

Prof. dr hab.inż. Stanisław Błażewicz

Kraków 29.11.2016

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Akademia Górniczo – Hutnicza im.Stanisława Staszica

30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Damiana Markowskiego

pt. „Kontrolowana lokalizacja spinu i ładunku jako czynnik sterujący transportem elektrycznym w aktywowanych włóknach węglowych”

Rozprawa doktorska mgr inż. Damiana Markowskiego została wykonana w Zakładzie Fizyki Niskich Temperatur, Instytutu Fizyki Molekularnej PAN, pod kierunkiem profesora dr hab. Wojciecha Kempnińskiego. Praca dotyczy zagadnień związanych z właściwościami elektrycznymi aktywowanych włókien węglowych i możliwością sterowania transportem elektrycznym w matrycy węglowej włókna drogą jej fizycznej i chemicznej modyfikacji.

Struktura samej pracy różni się nieznacznie od typowej struktury pracy doktorskiej. Autor pracy już na samym wstępie formułuje krótko cel pracy, który zdefiniował jako wskazanie możliwości sterowania transportem elektrycznym poprzez wybrane sposoby modyfikacji aktywowanych włókien węglowych oraz kontrolę lokalizacji spinu i ładunku elektrycznego. Według doktoranta proponowane w celu pracy sposoby modyfikacji włókien węglowych tj. drogą wysycania wybranymi związkami chemicznymi lub poprzez zmianę porowatości matrycy węglowej, pozwalają modelować bariery potencjałów rozdzielające sąsiadujące nano- krystalinity, będące podstawowymi elementami budowy włókien ACF. Takie stwierdzenie można potraktować jako klasyczna tezę naukowa pracy badawczej.

Część literaturowa pracy opisana jest w dwóch pierwszych rozdziałach. W pierwszych doktorant przedstawia charakterystykę aktywowanych włókien węglowych, odnosząc ją do budowy węgla o strukturze grafitu. W drugim rozdziale autor opisał modele przewodnictwa

elektrycznego, głównie na podstawie modelu metali granularnych. Przyjęcie takiego modelu autor uzasadnia podobieństwem właściwości elektronowych grafitu i występowaniem zdelokalizowanej chmury elektronowej w metalach, co powoduje, że oba te materiały są dobrymi przewodnikami prądu i energii cieplnej.

W części literaturowej doktorant jasno i zwięźle wprowadza czytelnika w zagadnienia niezbędne do zrozumienia istoty badań objętych rozprawą. Część ta jest skondensowana i dotyczy praktycznie tematu pracy, bez zbędnego jej rozbudowywania i opisywania zagadnień powszechnie znanych i odbiegających od właściwego tematu. W sumie doktorant przestudiował 97 prac publikowanych, wiążących się z tematyką rozprawy, w tym szereg z nich opublikowanych zostało w ostatnich latach. Świadczy to o odpowiednim przygotowaniu merytorycznym doktoranta do rozwiązania zadań zaplanowanych w ramach własnych badań.

Trzeci rozdział opisuje metody badań, ze szczególnym uwzględnieniem metody elektronowego rezonansu paramagnetycznego i metody ramanowskiej w aspekcie planowanych badań eksperymentalnych. W rozdziale tym doktorant przedstawił także stosowane materiały wraz z preparatyką dotyczącą ich modyfikacji. Część pracy zatytułowana „Eksperyment” zawiera wyniki badań własnych opisanych w rozdziale czwartym, wraz z ich interpretacją. Rozdział piąty, ostatni, jest najobszerniejszym rozdziałem, w którym doktorant przedstawia szeroką dyskusję wyników eksperymentalnych, wraz z ich podsumowaniem. W dyskusji autor przedstawił własny model kontrolowanego transportu elektrycznego w modyfikowanych włóknach węglowych. Na podstawie pomiarów EPR i przewodnictwa elektrycznego tych włókien węglowych, zawierających cząsteczki wody i umieszczonych w zewnętrznym polu elektrycznym przyłożonym wzdłuż osi włókna Autor przedstawił także możliwość opisu obserwowanych zmian w oparciu o efekty występujące w układach kropek kwantowych. W rozdziale tym doktorant wykazał, że badane próbki materiałów węglowych można opisać za pomocą proponowanych modeli transportu elektrycznego. Pracę kończą wnioski oraz spis literatury.

Widma sygnałów EPR, próbek węglowych autor interpretuje w oparciu o dostępne dane literaturowe, na podstawie których sygnał EPR można rozłożyć na składowe linie, które z kolei przypisać można trzem różnym mechanizmom, mianowicie linię związaną z elektronami zlokalizowanymi na powierzchni nanokrystalitów i nie mających bezpośredniego kontaktu z molekułami gościa, linię pochodzącą od obszaru związanego z porami we włóknie, gdzie pojawia się zauważalne oddziaływanie gość – gospodarz oraz linię, która pochodzi od centrów

paramagnetycznych zlokalizowanych na powierzchni włókien i w porach o większej objętości. W swoich badaniach doktorant wykazał, że dla grupy włókien o symbolu FR 20, łącznie z włóknami modyfikowanymi cząsteczkami wody, można zastosować proponowany mechanizm powstawania centrów zlokalizowanych. Taka modyfikacja powoduje wzrost amplitudy sygnału EPR, co autor przypisuje racjonalnie wzrostowi ilości spinów, zlokalizowanych na powierzchni podstawowych jednostek strukturalnych BSU. Wyznaczone współczynniki „g” z widma EPR dla włókien modyfikowanych i niemodyfikowanych wyraźnie różnią się między sobą, co autor przypisuje także oddziaływaniu elektronowych nośników ładunku z molekułą gościa. Doktorant przedstawia także interesującą zależność związaną z symetrią widma EPR, co tłumaczy zanikiem „anizotropii struktury grafitu” w nanowłóknach o małych rozmiarach krystalitów. Doktorant wiąże ten fakt z efektem skali i brakiem wpływu warstwy naskórkowej materiału. Moim zdaniem lepiej byłoby tutaj zastosować określenie „izotropia mikrostruktury włókien węglowych”, co odpowiada typowym opisom literaturowych takich włókien. Interesujący wynik eksperymentu zamieszczony jest na stronie 64 pracy, prezentujący widma EPR włókien modyfikowanych cząsteczkami wody i włókien niemodyfikowanych, uzyskanych w $T=20K$, jednoznacznie wskazujący na silny efekt lokalizacji spinów w obrębie matrycy węglowej zawierającej molekuły gościa. W przypadku włókien modyfikowanych drogą różnicowania porowatości doktorant wykazał silny wzrost parametru T_0 , który równoważny jest wielkości energii aktywacji związanej z pokonaniem bariery potencjału związanego ze wzrostem porowatości matrycy węglowej. Eksperyment opisany w punkcie 4.3 rozprawy wykazał, że transport elektryczny w badanych w próbkach może być także sterowany zewnętrznym polem elektrycznym. W polu elektrycznym o wartości $3kV/cm$, w temperaturze ok. $150K$, doktorant zaobserwował efekt wzrostu rezystancji włókien modyfikowanych cząsteczkami wody. Opisując ten eksperyment, ewidentnie wykazujący wpływ pola elektrycznego na przewodnictwo elektryczne włókien, doktorant wskazał jednocześnie na potencjalne zastosowanie tego efektu w zakresie elektroniki molekularnej.

Uważam, że podjęta przez doktoranta tematyka rozprawy jest ciągle aktualna, a przedstawione badania pokazują możliwe potencjalne wykorzystanie wyników w zakresie nowego kierunku badań i prac rozwojowych, jakimi są nanomateriały i nanotechnologie. Przyjęta koncepcja badań i schemat drogi eksperymentalnej wraz z wyborem metod badań zostały właściwie zaplanowane.

Praca jest przykładem dobrze wykonanych, udokumentowanych i przeanalizowanych eksperymentów z zakresu fizyki ciała stałego. W części doświadczalnej pracy, a także części poświęconej dyskusji wyników doktorant często odwołuje się do wyników badań publikowanych przez innych autorów i przedstawia spójność, odrębność i oryginalność własnych wyników.

Biorąc pod uwagę stronę edytorską pracy uważam, że chociaż praca generalnie jest czytelnie skonstruowana, napisana poprawnym językiem, układ opisywanych eksperymentów jest logiczny, nie ma problemów z ich zrozumieniem, to jednak autor nie ustrzegł się pewnych nieścisłości dotyczących stosowanej terminologii związanej z materiałami węglowymi, a w szczególności włókien węglowych. Przykłady niektórych nieprawidłowych określeń i niewłaściwie dobranej terminologii podałem w aneksie, załączonym na końcu niniejszej recenzji, do ewentualnego uwzględnienia przez doktoranta przy publikowaniu swoich wyników, w szczególności w czasopismach dotyczących zagadnień związanych z materiałami węglowymi i włóknami węglowymi, jak np. w czasopiśmie Carbon.

Przy studiowaniu tej rozprawy nasunęły mi się także pewne uwagi o charakterze dyskusyjnym i zapytania do autora:

Str 27, autor pisze, że „proces grafityzacji przeprowadzono w temperaturze 1000⁰C”. Nie można stosować tutaj określenia proces grafityzacji, jest to raczej obróbka termiczna, albo proces karbonizacji. Mechanizmy towarzyszące procesowi grafityzacji prekursorów węgla aktywowane są zazwyczaj powyżej 2000 ⁰C i wyżej.

Na stronie 44 doktorant pisze, że „we włóknach aktywowanych porowatość jest miarą uporządkowania przestrzennego jednostek BSU. Na jakiej podstawie doktorant wysuwa taki wniosek? Zależność (13) podana na stronie 45, określająca parametr L_a , jest zależnością empiryczną i jej stosowanie do opisu struktury materiałów węglowych badanych przez doktoranta może być obarczone dużym błędem. Zależność ta została po raz pierwszy opublikowana w czasopiśmie The Journal of Chemical Physics, w roku 1970 przez Tuinstra F. i Koeniga J.L. w pracy pt. *Raman Spectrum of Graphite*, a nie jak to podaje doktorant w roku 1989 przez Knighta i White'a w publikacji pt *Characterization of Diamond Film by Raman Spectroscopy*. Zależność ta przedstawia korelację pomiędzy „pozorną wielkością krystalitów L_a , wyznaczoną na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej, a stosunkiem I_D/I_G wyznaczonym z widma Ramana. Współczynnik korelacji nie jest zbyt wysoki ($r^2=0.84$), a sama zależność została

sporządzona w oparciu o serię próbek węglowych charakteryzujących się stosunkiem I_D/I_G około 1 i poniżej. Stąd parametry L_a wyznaczone przez doktoranta na podstawie badań ramanowskich i podane w tabeli 7 należy interpretować z dużą ostrożnością.

Na stronie 51 autor analizuje parametry włókien i twierdzi, że na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 1 można określić stopień ich grafityzacji. Co autor rozumie pod pojęciem „stopnia grafityzacji”? Ilościowy parametr „taux de grafitization” opracowany został wiele lat temu przez Maire i Meringa, jak do tej pory nie ma w literaturze nowych sposobów ilościowego podejścia do oceny stopnia grafityzacji materiałów węglowych.

Na tej samej stronie, w tabeli 1 – podany jest średni wymiar mikroporów w badanych próbkach w nanometrach; są to raczej nanopory, co zresztą potwierdza rysunek 27 na stronie 50- Doktorant pisze (str.52), że „we włóknach FR 10 dominują mikropory o wymiarach mniejszych od 0.7 nanometrów”?

Na stronie 52 doktorant pisze, że udział mezoporów o wymiarach od 2 nm do 50 nm jest niewielki–nie ma takich porów na wykresie rys 27?

Str. 73, Tabela 6- zmiany liczb falowych obserwowane w widmie ramanowskim dotyczą pasma pochodzącego od składowej węgla nieuporządkowanego i są rzędu kilku cm^{-1} , Czy doktorant próbował określić wielkość błędu w tym oznaczeniu? Tabela nie podaje wielkości błędu?

Str 73, Tabela 7 wartości I_D/I_G wskazują, że mamy do czynienia z włóknami słabokrystalicznymi, i nie można tutaj mówić o stopniu zgrafityzowania, tak jak to doktorant pisze na tej stronie. Są to raczej materiały węglowe a słabo wykształconej strukturze krystalicznej, a krystality swoją budową znacznie odbiegają od struktury grafitu- brak, przede wszystkim uporządkowania trójwymiarowego, charakterystycznego dla włókien krystalicznych. Oszacowane wartości L_D i L_a potwierdzają, że mamy do czynienia z węglem o strukturze turbostratycznej.

Przytoczone powyżej uwagi i zapytania nie umniejszają mojej wysokiej oceny tej pracy. Wnioski płynące z rozprawy, zamieszczone w ostatnim rozdziale, znajdują pełne uzasadnienie w wynikach eksperymentalnych. Doktorant podjął się bardzo trudnego zagadnienia związanego z badaniami obiektu o wymiarach mikrometrycznych, a sama analiza dotyczyła obiektów o wymiarach nanometrycznych. Osiągnięte rezultaty tych badań inspirują do dalszych eksperymentów, zarówno o charakterze podstawowym, jak i w wymiarze praktycznym. W

wymiarze podstawowym warto podjąć badania w zakresie chemicznej lub fizycznej modyfikacji takich form węgla, włączając do tej bazy materiałowej nanowłókna węglowe, które dzisiaj są także obiektem badań w zakresie nowych form węgla o wymiarach nanometrycznych. Związki chemiczne, którymi modyfikował doktorant strukturę włókna powodowały wzrost bariery potencjału dla transportu nośników ładunku matrycy węglowej. Można oczekiwać, że istnieją molekuły lub pierwiastki, które będą sprzyjały obniżeniu bariery potencjału, podobnie jak ma to miejsce w przypadku metod modyfikacji struktury grafenowej drogą interkalacji np. poprzez tworzenie stanów donorowych nośników ładunku, co może skutkować np. wzrostem przewodnictwa elektrycznego włókien węglowych.

W wyniku przeprowadzonych badań doktorant wykazał, że najsilniejszy wpływ na bariery potencjałów, decydujących o transporcie nośników ładunku matrycy węglowej, mają polarne cząsteczki modyfikujące. Do opisu lokalizacji spinu i ładunku doktorant z powodzeniem wykorzystał modele CELTC (mechanizm przewodzenia drogą tunelowania) i CGVRH (mechanizm przewodzenia o zróżnicowanym zasięgu z przerwą kulombowską). Modele te pozwoliły doktorantowi zaproponować traktowanie układu nanocząstek grafitowych jako swoiste kropki kwantowe umieszczone w matrycy węglowej, z możliwością zaobserwowania blokady kulombowskiej. Autor wyznaczył także temperaturę, w której zachodzi otwieranie się tej przerwy. Stosując do badań węgla modyfikowanych spektroskopię ramanowską doktorant potwierdził wyniki uzyskane metodą EPR, dotyczące efektu lokalizacji spinu i ładunku.

W podsumowaniu recenzji uważam, że rozprawa spełnia wymagania Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w zakresie Sztuki z dnia 14.03.2003, gdyż stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego postawionego w celu pracy, wykazując, że możliwe jest sterowanie transportem elektrycznym w układach węgla aktywowanych, drogą odpowiedniej modyfikacji fizycznej bądź chemicznej matrycy węglowej. Doktorant wykazał się wiedzą teoretyczną, znajomością praktycznego posługiwania się nowoczesnymi metodami badań i właściwą interpretacją wyników tych badań w dziedzinie fizyki ciała stałego.

Wnoszę zatem do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu o dopuszczenie mgr inż. Damiana Markowskiego do publicznej obrony rozprawy.



Aneks do rozprawy pt: **Kontrolowana lokalizacja spinu i ładunku jako czynnik sterujący transportem elektrycznym w aktywowanych włóknach węglowych**
dotyczący niektórych sformułowań i terminologii i propozycji ich modyfikacji.

Str 2, autor pisze, że „nanocząstki grafitopodobne nazywane podstawowymi jednostkami strukturalnymi BSU (Basic Structural Units) tworzą teksturę- nieuporządkowaną strukturę układu”. W przypadku włókien węglowych taki układ nanocząstek grafitopodobnych określa się pojęciem „mikrostruktura włókna”.

Str 10, autor pisze, „płaszczyzny BSU są pofałdowane –to jest charakterystyczne dla tzw. struktury turbostratycznej”. Zasadniczą cechą takiej struktury jest brak charakterystycznej dla grafitu sekwencji warstw typu ABAB. Ten brak uporządkowania przestrzennego ma bardzo silny wpływ na właściwości elektryczne włókien o strukturze turbostratycznej, łącznie z możliwym wpływem „gościa” na zmianę właściwości elektrycznych.

Str 13, rozdział 1.3, niejasno opisane metody otrzymywania węgla aktywowanych? Rozdział ten zawiera pewne nieścisłości dotyczące opisu wytwarzania węgla aktywowanych, m.in. termin „kraking” nie powinien być stosowany w odniesieniu do wytwarzania węgla z prekursorów węglowodorowych lub innych prekursorów polimerowych. W niskich zakresach obróbki termicznej stosuje się najczęściej określenie „piroliza”, a w wyższych „karbonizacja”. Niezręczne jest także określenie „usunięcie części niewęglowych, takich jak tlen, wodór, azot z utworzonej struktury porów”. Raczej chodzi o pierwiastki lub związki lotne zawierające te pierwiastki.

Str 15, „mezo-faza smoły”, powinno być pak mezofazowy (ang. mesophase pitch)

Str 15, włókna węglowe otrzymane na bazie smoły oznaczają się większym „modułem elastyczności”- powinno być „modułem sprężystości” (ang elasticity- sprężystość).

Str 15, autor pisze, „na rys.9a przedstawione jest pojedyncze włókna ACF z widocznym na powierzchni rozkładem porów- powinno być „ z widocznymi defektami powierzchniowymi”

Str 21, autor pisze, „Dla układów silniej zgrafityzowanych tekstura aktywowanych włókien węglowych upodabnia się do struktury grafitu”. Tekstura nie może upodabniać się do struktury.

Str 22 , „krystalność nano- grafitowa”, powinno być „ nanokrystalność grafitowa”

Str 27, „model tekstury”- powinno być „model mikrostruktury”

Str 30, „zróżnicowana struktura materiału”- chodzi raczej o mikrostrukturę- struktura dotyczy uporządkowania wewnątrz kryształitów i jest najczęściej charakteryzowana odległością d_{002} . Autor nie wyznaczał w pracy wartości odległości między warstwami grafenowymi w kryształitach węglowych.

Str 42, autor stosuje określenie „nieuporządkowanie strukturalne” – chodzi raczej o nieuporządkowanie kryształitów, czy mikrostrukturę- „losowe rozmieszczenie nanokryształitów w matrycy węglowej”

Str 49, autor podaje parametry struktury i mikrostruktury włókien ACF P20 – wynika z nich, że nie są to materiały grafityzowane, m.in. z uwagi na bardzo dużą wartość parametru d_{002} i niewielkie rozmiary kryształitów, rzędu 2.5 nm.

Str 51, autor wspomina o możliwości kontroli parametrów strukturalnych włókien takich jak: wielkość nanokryształitów i stopień porowatości”- to są parametry charakteryzujące mikrostrukturę włókna

Str 62, autor podaje w opisie, że parametry charakteryzujące widma EPR włókien ACF FR podane są w tabeli nr 5, a powinno być w tabeli 4.

Str 73, autor pisze „dla układów silnie zgrafityzowanych wyznaczono większe wartości parametru L_a ”. Autor nie badał włókien silnie grafityzowanych.