

Dr hab. inż. Jarosław Jung
Katedra Fizyki Molekularnej
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka
90-924 Łódź
ul. Żeromskiego 116



Łódź, 12.09.2022

Recenzja pracy doktorskiej pana mgr inż. Karola Rytla pt.:
„Opracowanie metod wytwarzania elektrod z nanomateriałów węglowych technikami
Langmuira-Schaefera i ich charakteryzacja”
wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Danuty Wróbel,
na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej

Rozprawa doktorska pana mgr. inż. Karola Rytla stanowi zbiór czterech artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych. Przedstawione wyniki badań dotyczą wytwarzania elektrod z nanomateriałów węglowych technikami Langmuira-Schaefera, ich charakteryzacji oraz zastosowania w ogniwach litowo-jonowych. Prace są oryginalne, pan Karol Rytel był pierwszym autorem, a oświadczenia współautorów potwierdzają jego znaczący wkład przy opracowaniu koncepcji badań oraz wyników eksperymentalnych. Metodyka badań i wyniki zawarte w publikacjach zostały już wcześniej ocenione przez recenzentów powołanych przez edytorów czasopism, w których zostały opublikowane. Łączna wartość współczynnika IF (impact factor) wynosi ponad 18, co świadczy o wysokim poziomie naukowym przedstawionych prac.

Tematyka pracy doktorskiej pana mgr inż. Karola Rytla jest bardzo aktualna, ze względu na potrzebę stosowania elektrod zapewniający dobry transport ładunku z/do urządzeń elektrycznych takich jak np. opisywane w pracy ogniwa litowo-jonowe. Ponadto elektrody wykonane z cienkich warstw grafenu lub nanorurek węglowych są lekkie i przezroczyste, co powoduje, że z powodzeniem mogą znaleźć zastosowanie w takich urządzeniach jak nieorganiczne i organiczne diody elektroluminescencyjne oraz ogniwa fotowoltaiczne.

Pan mgr inż. Karol Rytel skoncentrował się w swoich badaniach nad wytwarzaniem i badaniem warstw nanomateriałów węglowych takich jak grafen oraz wielościennie rurki węglowe. Celem jego pracy było otrzymanie cienkich warstw przewodzących prąd elektryczny charakteryzujących się dobrą przewodnością i jednocześnie jak największą przezroczystością. Dokonał również prób zastosowania tych warstw jako pokrycie elektrod w ogniwach litowo-jonowych. Do wytwarzania warstw zastosował metodę Langmuira-Schaefera, dzięki której mógł precyzyjnie kontrolować gęstość upakowania molekularnego i morfologię wytworzonych cienkich warstw, których grubość była porównywalna z grubością pojedynczych nanorurek węglowych lub płatek grafenu.

Pierwsza praca dotyczyła badania wpływu homogenizacji ultradźwiękowej zawiesiny grafenu na właściwości optyczne i elektryczne cienkich warstw wytwarzanych metodą

Langmuira-Schaefera. Autorzy pokazali, że podczas ekspozycji zawieszin na fale ultradźwiękowe o częstotliwości 24 kHz i mocach 20 W i 60 W wytworzone cienkie warstwy wykazywały większą przezroczystość przy jednoczesnym zmniejszeniu przewodności powierzchniowej. Relatywnie dużą rezystancję warstw wytworzonych z zawieszin traktowanych wcześniej ultradźwiękami wytłumaczono powstawaniem defektów struktury, za które odpowiedzialne jest zjawisko hybrydyzacji sp^3 w płatkach turbostratycznego grafenu.

Podobnie jak w przypadku pierwszej pracy, tematyka drugiej pracy dotyczyła badań właściwości optycznych i elektrycznych cienkich warstw wykonanych na podłożach kwarcowych techniką Langmuira-Schaefera. Dodatkowo w pracy opisano wyniki badań właściwości mechanicznych wytworzonych warstw. Materiałem, z którego wykonano próbki do pomiarów były jedno- i wielościenne nanorurki węglowe różnych typów. Wykazano, że nawet niewielka zmiana średnic wielościennych nanorurek węglowych powoduje znaczną zmianę właściwości optycznych, elektrycznych i mechanicznych folii. Sformułowano hipotezę, że położenie niskoenergetycznej składowej pasma plazmonu typu π może być odpowiedzialne za zaobserwowane zjawisko. Pokazano także, że wytworzone folie z nanorurkami węglowymi wykazują anizotropię elektryczną i optyczną, przy jednocześnie nieznaczącej anizotropii położenia. Wyznaczono także wartości zespolonych modułów ściskania i ścinania dla folii wykonanych z nanorurek węglowych.

W trzeciej pracy przedstawiono badania, których zamierzeniem autorów było wykonanie cienkich warstw metodą Langmuira zawierających wielościenne nanorurki węglowe z domieszką ftalocyjaniny cynku w celu zwiększenia transmisji światła przez elektrodę. Na granicy faz powietrze-ciało stałe i powietrze-woda wykonano folie z mieszanin o różnych stężeniach składników. Po przeprowadzeniu badań i analiz autorzy doszli do wniosku, że dla małych stężeń ftalocyjaniny dominowały oddziaływania odpychające pomiędzy grupą tetra-butylową barwnika a nanorurkami. W tym przypadku uzyskiwano regularne rozmieszczenie niewielkich wtrąceń ftalocyjaniny w warstwie nanorurek węglowych. Przy większych stężeniach ftalocyjaniny powstawały znacznie większe inkluzje barwnika w warstwie, za które odpowiedzialne były oddziaływania pomiędzy makrocyklem ftalocyjaniny a nanorurkami. Dla mieszaniny z bardzo małym udziałem nanorurek powstawała ciągła warstwa ftalocyjaniny. Na podstawie pomiarów zależności rezystancji powierzchniowej od stężenia nanorurek w warstwie wyznaczono progi perkolacji elektrycznej. Pokazano też, że stosując technikę Langmuira, na podstawie: ułamka masowego, ułamka powierzchniowego oraz gęstości powierzchniowej materiału przewodzącego można wyznaczyć próg perkolacji elektrycznej.

Czwarta praca miała charakter aplikacyjny. Przedstawiono w niej wyniki badań dla ogniw litowo-jonowych ze złączem pomiędzy kolektorem prądu a masą katody powlekaną cienką warstwą wielościennych nanorurek węglowych. Z powodzeniem zastosowano dwa warianty metody Langmuira-Schaefera do wytworzenia filmu umieszczanego na granicy między kolektorem a materiałem aktywnym. Zaproponowana modyfikacja kolektora prądu spowodowała zmniejszenie rezystancji elektrycznej i ułatwiła przenoszenie ładunku przez elektrodę. W konsekwencji przyczyniło się to do zwiększenia pojemności ogniw przy dużych gęstościach prądu.

Tytuł pracy doktorskiej w pełni odpowiada tematyce diskutowanych publikacji. Rozprawa opatrzona jest streszczeniami napisanymi w języku polskim i angielskim, co jest zgodne z dyrektywami określonymi przez ministra do spraw nauki (dz. Ustaw z dnia 27 września 2017). Praca jest napisana zwięźle, liczy 111 stron i poza streszczeniami obejmuje: informację o formie pracy doktorskiej, motywację autora i cel jaki mu przyświecał, informację o zastosowanych materiałach i technikach pomiarowych, opis wykonanych badań, podsumowanie i wnioski, przegląd literatury, dorobek naukowy doktoranta, oświadczenia współautorów o wkładzie doktoranta w publikacje, przedruki czterech publikacji stanowiących podstawę pracy doktorskiej wraz z informacjami uzupełniającymi te publikacje.

Po przeczytaniu rozprawy moją uwagę zwróciły dwa zagadnienia, na które oczekiwałbym odpowiedzi:

1. Rozmieszczone regularnie na podłożu nanomateriały węglowe, ze względu na asymetrię przestrzenną właściwości elektrycznych, mogą wykazywać lepsze lub gorsze przewodnictwo w różnych kierunkach. Podczas badań przewodności wytworzonych warstw z nanomateriałami węglowymi badano rezystancję powierzchniową. Tymczasem w urządzeniach, w których elektrodami mają być cienkie warstwy dąży się do tego, aby przewodność skrośna w kierunku prostopadłym do powierzchni warstwy była jak najmniejsza.
2. W pracy zatytułowanej „Novel method of current collector coating by multiwalled carbon nanotube Langmuir layer for enhanced power performance of LiMn₂O₄ electrode of Li-ion batteries” dokonano modelowania badanego układu za pomocą elektrycznych schematów zastępczych zawierających rezystory, elementy Warburga (W) i elementy o stałej fazie (CP). Zastanawiam się czy możliwe jest przypisanie tym elementom znaczenia fizycznego związanego z budową badanego urządzenia i czy na wykresach przedstawionych na rysunku 3 wykreślone są krzywe wyliczone na podstawie modelu, czy są to punkty pomiarowe.

Mam też uwagę natury ogólnej, która dotyczy kolejności opisu wybranych publikacji. Pan Karol Rytel przedstawił wyniki swoich badań zaczynając od prac o charakterze badawczym a kończąc na pracy pokazującej zastosowanie praktyczne wytwarzanych warstw. Tak przyjęta kolejność opisu badań sugeruje czytelnikowi, że po przeprowadzeniu dogłębnych badań opisanych w trzech pierwszych artykułach osiągnięto ten poziom wiedzy, który może zostać zastosowany w praktyce przy wytwarzaniu elektrod do ogniw litowo-jonowych. Zapewne doktorant przy wyborze strategii przedstawienia wyników swoich badań kierował się zasadą „od pomysłu do przemysłu”, co sprawia wrażenie poprawnej ścieżki do osiągnięcia sukcesu. Jednak publikacja o charakterze aplikacyjnym powstała kilka lat wcześniej od pozostałych artykułów. Oznacza to, że najpierw wykonane zostały prace o charakterze aplikacyjnym, a dopiero później na podstawie wyników tych prac postanowiono dogłębnie przeanalizować zaobserwowane zjawiska. Uważam, że byłoby bardziej spójne i zgodne ze stanem faktycznym zaprezentowanie najpierw wyników pracy opublikowanej w roku 2016, następnie wskazanie na potrzebę przeprowadzenia dodatkowych badań, a dopiero potem przedstawienie rezultatów pozostałych trzech publikacji z lat 2018-2022.

Chcę podkreślić, że moje nieliczne uwagi zawarte w recenzji mogą stanowić jedynie podstawę do dalszej dyskusji i nie umniejszają mojej pozytywnej oceny niniejszej pracy doktorskiej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska pana mgr inż. Karola Rytla pt.: „Opracowanie metod wytwarzania elektrod z nanomateriałów węglowych technikami Langmuira-Schaefera i ich charakteryzacja” w pełni spełnia wymagania stawiane przez ustawę o stopniach naukowych i tytułach naukowych (ustawa z dnia 14 marca 2003r. i Dz. Ustaw z dnia 27 września 2017) i zwracam się do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej z wnioskiem o dopuszczenie pana mgr inż. Karola Rytla do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. inż. Jarosław Jung

