



Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

Dr hab. inż. **Przemysław Ledwoń**, prof. PŚ

Gliwice, 24.05.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Oleksandra Stepanenko

Rozprawa doktorska mgr inż. Oleksandra Stepanenki pod tytułem „Innowacyjne zastosowania nanomateriałów węglowych w tłokowych silnikach spalinowych” została przygotowana na Wydziale Inżynierii Lądowej i Transportu Politechniki Poznańskiej. Promotorem dysertacji jest dr hab. inż. Jarosław Kałużny. Promotorem pomocniczym jest dr inż. Adam Marek. Tematyka rozprawy jest zgodna z dotychczasowymi badaniami prowadzonymi w zespole profesora Kałużnego.

Recenzowana praca ma charakter aplikacyjny. W jej skład wchodzi 11 numerowanych rozdziałów. Dysertacja rozpoczyna się od streszczenia. Następnie umieszczony jest wykaz skrótów i stosowanych oznaczeń. Pierwszy numerowany rozdział to wstęp i geneza pracy. Kolejne trzy rozdziały skupiają się na przeglądzie literatury. Obejmują one omówienie wpływu silników spalinowych na środowisko, zużycia w eksploatacji maszyn oraz przegląd nanomateriałów węglowych. Po rozdziałach literaturowych opisane są tezy, cel i zakres pracy. Kolejne rozdziały to typowa część eksperymentalna podzielona według rodzaju badań. Obejmuje ona opisy badań, ich rezultaty oraz dyskusje. Rozprawa kończy się podsumowaniem i wnioskami końcowymi, a następnie wykazem literatury z 195 pozycjami.

W streszczeniu pokrótce omówione są poszczególne części dysertacji. Rozpoczyna się od krótkiego wstępu do nanomateriałów węglowych, przedstawienia tez oraz podsumowania zasadniczej części pracy. W przeważającej części jest ona dobrze napisana. Jednakże znajdują się w niej również pewne niejasności lub niezręczności. Przykładowo, przyjdzie od zdania o badaniach dowodzących obecności nanorurek w mieszkaniach z kuchenkami gazowymi do sformułowania tezy, że nanomateriały węglowe jako dodatki do środków smarnych mogą poprawić ich właściwości.

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

ul. Strzody 9, pok. 212, 44-100 Gliwice
+48 32 237 1305
przemyslaw.ledwon@polsl.pl



Rozdział „Wykaz skrótów i oznaczeń stosowanych w pracy” pomaga w śledzeniu pracy, zwłaszcza, że większość skrótów pochodzi z języka angielskiego. W przypadku wielu materiałów i technik analitycznych jest to obecnie powszechnie stosowana praktyka.

W rozdziale „Wstęp, geneza pracy” przedstawiono motywację do podjęcia tematu recenzowanej pracy. Uzasadniono próby docelowego zastosowania materiałów węglowych w tłokowych silnikach spalinowych, jak również możliwości jego rozszerzenia do innych obszarów zastosowań. Jako punkt wyjścia przedstawiono badania wpływu nanorurek węglowych na procesy tarcia i zużycia, które szczegółowo obejmowały procesy zachodzące na skojarzeniu ciernym stal-polimer. Podjęto również próby uzasadnienia badań nad nanorurkami węglowymi jako dodatkami do paliw. Motywacja została dobrze uzasadniona w odniesieniu do tego rodzaju związków chemicznych. Nie wyjaśniono dlaczego zrezygnowano z badań dla innych grup nanomateriałów węglowych, na co wskazuje temat.

Przegląd literaturowy rozpoczęty w rozdziale 2 „Wpływ silników spalinowych na środowisko” oparty jest na jedenastu pozycjach literaturowych obejmujących pozycje książkowe, artykuły i raporty. Szczególnie analiza tych ostatnich dostarcza ciekawych informacji dotyczących spalania paliw. Część raportów obecnie jest dostępna w nowszej, zaktualizowanej formie np. pozycja literaturowa [9]. Jest to jednak tylko drobna uwaga, która może wynikać z rozeznania tematu i przygotowania tej części rozprawy już na początku doktoratu. Rozdział kończy się tematyką zwiększenia efektywności energetycznej samochodów z silnikiem spalinowym poprzez zmniejszenie tarcia. Jest to jeden z możliwych sposobów na ograniczenia emisji CO₂.

W kolejnej części przeglądu literaturowego Doktorant skupił się na różnych aspektach procesów zużycia w eksploatacji maszyn. W tym rozdziale opisane są procesy tarcia w tłokach, zużycie tribologiczne, rodzaje stosowanych olejów i smarów. Jest to dobre wprowadzenie do części eksperymentalnej.

Rozdział zatytułowany „Nanomateriały węglowe” rozpoczyna się od przedstawienia odmian alotropowych węgla oraz właściwości podstawowych nanomateriałów węglowych. Wymienione są również przykładowe obszary zastosowań różnych materiałów węglowych. Następnie opisane są metody otrzymywania nanorurek węglowych oraz powiązane z nimi właściwości. Jest to bezpośrednio związane z opisanymi później pracami eksperymentalnymi.



Przedstawiony jest też wpływ nanorurek na człowieka i środowisko. W przypadku tej części brak jest jednoznacznego powiązania z dalej prowadzonymi pracami eksperymentalnymi.

Tezy pracy przedstawione są w sposób bardzo ogólny. Zasadnym byłoby ich uszczegółowienie. Cel i ogólny zakres prac zostały przedstawione w sposób jasny. Opis kroków badawczych został przygotowany w sposób bardzo dobry, precyzyjnie określający następujące po sobie zadania badawcze. To ułatwia śledzenie części badawczych rozprawy doktorskiej.

W badaniach wstępnych Doktorant skupił się na opisie oraz badaniach sposobu dyspergowania nanorurek węglowych. Badania miały na celu otrzymanie stabilnych zawiesin w węglowodorach oraz etanolu. Stosowano różne rodzaje nanorurek węglowych oraz ośrodków dyspersyjnych. Przedstawiono zdjęcia próbek dla wybranych eksperymentów. Prezentowane wstępne wyniki jednoznacznie wskazują na duże różnice w stabilności zawiesin CNT w olejach, smarach i paliwach. Stosowano różne procedury oraz dodatki. Na szczególną uwagę zasługuje otrzymanie stabilnych smarów plastycznych z dodatkiem nanorurek CNTs NC 7000 przez homogenizację z użyciem łożyska kulkowego. Analizując ten rozdział nasuwają się pytania przedstawione poniżej.

-Na rys. 6.2 przedstawiono zdjęcia próbek po 24 h od zdyspergowania. W opisie wyników napisano, że w zależności od rodzaju CNT proces znacznie się różnił. Jakie CNT zostały użyte? Dla których dyspersje były bardziej stabilne? Wydaje się, że dyskusja ze strony 44 odnosząca się do dyspersji CNT w paliwach powinna znaleźć się pod wymienionym rysunkiem jako logiczna ciągłość. Poprawiłoby to przejrzystość tego rozdziału, który jest trochę chaotyczny.

- Otrzymana dyspersja z użyciem procedury NanoLab Inc. nie nadaje się do masowej produkcji. Czy Doktorant próbował zastosować inną procedurę?

- Na rys. 6.4 i 6.6 przedstawiono wyniki dla CNT i płatków grafenu w oleju silnikowym. Dlaczego w tekście pominięto dyskusję dotyczącą płatków grafenu? Jest to pytanie o tyle istotne, że temat rozprawy doktorskiej wskazuje na zastosowania nanomateriałów węglowych, tymczasem Doktorant skupia się wyłącznie na nanorurkach węglowych pomijając inne nanomateriały węglowe, nawet te, które były badane podczas doktoratu.

Rozdział „Wybrane aspekty aktualnych rozwiązań technicznych i badań w dziedzinie tribologii silnikowej oraz paliw” rozpoczyna się od prezentacji i analizy wyników mikroskopii SEM i analizy EDS dla tłoka, pierścienia i sworzni silnika VW TDI o pojemności 2 dm³. Prezentowane badania są starannie przeprowadzone. Widma EDS posłużyły do wyznaczenia



składu pierwiastkowego badanych powierzchni. Obrazy SEM są wyraźne, dobrze pokazują powierzchnie badanych składowych silnika. Prezentowane wyniki były częściowo opublikowane przez Doktoranta w artykule [156]. Wyniki przedstawiane w publikacji i dysertacji wzajemnie się uzupełniają, jednakże rezultaty analizy EDS są częściowo różne. Przykładowo wyniki składu pierwiastkowego dla 2 pierścienia prezentowane na rys. 7.3 są inne niż w Fig. 10 cytowanej publikacji. Z czego wynikają te różnice?

W drugiej części rozdziału opisano próbę zapalania zawiesiny CNT w etanolu za pomocą impulsu laserowego. Analiza eksperymentu wykazała, że taka zawiesina zapala się przy większej efektywnej energii niż czysty etanol. Doktorant przypisał to zjawisko wysokiemu przewodnictwu cieplnemu nanorurek węglowych, co prowadzi do wygaszenia lokalnych ognisk zapalnych. Jest to ciekawy wniosek, który jest zgodny z wiedzą o dobrym rozpraszaniu ciepła w masie przez CNT.

Badania przeprowadzone w rozdziale 8.1 zostały starannie zaplanowane i przeprowadzone. Do badań użyto aparatu HFRR. Powierzchnie płytek następnie poddano analizie za pomocą spektroskopii Ramana oraz mikroskopii SEM-EDS. Analiza pozwoliła na wyciągnięcie ciekawych wniosków. Na uwagę zasługuje odkrycie efektywnego zmniejszenia zużycia powierzchni trących dla próbek łączących dodatek ZDDP wielościennych CNT. Brak jest informacji o źródle pochodzenia i rodzaju CNT. Dopiero w kolejnym rozdziale 8.2 Doktorant umieścił dokładne informacje o producencie, rodzaju produktu średnicy, długości oraz powierzchni właściwej badanych nanorurek. Nasuwa się pytanie dlaczego w poprzednich częściach rozprawy te informacje nie były precyzyjnie podawane? Obrazy SEM prezentowane na rys. 8.13 ujawniają duże różnice w morfologii próbek CNT. Tak znaczne różnice w morfologii wskazują na duże prawdopodobieństwo różnic w procesach dyspergowania i stabilizacji układów koloidalnych. W kolejnych eksperymentach wyznaczone zostały współczynniki tarcia dla różnych smarów. Ujawniają one wpływ stężenia oraz rodzaju CNT na tą właściwość. W szczególności interesujący jest różny wpływ tych samych smarów na próbki wykonane z różnych polimerów. Wyniki wskazują, że dodatki komercyjnie dostępnych nanorurek w różny sposób wpływają na współczynnik tarcia w funkcji czasu. Najlepsze wyniki uzyskano dla smaru na bazie Mobilux EP2 z 0.01% dodatkiem komercyjnie dostępnych wielościennych nanorurek NC 700 z firmy Nanocyl stosowanego do powierzchni z polietylenu. Otrzymane potwierdzają jedną z tez pracy mówiącą o wpływie dodatków na zmniejszenie tarcia.

A



Dalsze badania były skupione na wyznaczeniu wpływu rodzaju CNT na drgania łożysk tocznych. Wyniki te doprowadziły do wyznaczenia istotnych wniosków. Okazało się, że średnica i długość nanorurek nie są jedynymi czynnikami decydującymi o procesach tribologicznych. Istotną rolę odgrywają katalizatory użyte podczas syntezy nanorurek. Przykładowo dla próbek smaru zawierającego produkt Nanocyl NC 7000 z katalizatorem Al_2O_3 oraz bez niego otrzymano odwrotne efekty dla tłumienia drgań. Jako wytłumaczenie wskazano na jakość nanorurek lub synergistyczny efekt z Al_2O_3 . Jest to niewątpliwie cenny wniosek.

W rozdziale „Badania zastosowań CNTs w paliwach” Doktorant skupia się na opisie eksperymentów spalania benzyny, etanolu, etanolu z dodatkiem złota oraz etanolu z dodatkiem CNT w komorze ciśnieniowej. Dlaczego do porównań wybrano etanol z dodatkiem złota? W jakiej formie było to złoto? Nie jest to opisane w pracy. Wyniki badań jednoznacznie wykazały, że zarówno dodatek CNT jak i złota prowadzą do opóźnienia zapłonu. Oba dodatki w podobny sposób wpływają na charakterystykę spalania. Czy Doktorant może zaproponować wyjaśnienie takiego zachowania?

Część eksperymentalna kończy się rozdziałem „Podsumowanie i wnioski końcowe”. Doktorant w dosyć obszerny sposób podsumowuje prowadzone badania. Znajdują się w nim najważniejsze informacje o rezultatach badań opisanych w rozprawie doktorskiej, jak również wnioski i rozwiązania podjętych problemów badawczych. Obok istotnych i ważnych informacji pojawiają się tam dosyć trywialne i ogólne treści podsumowujące poszczególne rozdziały, co w mojej ocenie jest merytorycznie niepoprawne. Skrócenie tego rozdziału i skupienie się na najważniejszych osiągnięciach poprawiłyby jego przejrzystość. Jednocześnie podkreśliłoby to znaczenie najważniejszych rezultatów pracy. Innym rozwiązaniem mógłby być jego podział np. na dyskusję wyników oraz wnioski końcowe. Czy Doktorant może wypunktować najważniejsze wnioski/osiągnięcia lub przygotować krótkie podsumowanie, w którym jednoznacznie odniesie się do potwierdzenia lub nie przyjętych hipotez badawczych?

Rozprawa doktorska generalnie napisana jest poprawnym językiem technicznym, chociaż w tekście pojawiają się drobne błędy. Większość rysunków jest wyraźna, właściwie dobrana i opisana. W przypadku kilku z nich dobrano zbyt małą czcionkę lub opis nie jest pełny. Z obowiązku recenzenta wymieniam wybrane uwagi:

- brak rysunku 7.7
- błąd w tabeli 8.4: próbka C



- opisy na rysunku 8.11 po angielsku
- zbyt mała czcionka na rysunkach 8.21-8.24
- mało czytelna legenda dla rys. 9.6-9.8, brak jednoznacznego rozwinięcia skrótów
- przerwy pomiędzy akapitami w rozdziale „Podsumowanie i wnioski końcowe”
- niedokładny opis bibliograficzny dla kilku odnośników [2], [10], [192]

Podsumowując, Doktorant skupił się na możliwości zastosowania komercyjnie dostępnych nanorurek węglowych w tłokowych silnikach spalinowych. Rozprawa ma charakter aplikacyjny. Niewątpliwą zaletą jest interdyscyplinarność prowadzonych badań. Eksperymenty były planowane w sposób, który umożliwiał ich prowadzenie w warunkach zbliżonych do realnych zastosowań, co oceniam pozytywnie. W toku prac eksperymentalnych otrzymał szereg ważnych wyników i oryginalnych rozwiązań technologicznych. Prace te zostały wykonane z uwagą, a ich analiza przeprowadzona poprawnie. Jednakże, w rozprawie doktorskiej są istotne fragmenty, które nie zostały dopracowane, co obniża przejrzystość dysertacji i jej ogólną ocenę. Patrząc na całość rozprawy można mieć również pewne uwagi do tematu i też rozprawy doktorskiej, które wydają się być zbyt ogólne w stosunku do jej zawartości. Pomimo krytycznych uwag zalety pracy powodują, że całościowo pozytywnie oceniał rozprawę doktorską mgr inż. Oleksandra Stepanenko. Chciałbym podkreślić, że zawiera ona opisy oryginalnych rozwiązań w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych wymaganych dla rozpraw doktorskich. Stwierdzam, że praca spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim zawarte w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 roku (Dz.U. 2023 poz. 742 z późniejszymi zmianami). W związku z tym wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie mgr inż. Oleksandra Stepanenko do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Lebwin