

Dr hab. inż. Leszek Bryja, prof. uczelni
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wroclawska

Wroclaw, 21.05.2021r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Klaudii Żerańskiej-Chudek zatytułowanej:
„Novel Nanocarbon Based EMI Shielding Materials”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Żerańskiej-Chudek została wykonana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Jej promotorem był prof. dr hab. inż. Mariusz Zdrojek a promotorem pomocniczym dr Anna Dużyńska.

Tematyka rozprawy dotyczy bardzo aktualnych zainteresowań środowisk naukowych związanych z badaniami materiałów nanowęgli, a w szczególności pojedynczych warstw węgla - grafenu, wielowarstw grafenu, nanorurek węglowych jak również różnych kompozytów opartych na tych materiałach.

Węgiel jest jednym z najpowszechniej występującym pierwiastkiem na Ziemi jak również jednym z najistotniejszych dla ludzkiej cywilizacji. Występuje on we wszystkich strukturach wymiarowych od trójwymiarowej do zero wymiarowej Węgiel i jego związki były od zawsze przedmiotem badań naukowych jednakże badana jego własności w postaci struktur o obniżonej wymiarowości zostały niezwykle zintensyfikowane po odkryciu jego struktury jednowymiarowej w postaci fulerenów, (Nagroda Nobla w 1996 r.) oraz otrzymaniu struktury dwuwymiarowej w postaci grafenu (Nagroda Nobla w 2100 r.). Co ciekawe odkrycie nanorurek, jednowymiarowych struktur węgla, nie zostało uhonorowane nagrodą Nobla, mimo że w tej formie ma on niezwykle szerokie zastosowanie. Również w formie trójwymiarowej węgiel wykazuje niezwykle własności fizyczne i materiałowe. Występuje w dwóch odmiennych strukturach krystalograficznych, diamentu i grafitu o znacznie różniących się własnościach fizycznych.

Grupa badawcza z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej włączyła się od samego początku w światowe badania grafenu i struktur nanowęglowych. Badania własności fizycznych materiałów nanowęglowych pod kątem ich zastosowania jako efektywnych ekranów zakłóceń elektromagnetycznych (ang. shielding efficiency of electromagnetic interference - SE EMI) przeprowadzone przez doktorantkę wpisują się znakomicie w kontynuację i rozszerzenie tych badań.

Wyniki przedstawione przez doktorantkę w rozprawie doktorskiej zostały częściowo opublikowane w 5 artykułach o wysokich impact factorach: *Nanoscale* (2018), *Scientific Reports* (2018), *Nano Select* (2020), *Journal of Applied Polymer Science* (2020) i *Materials* (2021). W 3 pracach doktorantka jest pierwszym autorem, w 1 drugim a w 1 piątym. Poza tymi pracami doktorantka jest współautorem w 6 innych artykułach. Doktorantka jest też współautorem dwóch patentów ściśle związanych z jej badaniami przeprowadzonymi w ramach pracy doktorskiej.

Rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Żerańskiej-Chudek składa się z siedmiu rozdziałów, ósmego rozdziału podsumowania, Suplementu i liczy sto piętnaście stron, łącznie z bibliografią i opisem osiągnięć naukowych doktorantki. Rozprawa została napisana w języku angielskim.

W rozdziale 1 doktorantka w bardzo wyczerpujący sposób przedstawiła podstawowe informacje dotyczące tematyki badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej. Przedstawiła metody otrzymywania różnych struktur nanowęglowych i ich zastosowań, w szczególności ich zastosowań jako ekrany zakłóceń elektromagnetycznych. Przedstawiła bardzo wyczerpujący przegląd literatury dotyczący własności optycznych i elektrycznych materiałów nanowęglowych w szerokim zakresie spektralnym: ultrafioletu (ang. ultraviolet – UV), światła widzialnego (ang. visible – VIS), podczerwieni (ang. infrared – IR), mikrofal i zakresu terahercowego (THz). Co ważne pokazała zalety materiałów nanowęglowych jako ekrany zakłóceń elektromagnetycznych i porównała je z powszechnie stosowanymi ekranami na bazie metali.

W rozdziale 2 doktorantka opisała metody wytwarzania materiałów badanych w pracy doktorskiej. Materiały nanowęglowe jakie wyprodukowano a następnie badano w pracy to: cienkie warstwy, kompozyty polimerowe i areożele. Cienkie warstwy wytwarzane były trzema metodami: filtracją próżniową nanopłatków tlenku grafenu (ang. graphene oxide - GO) z roztworu i następnego po nim procesu redukcji grup funkcyjnych i otrzymywania zredukowanego rGO, metodą rozpylania (ang. spray coating) i metodą elektrochemicznej delaminacji grafenu wytworzonego na cienkiej folii miedziovej. Kompozyty polimerowe wytworzone w pracy łączą w sobie dwie cechy: wytrzymałość i elastyczność matrycy polimerowej z odpowiednio dobranymi własnościami elektrycznymi i optycznymi materiałów użytymi jako wypełniacz, którym w pracy doktorantki były różne struktury nanowęglowe. Odpowiednie dobranie polimeru i nanowęgli pozwoliło doktorantce na otrzymaniu materiału o wymaganych własnościach ekranowania fal elektromagnetycznych w zadanym zakresie widmowym. Metodami otrzymywania struktur polimerowych były: prosta metoda mieszania obu składników (ang. simple blend method), metodą ciśnieniową (ang. hot press) i metoda

wytłaczania (ang. extraction). Aerożele badane w pracy były wytwarzane w jednostopniowym procesie hydrotermalnym z zawiesiny wodnej GO i odpowiedniego polimeru w postaci proszkowej. Aerożele były otrzymane przez doktorantkę na Manchester University i National Graphene Institute. Doktorantka wykonała wszystkie badane struktury samodzielnie. Wprowadziła również wiele innowacyjnych rozwiązań przy otrzymywaniu tych struktur, co było między innymi przedmiotem obu patentów.

W rozdziale 3 autorka przedstawiła różne metody i układy pomiarowe, które były używane w pracy do badania własności optycznych i elektrycznych struktur nanowęglowych wytworzonych w ramach pracy. Badania przeprowadzone przez mgr inż. Klaudię Żerańską-Chudek były przeprowadzone w bardzo szerokim zakresie spektralnym od światła widzialnego do obszaru terahercowego, przez co wymagały wykorzystania wielu zaawansowanych układów pomiarowych. Pomiarów optycznych w zakresie VIS-IR zostały wykonane spektrofotometru PVE 300 Benthama umożliwiające pomiary transmisji i odbicia w szerokim zakresie spektralnym od 400 nm do 1700 nm. Doktorantka podaje, że ten układ spektralny umożliwia badania w zakresie UV-VIS jednakże podany zakres pomiarowy pokazuje, że są to pomiary w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni. Pomiary własności optycznych badanych materiałów w dalekiej podczerwieni w zakresie od 1,6 μm do 200 μm były przeprowadzone w układzie spektrofotometru Fouriera (ang. Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR). Badania efektywności ekranowania zakłóceń elektromagnetycznych wytworzonych przez doktorantkę materiałów w obszarze mikrofalowym w zakresie od 0,1 do 13,5 GHz były badane w układzie pomiarowym umożliwiającym pomiary w standardzie ASTM D4935-99. Doktorantka opisała szczegółowo działanie takiego układu w różnych obszarach widmowych. Wykonała również pomiary oporności wytworzonych przez siebie struktur w układzie QWED Microwave Frequency Q-Meter. Układ ten pozwalał zarówno na pomiary oporności monowarstw jak i materiałów wielowarstwowych. Pomiary widm rozproszeń Ramana zostały wykonane w standardowym spektroskopie ramanowskim Renishaw inVia, umożliwiającym pomiary z mikrometrową rozdzielczością przestrzenną. Doktorantka używała do pobudzania widm mikroskopu optycznego o powiększeniu 50x i linii lasera He-Ne o długości fali elektromagnetycznej 633 nm. Standardowo w układzie tym używa się jeszcze linii laserowej 532 nm ale doktorantka nie wspomina o takich pomiarach. Pomiary drugim laserem mogły być ciekawe ze względów porównawczych. W pracy zostały również wykonane pomiary skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. scanning electron microscopy – SEM) umożliwiające między innymi pomiary rozkładu wypełniaczy nonowęglowych w matrycach polimerowej i w aerożelowej.

W rozdziale 4 została przedstawiona zwięźle teoria oddziaływań fali elektromagnetycznej z materią, a właściwie zostały przedstawione podstawowe wzory dotyczące tych oddziaływań, które doktorantka wykorzystywała w dalszej części rozprawy. Przedstawione wzory są poprawne jednak wkradły się tu pewne nieścisłości. Jakkolwiek wzór 4.3 jest poprawny to oznaczenia we wzorach 4.1 i 4.2 są mylące ponieważ I_0 oznacza w każdym ze wzorów inną wielkość. Prościej i poprawnie byłoby gdyby na początku użyto wzoru, w którym intensywność światła padającego na próbkę I_0 zapisano by jako sumę intensywności światła odbitego od próbki I_R , zabsorbowanego I_A i przechodzącego I_T ($I_0 = I_R + I_A + I_T$). Wtedy wzór 4.3 nie byłby potrzebny. Dodatkowo wzór 4.10 stosuje się jedynie dla materiałów o pomijalnym współczynniku ekstynkcji, tj. dla przypadku bardzo małej wartości współczynnika absorpcji a badane materiały charakteryzują się względnie dużą absorpcją. Należałoby wyjaśnić dlaczego skorzystano z tego przybliżonego wzoru a przynajmniej w jakich przypadkach jest on stosowany w pracy.

W rozdziałach od 5 do 7 doktorantka przedstawiła główne rezultaty swoich badań zawartych w rozprawie doktorskiej. W rozdziałach zostały zmierzone własności optyczne i elektryczne materiałów, które doktorantka wytworzyła a sposób ich otrzymania opisała w poprzednim rozdziale 2.

W rozdziale 5 doktorantka przedstawiała wyniki badań optycznych i elektrycznych cienkich warstw nanowęglowych. Zbadane zostały materiały: cienkich warstw zredukowanego tlenku grafenu (rGO), cienkich warstw grafenu i wielowarstw grafenu. Cienkie warstwy GO napyłone różnymi metodami na przezroczyste i elastyczne podłoża były następnie wygrzewane w różnych temperaturach od 100^0 C do 200^0 C w celu redukcji grup funkcyjnych i otrzymania zredukowanego rGO. Doktorantka pokazała, że prowadzi to do znacznych zmian właściwości optycznych, między innymi zmniejszenie się transmisji w zakresie VIS-NIR i mikrofal. Przeprowadzono szczegółowe badania podstawowych własności optycznych tych materiałów w pomiarach transmisji i odbicia w zakresie od 400 nm do 1700 nm. Pokazano między innymi, że dla warstw rGO otrzymanych zarówno metodą filtracji w próżni jak i metodą rozpylania, transmisja silnie maleje (co jest równoważne wzrostowi absorpcji) ze wzrostem temperatury wygrzewania. Zaobserwowano, że efekt ten jest najbardziej efektywny w zakresie temperatur wygrzewania pomiędzy 100^0 C a 150^0 C, gdy transmisja dla pewnych zadanych wartości długości fali spada z 90% do 25%. Dalsze zwiększanie temperatury wygrzewania warstw GO nie powoduje już tak silnych zmian. Pokazano również, że zwiększanie czasu wygrzewania powyżej 1 godziny nie powoduje znacznego spadku transmisji badanych cienkich warstw. Wykonano również pomiary efektywności ekranowania zakłóceń elektromagnetycznych SE

EMI badanych warstw rGO w zakresie GHz. Zarówno pomiary transmisji jak i SE EMI badanych warstw pokazały, że efektywność ekranowania wytworzonych warstw rGO jest mała i w większej części spektralnej nie przekraczają 10 dB. Pewną niekonsekwencją, ale nie błędem, jest przedstawienie SE EMI na rys. 27 w skali ujemnej podczas gdy we wzorach 4.12 – 4.15 przedstawiona jest ona w skali dodatniej. Z analizy widm rozprożeń Ramana badanych warstw pokazano, że z temperaturą wygrzewania warstwy stają się mniej jednorodne. Pokazano również, że oporność warstw maleje z temperaturą i czasem wygrzewania. Doktorantka wskazała na korelację pomiędzy właściwościami optycznymi i elektrycznymi, które powiązała z efektem rozpraszania na wolnych nośnikach. Cienkie warstwy grafenowe, o różnej koncentracji grafenu, wykonane przez doktorantkę metodą natrysku, były badane przede wszystkim w zakresie mikrofal. Zanalizowała szczegółowo mechanizmy oddziaływania fali elektromagnetycznej z warstwą grafenową w pomiarach transmisji i odbicia. Doktorantka pokazała korelację parametrów optycznych i elektrycznych warstw grafenowych. Wykazała przydatność takich warstw do zastosowań jako ekrany promieniowania elektromagnetycznego. Wyniki te są oryginalne i nie były przedtem opublikowane w literaturze.

Doktorantka skonstruowała urządzenie do przenoszenia monowarstw grafenu, które użyła do wytwarzania wielowarstw grafenu. Zbadała zależności ekranowania zakłóceń elektromagnetycznych SE EMI w funkcji liczby warstw i pokazała, że zależność ta jest liniowa w bardzo szerokim zakresie fal elektromagnetycznych od widzialnych do mikrofal. W tym przypadku pokazała również korelację właściwości optycznych i elektrycznych wielowarstw grafenu co również jest wynikiem nowym.

W rozdziale 6 doktorantka badała właściwości optyczne i elektryczne wytworzonych przez siebie nanowęgli w kompozytach polimerowych na bazie PDMS (ang. polydimethylsiloxane), ABS (ang. acrylonitrile butadiene styrene) i EBA (ang. ethylene butyl acrylate copolymer). Zbadała właściwości optyczne kompozytu grafenowego na bazie PDMS w pomiarach transmisji i odbicia w bardzo szerokim zakresie spektralnym od światła widzialnego do podczerwieni. Badania w tak szerokim zakresie spektralnym nie były dotychczas publikowane. Pokazała, że dla nawet niewielkiego wagowo dodatku (0.5%) płatków grafenowych, w zakresie spektralnym od 400 nm do 1700 nm transmisja takich kompozytów silnie maleje, absorpcja rośnie do około 99 % a odbicie utrzymuje się na tym samym poziomie. Autorka wyciągnęła stąd wniosek, że absorpcja jest głównym mechanizmem oddziaływania fali elektromagnetycznej z tymi materiałami w badanym zakresie spektralnym. Doktorantka otrzymała również bardzo ciekawe wyniki zależności transmisji od zawartości grafenu w kompozytach polimerowych w badaniach FTIR, w których pokazała różne trendy zmian transmisji i współczynnika absorpcji

dla trzech różnych zakresów spektralnych i porównała je z odpowiednimi zależnościami dla innych materiałów grafenowych. Zadeklarowała rekordową absorpcję badanych warstw do 40 dB powyżej 2THz. Wyniki te zostały opublikowane w Scientific Reports.

Dla kompozytu grafenowego na bazie ABS doktorantka zbadała po raz pierwszy właściwości ekranujące w zakresie THz i mikrofal. Materiały te wykazują rekordowe wartości całkowitej efektywności ekranowania fali elektromagnetycznej (SE_{TOT} EMI) dochodzące do około 80 dB, co pokazuje, że materiały te są bardzo dobrym kandydatem do komercyjnego zastosowania jako ekrany promieniowania elektromagnetycznego.

Doktorantka pokazała, że wytworzone przez nią kompozyty na bazie EBA zawierające nanocząstki czarnego węgla (ang. carbon black - CB) wykazują również właściwości silnego ekranowania promieniowania elektromagnetycznego w zakresie THz. Pokazała ścisłą zależność efektywności ekranowania SE EMI z przewodnictwem elektrycznym, które zinterpretowała jak efekt rozpraszania na wolnych nośnikach. Pokazała również związek współczynnika absorpcji z tangensem kąta strat dielektrycznych. Głównym wnioskiem wyciągniętym przez doktorantkę z badań nanowęgla na kompozytach polimerowych na bazie PDMS, ABS i EBA jest, że dla materiałów tych najbardziej wydajnym mechanizmem ekranowania promieniowania elektromagnetycznego w zakresie od światła widzialnego do obszaru THz jest absorpcja.

W rozdziale 7 doktorantka zbadała właściwości optyczne dwóch różnych aerożeli grafenowych: czystych aerożeli rGO i aerożeli rGO z dodatkiem dwóch typów polimerów. Materiały te są silnie rozpraszające w zakresie promieniowania ultrafioletowego i widzialnego, przez co zwane są potocznie materiałami matowymi. Dlatego też pomiary w zakresie UV-VIS były niemożliwe do przeprowadzenia standardowymi metodami pomiaru transmisji i odbicia. Doktorantka przeprowadziła badania właściwości optycznych tych materiałów w zakresie GHz. Pokazała, że materiały te również mogą być zastosowane jako efektywne ekrany promieniowania elektromagnetycznego, szczególnie w zakresie od 2GHz do 12 GHz, gdzie SE_{TOT} EMI można zwiększyć, przez odpowiedni dobór gęstości materiału rGO, od 50 dB do 30 dB, choć ze względu na swoją kruchość jest to bardziej wyzywające zadanie. Doktorantka pokazała, że również w aerożelach grafenowych głównym mechanizmem ekranowania jest absorpcja.

W ostatnim rozdziale 8 doktorantka krótko podsumowała wyniki swoich badań zawartych w rozprawie doktorskiej.

W przedstawionej recenzji nie pojawiają się uwagi krytyczne, co jest wynikiem wysokiego poziomu rozprawy doktorskiej. Praca jest napisana starannie i poprawnie od strony językowej. W rozprawie znalazłem tylko kilka nieistotnych literówek.

W podsumowaniu, oceniam wysoko wyniki uzyskane przez doktorantkę. Wyniki są oryginalne. Zostały one opublikowane w dobrych czasopismach. Część z nich jest raportowana po raz pierwszy a część jest powtórzeniem i rozszerzeniem wyników otrzymanych przez innych autorów, co nie umniejsza osiągnięć doktorantki, gdyż materiały nanowęgli, będące przedmiotem badań mgr inż. Klaudii Żerańskiej-Chudek, przedstawione w rozprawie doktorskiej są bardzo intensywnie badane na całym świecie. Potwierdzenie, jak i dostarczenie nowych danych na temat tych materiałów jest bardzo przydatne dla dalszych badań podstawowych jak również przy wykorzystaniu tych materiałów w konstrukcji przyrządów optoelektronicznych nowej generacji w szczególności jako ekrany zakłóceń promieniowania elektromagnetycznego.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymogi określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Klaudii Żerańskiej-Chudek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, oceniając bardzo wysoko zawarte w rozprawie osiągnięcia naukowe mgr inż. Klaudii Żerańskiej-Chudek, a także jej wysokie umiejętności w przeprowadzaniu eksperymentów i przygotowaniu unikalnych struktur badanych materiałów wnoszę o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny rozprawy zatytułowanej: „Novel Nanocarbon Based EMI Shielding Materials”.

Leszek Bryjja