu w reakcji syntezy spaleniowej. Opracowanie taniej i ekologicznej technologii wytwarzania nanowłókien węglika krzemu jest ważnym zadaniem o dużym znaczeniu praktycznym. Nanowłókna te mają wielorakie zastosowanie w przemyśle, między innymi, ze względu na bardzo dużą wytrzymałość mechaniczną połączoną z odpornością na wysokie temperatury i korozję. Poszerzanie wiedzy w zakresie syntezy nanowłókien z węglika krzemu jest zatem uzasadnione ekonomicznie, ponieważ może wskazać drogę do tworzenia nowych, tańszych i wydajniejszych technologii w zakresie produkcji tych nanomateriałów.

Rozprawa liczy 146 stron i składa się z 9 rozdziałów, z których pierwszy przedstawia cel pracy oraz przyjętą strategię jego realizacji. Drugi rozdział omawia metody syntezy spaleniowej w oparciu o przegląd literatury ze szczególnym uwzględnieniem procesu samorozprzestrzeniającej się syntezy wysokotemperaturowej. Kolejny rozdział przedstawia informacje o strukturze krystalicznej, parametrach fizycznych i chemicznych, morfologii oraz metodach wytwarzania węglika krzemu. Główny nacisk został położony na przegląd artykułów z zakresu metod syntezy spaleniowej prowadzącej do powstawania nanostrukturalnych form SiC, nanorurek węglowych, czy wiskersów krzemowych. Przedstawiono sposoby inicjacji reakcji, rodzaje i formę substratów oraz cechy uzyskanych produktów. Czwarty rozdział to opis metod badawczych, zasygnalizowanych w poprzednim rozdziale, pozwalających wykrywać i identyfikować węgiel krzemu. Tymi technikami są mikroskopia elektronowa, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, spektroskopia Ramana oraz spektroskopia w podczerwieni. Stosunkowo dużo miejsca poświęcono mikroskopii elektronowej jako jednej z najważniejszych metod obrazowania obiektów o rozmiarach submikronowych. Temat potraktowano bardzo szeroko, choć wystarczyłoby ograniczyć się do opisu obrazowania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej przy użyciu elektronów wtórnych, którą to metodę Doktorant szeroko wykorzystuje do charakteryzacji produktów reakcji w dalszej części rozprawy. Zwięźle przedstawiono dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego, absorpcję



promieniowania podczerwonego oraz spektroskopię Ramana, ograniczając się do wskazania położenia linii charakterystycznych dla węgliku krzemu na poszczególnych widmach. Szkoda, że nie zwrócono uwagi na możliwość oceny udziału węgliku krzemu w produktach reakcji spaleniowej na podstawie intensywności linii charakterystycznych.

Piąty rozdział otwiera część doświadczalną rozprawy. Na początku opisano budowę reaktora oraz metodykę przeprowadzania reakcji syntezy. Zastosowany reaktor składa się z korpusu i przykrywy wykonanych ze stali nierdzewnej oraz okna pozwalającego na obserwację przebiegu reakcji. Nie podano powodu, dla którego nie wykorzystano tego okna do pirometrycznego pomiaru temperatury, czy też zapisu reakcji za pomocą kamery telewizyjnej. Jednym z rejestrowanych parametrów było „ciśnienie w pikie”. Jeżeli pomiaru dokonywano manometrem mechanicznym, to jaka była jego bezwładność czasowa?

W podrozdziale 5.1 znajduje się informacja, że „badania obejmowały również porównanie przebiegu procesu oraz zmiany jego produktów podczas zwiększania objętości układu”. Nie jest jasne w jaki sposób powiększono objętość układu, a w dalszej części rozprawy nie znalazłem odniesienia do tego problemu.

Szósty rozdział jest najobszerniejszy i przedstawia wyniki przeprowadzonych syntez z podziałem na zastosowaną atmosferę oraz rodzaj substratów. Jako podstawowy parametr wydajności reakcji przyjęto procentowy stosunek masy produktów do substratów w stanie stałym z pominięciem masy substratów i produktów gazowych, których ciśnienie przed reakcją było na poziomie 1 MPa, zaś po reakcji ulegało niewielkiemu wzrostowi. Zgodnie z zaproponowanym równaniem reakcji produktem był gaz SiF_4 , zaś gazy wtłaczane przed reakcją to powietrze, azot, argon czy tlenek węgla nie uwzględnione w równaniu reakcji. Jak wytłumaczyć niewielki wzrost ciśnienia po zajściu reakcji skoro ubytek masy substancji w stanie stałym był na poziomie 70%?

W celu określenia wydajności wytwarzania węgliku krzemu produkty reakcji najpierw gotowano w 30% roztworze wodorotlenku potasu przy jednoczesnym pomiarze objętości wydzielonego wodoru przeliczanej na ilości wolnego krzemu. Następnie pozostałość produktów reakcji była wygrzewana w atmosferze powietrza i mierzono ubytek jej masy. W tekście rozprawy nie znalazłem informacji w jakiej temperaturze wygrzewane były produkty reakcji. O ile sposób obliczania wydajności reakcji jest jasny, to prześledzenie obliczeń prowadzących do wyznaczenia udziału węgliku krzemu w produktach reakcji nie jest oczywisty i objaśnienie sposobu przeprowadzenia rachunków byłoby pomocne. Wskazane byłoby podanie przedziałów ufności w jakich mieszczą się wartości uzyskanych wyników. W podrozdziale 6.1.2, dotyczącym atmosfery azotowej, Doktorant zwraca uwagę, że ubytek masy produktów poddanych działaniu KOH wynosi 28%, zaś ubytek wolnego krzemu wyznaczony z wydzielonego wodoru to 15%. Doktorant wyciąga stąd wniosek, że

mimo braku tlenu w substratach reakcji, w jej produktach znajduje się SiO_2 , który ulega rozkładowi w KOH bez wydzielania wodoru. Nasuwa się pytanie, czy brano pod uwagę inne związki, które mogły powstać w czasie syntezy spaleniuwej w atmosferze azotu i ulec rozpadowi podczas gotowania w roztworze KOH. Czy rozważono możliwość, że podczas gotowania część nanoobjektów, jak na przykład nanocząstki SiN, przeszła do roztworu w formie zawiesiny?

O ile metodyka określania wydajności wytwarzania SiC może budzić zastrzeżenia, to niewątpliwą zaletą pracy jest charakteryzacja produktów reakcji metodami skaningowej mikroskopii elektronowej, dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramana czy absorpcji w podczerwieni. Przedstawione wyniki niezbyt udowadniają obecność nanowłókien SiC w produktach syntezy. Obrazy mikroskopowe pozwalają określić, jaki wpływ na morfologię powstałych nanowłókien miały poszczególne parametry syntezy, czyli atmosfera, stopień rozdrobnienia oraz stosunki wagowe produktów. Porównanie obrazów byłoby łatwiejsze, gdyby zaprezentowano je w jednakowych powiększeniach. Inną uwagą dotyczącą strony edycyjnej pracy są enigmatyczne opisy tabel i rysunków. Czytelnikowi łatwiej byłoby zrozumieć znaczenie prezentowanych liczb, gdyby nie trzeba było szukać w tekście informacji, czego dana tabela dotyczy. Przykładowo Tabele 67 i 76 mają taki sam podpis.

Rozdział 7 jest bardzo ważną częścią rozprawy, udowadnia on celowość prowadzenia badań nad wytwarzaniem nanowłókien z węgliku krzemu metodą spaleniuwą przy zastosowaniu materiałów wtórnych, czyli krzemu z paneli fotowoltaicznych oraz odpadów teflonowych. Ocena opłacalności takiego podejścia opiera się na znikomych cenach substratów wsadowych, pomija natomiast problem kosztów ich oczyszczenia, który jak wynika z tabeli 11 oraz widm XRD przedstawionych na rys. 94 jest istotny i może znacząco podnieść koszty produkcji, jak i mieć negatywny wpływ na środowisko.

Rozdział 8 poświęcono analizie gazów poprocesowych. Z tabeli 12 widać, że dla reakcji Si/PTFE w atmosferze argonu koncentracja SiF_4 wyniosła 13 miligramów na liter, zaś dla powietrza jedynie 2,1 mg/litr. Potwierdza to obawę o słuszność metodyki obliczania udziału wagowego węgliku krzemu w produktach reakcji.

Rozdział 9 zawiera podsumowanie wszystkich przeprowadzonych eksperymentów oraz wynikające z nich wnioski. Informacje są przedstawione w jasny sposób i zawierają wskazówki do dalszych poszukiwań optymalnych warunków przeprowadzania reakcji, prowadzącej do wytwarzania nanowłókien z węgliku krzemu. Uwaga końcowa o złożoności reakcji zachodzących w procesie wysokotemperaturowej syntezy spaleniuwej, a w związku z tym niejednoznaczności postulowanego równania reakcji, które może być jedynymi z możliwych, świadczy to o krytycznym stosunku Doktoranta do własnej pracy.



O wysokich predyspozycjach do pracy badawczej mgr. inż. Michała Soszyńskiego świadczy 8 artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych o światowym zasięgu. W trzech z tych artykułów jest pierwszym autorem.

Reasumując, stwierdzam że przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. inż. Michała Soszyńskiego spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim (Ustawa z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki, wraz późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr. inż. Michała Soszyńskiego do dalszych etapów obrony pracy doktorskiej.

Piotr Dierembi