

Gliwice, 05.05.2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Sławomira KRAWCZYKA

p.t. „Badanie zmian rezystancji nanokompozytowych warstw węglowo-palladowych pod wpływem absorpcji wodoru”

Podstawą prawną dla przygotowanie recenzji rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Sławomira KRAWCZYKA jest pismo Dyrektora Naukowego Dyscypliny Automatyka, Elektronika i Elektrotechnika Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach o sygnaturze EA-510-02/14.

Przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej, wykonanej pod kierunkiem Pani dr. hab. Elżbiety CZERWOSZ z Instytutu Tele- i Radiotechnicznego będącego częścią Sieci Badawczej Łukasiewicz w Warszawie, była próba sprawdzenia możliwości implementacji nanokompozytowych cienkich warstw węglowo-palladowych (C-Pd) jako sensora wodoru. Zagadnienia te są ważne ze względów nie tylko poznawczych, ale przede wszystkim w aspekcie zastosowań w ochronie i inżynierii środowiska.

1. Jaki jest problem naukowy (teza) rozprawy i czy został on trafnie i jasno sformułowany?

W ostatnich kilku dekadach przedmiotem powszechnego zainteresowania kilku dyscyplin naukowych są czujniki gazów stosowane głównie dla szeroko rozumianego monitoringu środowiska, w tym również do kontroli zanieczyszczeń w samym otoczeniu człowieka. Postępujący w ostatnich latach rozwój przemysłu oraz jednocześnie podnoszone standardy ochrony środowiska powodują stały wzrost zapotrzebowania na źródła energii, które nie będą powodowały degradacji naszego otoczenia. Wydaje się, że już w najbliższej przyszłości jednym ze ważniejszych źródeł energii o dużej sprawności magazynowania, przy raczej pomijalnym jego wpływie na środowisko naturalne człowieka, będzie prawdopodobnie wodór. Ze względu na jego właściwości wybuchowe (minimalna koncentracja wodoru w powietrzu, przy którym może nastąpić wybuchowe spalanie wynosi już 4%) w przypadku jego wykorzystywania jako nośnika energii niezbędnym będzie wykorzystywanie do jego bezpośredniego monitoringu, zwłaszcza bezpośrednio w otoczeniu zasilanych urządzeń elektrycznych, sensorów gazowych o jak najlepszych parametrach użytkowych, w tym zwłaszcza o jak najwyższej czułości. Dlatego w ostatnich latach na całym świecie obserwuje się bardzo intensywny rozwój badań nad opracowaniem jak najlepszych, a zwłaszcza niezawodnych urządzeń technicznych w formie sensorów gazowych do nie tylko wykrywania ale i bardzo precyzyjnego wyznaczenia koncentracji wodoru. W recenzowanej rozprawie doktorskiej, na podstawie analizy dostępnych informacji literaturowych, oraz uwzględniając wyniki dotychczasowych prac technologicznych i badawczych prowadzonych w Instytucie Tele- i Radiotechnicznym, będącym częścią Sieci Badawczej Łukasiewicz w Warszawie, postawiono następującą tezę (hipotezę) badawczą:

Nanokompozytowe warstwy węglowo-palladowe mogą być zastosowane jako sensory wodoru

W tym miejscu należy wyraźnie podkreślić, że problem naukowy (teza pracy doktorskiej) zostały trafnie i precyzyjnie sformułowany.

W celu weryfikacji postawionej, wcześniej wspomnianej tezy niniejszej pracy doktorskiej, Autor po przeprowadzeniu dokładnej analizy aktualnego stanu wiedzy w przedmiotowej tematyce badawczej, przeprowadził zestawione poniżej (p.2) sukcesywne prace technologiczne, oraz sekwencyjne badania własne, wraz interpretacją uzyskanych wyników, których wyniki szczególnie i systematycznie opisał, głównie w rozdziałach 3-5 swojej rozprawy doktorskiej.

2. Czy autor rozwiązał postawiony problem i czy użył do tego właściwych metod dowodząc, że posiada on umiejętności związane z metodyką i metodologią prowadzenia badań naukowych?

Autor rozwiązał postawiony problem naukowy, przy czym dobrał właściwą metodykę oraz metodologię zaproponowanych i przeprowadzonych prac własnych.

W ramach realizacji recenzowanej rozprawy doktorskiej Autor m.in

- opracował oraz zestawił system pomiarowy do badań zmian rezystancji cienkich warstw pod wpływem gazów,
- opracował algorytmy pomiarowe do badania zmian rezystancji warstw C-Pd pod wpływem wodoru,
- opracował algorytmy kalibracyjne do wyznaczenia krzywej kalibracji zmian rezystancji warstw C-Pd w funkcji stężenia wodoru,
- przeprowadził pomiary zmian rezystancji wybranych warstw C-Pd pod wpływem wodoru,
- opracował model symulacyjny zmian rezystancji warstw C-Pd pod wpływem wodoru,
- Porównanie danych symulacyjnych zmian rezystancji nanokompozytowych warstw węglowo-palladowych pod wpływem wodoru z danymi pomiarowymi,
- przeprowadził badania selektywności detekcji wodoru przez warstwy C-Pd w atmosferze zawierającej również metan i amoniak.

Wszystkie przeprowadzone prace eksperymentalne, a także prace analityczne, jednoznacznie potwierdzają, że Autor posiada wystarczające umiejętności związane z metodyką i metodologią prowadzenia badań naukowych.

Co istotne, recenzowana rozprawa ma z jednej strony charakter eksperymentalny, a z drugiej - interdyscyplinarny, gdyż obejmuje ona nie tylko zagadnienia technologii i inżynierii materiałowej, fizykochemii powierzchni ciała stałego, oraz metrologii.

3. Czy tematyka rozprawy jest aktualna lub dostatecznie ważna?

Tematyka recenzowanej rozprawy jest aktualna i dostatecznie ważna w międzynarodowej przestrzeni badawczej. Dotyczy ona czujników rezystancyjnych na bazie cienkich warstw nanokompozytów C-Pd o odpowiedniej czułości i selektywności. Ma to istotne znaczenie z punktu widzenia ich potencjalnego wykorzystania do bezpośredniego monitoringu wodoru, jako bardzo groźnego gazu wybuchowego, zwłaszcza w otoczeniu zasilanych urządzeń elektrycznych. Wydaje się bowiem, że w najbliższej przyszłości wodór może być jednym z ważniejszych źródeł energii o dużej sprawności magazynowania, przy pomijalnym jego wpływie na naturalne środowisko człowieka.

4. Na czym polega oryginalny dorobek autora i jakie jest jego znaczenie poznawcze lub przydatność praktyczna dla nauki bądź techniki?

Oryginalny dorobek autora recenzowanej rozprawy obejmuje uzyskane przez niego nowe informacje naukowe dotyczące możliwości implementacji nanokompozytowych cienkich warstw C-Pd jako sensora wodoru.

Uzyskane przez Autora i opisane w jej rozprawie doktorskiej wyniki badań własnych mają bardzo istotne znaczenie poznawcze. Potwierdza to fakt, że część wyników przeprowadzonych badań jest już rozponawalna w międzynarodowej przestrzeni badawczej gdyż zostały one już rozpowszechnione m.in. w formie cyklu 4 publikacji [15,16,18,34] w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym z bazy JCR (tzw. Listy Filadelfijskiej) - Sensors and Actuators A, Oplica Applicata, oraz Sensors Letters, a także w formie 3 publikacji w materiałach pokonferencyjnych w wydawnictwie Proc. SPIE [17,24,25]. Pozostała część wyników ma także szansę zaistnieć w międzynarodowej przestrzeni badawczej, gdyż też zostały już opublikowane w czasopismach z bazy JCR (brak jest jednak dokładnych danych bibliograficznych, albo zostały wysłane do druku (do tych informacji odniosłam się niezależnie w końcowej części mojej recenzji).

Warto w tym miejscu podkreślić, że uzyskane wyniki badań własnych opublikowanych we wspomnianych wyżej publikacjach, zwłaszcza w czasopismach z bazy JCR, mają istotne znaczenie poznawcze, co dodatkowo potwierdza fakt, że są one już przedmiotem cytowań obcych np. w Bazie Web of Science.

Niezależnie od informacji przedstawionych powyżej należy dodatkowo wyraźnie podkreślić, że uzyskane przez Autora informacje na bazie wyników badań własnych mają też duże znaczenie praktyczne i techniczne. Mogą się przyczynić do szerszego wykorzystania rezystancyjnych czujników gazów na bazie nanokompozytowych cienkich warstw C-Pd jako sensorów gazowych o niezłych parametrach użytkowych do bezpośredniego monitoring wodoru, zwłaszcza bezpośrednio w otoczeniu zasilanych urządzeń elektrycznych,

5. Czy rozprawa świadczy o dostatecznej wiedzy autora, wiedzy na zaawansowanym poziomie, o charakterze podstawowym dla dziedziny nauk technicznych oraz o charakterze szczegółowym, odpowiadającej obszarowi prowadzonych badań naukowych?

Recenzowana rozprawa ewidentnie świadczy o dostatecznej wiedzy Autora na zaawansowanym poziomie, zarówno o charakterze podstawowym dla dziedziny nauk technicznych jak i o charakterze szczegółowym, odpowiadającej tematyce prowadzonych przez nią badań naukowych, co zostało potwierdzone przez:

- w miarę szczegółowy opis aktualnego stanu wiedzy w tematyce pracy,
- kompleksowe własne prace technologiczne i badania eksperymentalne, w połączeniu ze szczegółową analizą - interpretacją uzyskanych wyników o charakterze eksperymentalnym i interdyscyplinarnym, ze szczególnym uwzględnieniem ich potencjalnej aplikacji w monitoringu środowiska.

6. Czy rozprawa obejmuje najnowsze osiągnięcia nauki i świadczy o znajomości współczesnej literatury z dyscypliny naukowej, której dotyczy?

Recenzowana rozprawa z pewnością obejmuje najnowsze osiągnięcia nauki ponieważ dotyczy zagadnień będących przedmiotem wzrastającego zainteresowania w międzynarodowej przestrzeni badawczej nad opracowywaniem oraz potencjalnym wykorzystywaniem czujników gazów do rozpoznawanie (monitoringu)

wodoru, co z pewnością wpisuje się w nurt badań nad rozwojem najnowszej generacji czujników w aspekcie zastosowań w inżynierii i ochronie środowiska.

Przedstawiony przez Autora (w kilku rozdziałach) opis aktualnego stanu wiedzy w tematyce recenzowanej pracy, w tym zwłaszcza w zakresie najnowszych tendencji w rozwoju czujników gazów do detekcji wodoru, świadczy o dobrej znajomości przez Autora współczesnej literatury z obszaru kilku powiązanych ze sobą dyscyplin naukowych, której praca dotyczy.

7. Jakie są wady i słabe strony rozprawy?

W nawiązaniu do informacji przedstawionych powyżej należy jednak zwrócić uwagę, że recenzowana rozprawa doktorska zawiera jednak pewne wady i słabe strony, które można podzielić na dwie grupy: na merytoryczne oraz na redakcyjno-edytorskie.

Najważniejsze wady i słabe strony merytoryczne:

- Autor w opisie technologii charakteryzacji podstawowych właściwości fizykochemicznych wytworzonych nanokompozytowych cienkich warstw C-Pd nie podał informacji o ich grubości; można byłoby ją określić metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), ale dla żadnego z badanych obiektów opisanych w podrozdziale 4.2 (str.53-55) przekroju SEM badanych obiektów jednak nie zamieszczono,
- Autor wykorzystał do określenia składu chemicznego (względnej koncentracji) badanych obiektów tylko metodę SEM w odmianie spektroskopowej EDX, która jest jednak powszechnie znana jako metoda objętościowa, co jest o tyle kluczowe, że zjawiska fizykochemiczne zachodzące pod wpływem absorpcji/adsorpcji wodoru w nanokompozytowej warstwie C-Pd, których efektem jest zmiana jej rezystancji, zachodzą głównie w jej obszarze przypowierzchniowym ziaren tego materiału,
- na podstawie analizy obrazów SEM badanych warstw C-Pd Autor stwierdził, że ich powierzchnia jest mocno rozwinięta i chropowata, ponieważ są one osadzone na ziarnach podłoża Al_2O_3 , przy czym sama powierzchnia jest pokryta węglem, oraz że na powierzchni niektórych z tych obiektów są też najprawdopodobniej ziarenka Pd; moim zdaniem te wnioski mają charakter jedynie spekulacji naukowej,
- w analizie zmian rezystancji warstw C-Pd pod wpływem wodoru Autor podał aż 6 parametrów czasowych, ale z niewiadomych powodów nie powiązał ich bezpośrednio z powszechnie stosowanymi w literaturze tzw. czasami odpowiedzi oraz regeneracji sensora,
- z niejasnych powodów Autor recenzowanej rozprawy nie wyznaczył tzw. czułości wytworzonych struktur sensorowych – jednego z najważniejszych powszechnie stosowanych parametrów użytkowych sensorów gazowych, mając do dyspozycji własne wyniki badań zmian rezystancji warstw C-Pd w atmosferze wodoru.

Najważniejsze wady i słabe strony redakcyjno-edytorskie:

- Tytuł rozprawy jest zbyt szczegółowy, skoro w ramach pracy wykonywano nie tylko pomiary zmian rezystancji nanokompozytowych warstw C-Pd pod wpływem absorpcji wodoru. Poza tym powinien być bardziej powiązany z celem i zakresem samej pracy, którym było sprawdzenie możliwości implementacji nanokompozytowych warstw C-Pd jako sensora wodoru.

Tekst rozprawy (111 stron) został stylistycznie napisany poprawnie, ale informacje zawarte w poszczególnych częściach samej rozprawy zostały bardzo chaotycznie i sztucznie porozdzielane do różnych rozdziałów i podrozdziałów recenzowanej rozprawy, na co dokładniej zwróciłam uwagę poniżej,

- w nawiązaniu do informacji powyżej, w aktualnej wersji rozprawy w początkowej części Rozdziału 1 - Wstęp, należało umieścić wyraźnie wydzielony podrozdział dotyczący motywacji podjęcia tematu, gdzie można byłoby ją bardziej precyzyjnie opisać, zwłaszcza w odniesieniu do dostępnej literatury, nie tylko wspominając, że w Instytucie Tele- i Radiotechnicznym Sieci Badawczej Łukasiewicz (Ł-ITR) wytwarzane są nanokompozytowe warstwy węglowo-palladowe (C-Pd) o zróżnicowanej budowie i strukturze, które mogą znaleźć zastosowanie w sensorach wodoru,
- informacje zawarte w podrozdziałach 1.2 oraz 1.3 zostały niepotrzebnie i trochę sztucznie włączone do rozdziału 1 - Wstęp (który ma przez to aż kilkanaście stron), a powinny one być zamieszczone w kolejnym, jednym z ważniejszych fragmentów pracy, nowym rozdziale 2 - Aktualny stan wiedzy, którego wyraźnie brakuje w strukturze recenzowanej pracy doktorskiej,
- podrozdział 1.4 jest też niepotrzebnie włączony do rozdziału 1 (Wstęp), a byłby bardziej przydatny w początkowej części kolejnego nowego rozdziału 3 - Aparatura oraz metodyka prac (technologii, pomiarów), którego też wyraźnie brakuje w strukturze recenzowanej pracy doktorskiej,
- również podrozdział (1.5) nie bardzo pasuje do aktualnej rozdziału 1 - Wstęp, a powinien być jednym z ważniejszych fragmentów rozdziału 2 - Aktualny stan wiedzy, np. w ostatnim jego podrozdziale, gdzie zwykle zestawia się nierozwiązane dotychczas problemy; można byłoby wtedy bezpośrednio nawiązać do wcześniej wspomnianej informacji, że modele opracowane na podstawie dostępnej literatury zmian rezystancji Pd pod wpływem wodoru są mało praktyczne i trudne w implementacji ze względu na ciężką do określenia liczbę atomów palladu w warstwie C-Pd oraz zbyt dużą liczbę wymaganych niezbędnych danych,
- na końcu rozdziału 1 - Wstęp wyraźnie brakuje, zgodnie z powszechnie stosowanymi standardami dla prac doktorskich, zestawienia informacji co zawierają kolejne rozdziały samej pracy, aby ułatwić czytelnikowi śledzenie kolejnych przedstawionych (opisanych) w niej informacji,
- z kolei rozdział 3 w aktualnej wersji rozprawy jest sztucznym połączeniem informacji dotyczących z jednej strony technologicznych wytwarzania warstw nanokompozytowych C-Pd, a z drugiej - wyników przeprowadzonych badań ich właściwości sensorowych - informacje te powinny zostać wyraźnie inaczej rozdzielone,
- w nawiązaniu do informacji powyżej aktualny podrozdział 3.1. byłby bardziej przydatny jako ważny element (fragment) kolejnego nowego rozdziału 3 - Aparatura oraz metodyka prac, w którym zgodnie z powszechnie stosowanymi standardami dla prac doktorskich można zamieścić szczegółowy opis nie tylko wykorzystywanej aparatury technologicznej oraz badawczej, ale także metodyki (metodologii) przeprowadzonych prac technologicznych i samych pomiarów,
- ostatni fragment aktualnego rozdziału 3.1. zawiera już opis wybranych wyników i powinien zostać włączony do kolejnego ale nowego Rozdziału 4 - Wyniki badań i dyskusja, podobnie jak informacje opisane w kolejnych podrozdziałach 3.2 - 3.5,

- podobnie do nowego rozdziału 4 - Wyniki badań i dyskusja, powinny być włączone informacje opisane w aktualnym rozdziale 4 - Zestawienie danych symulacyjnych z danymi pomiarowymi, skoro opisano w nim korelacje pomiędzy wynikami badań rezystancji nanokompozytowych warstw C-Pd pod wpływem wodoru oraz wynikami symulacji zmian rezystancji przy zastosowaniu opracowanego własnego modelu opisanego wcześniej,
- z kolei rozdział 5 w aktualnej wersji rozprawy jest sztucznie wydzielony z wyników badań własnych i powinien być włączony do wspomnianego wcześniej nowego rozdziału 4 - Wyniki badań i dyskusja; oczywiście w tej sytuacji należałoby odpowiednio dopracować tytuły tych podrozdziałów, z wydzieleniem np. badań selektywności nanokompozytowych warstw C-Pd pod wpływem wodoru w atmosferze innych gazów aktywnych, przy czym ostatni fragment podrozdziału 5.1 powinien być dołączony do nowego rozdziału 3 - Aparatura i metodyka prac,
- rozdział 6 rozprawy - Wnioski i podsumowanie jest napisany nieco chaotycznie, zawiera przy tym sporo zbędnych informacji szczegółowych, przy czym, co bardziej istotne najważniejsze uzyskane informacje powinny być moim zdaniem bardziej czytelnie wypunktowane w celu łatwiejszego ich rozpoznania,
- w rozdziale 7 rozprawy - Literatura, w końcowej części rozprawy zamieszczono wykaz cytowanych 75 pozycji literaturowych, przy czym dla niektórych z tych pozycji nie podano pełnych danych bibliograficznych, a poza tym część z nich dotyczy trudno dostępnych materiałów konferencyjnych, notek, itp.,
- ewidentnie brakuje w rozprawie wydzielenia własnych już wcześniej opublikowanych prac Autora, w których zostały opisane wyniki jego badań własnych będących podstawą recenzowanej rozprawy, a przynajmniej najważniejszych 4 publikacji [15,16,18,34] w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu światowym z Bazy JCR; zwyczajowo najważniejsze publikacje własne będące podstawą rozprawy doktorskiej, dla łatwiejszego ich wyróżnienia, zestawia się zwykle w początkowej części rozprawy,
- w wykazie literatury zamieszczono również kilka pozycji własnych publikacji, które albo nie mają pełnych danych bibliograficznych np. pozycje [19,20,22], albo zostały dopiero wysłane do druku, jak pozycja [21], czego nie stosuje się raczej w rozprawach doktorskich,
- w recenzowanej rozprawie doktorskiej można też znaleźć pojedyncze błędy literowe, ale ponieważ są one raczej nieistotne, zrezygnowano z ich zestawienia; poważniejszym potknięciem jest to, że większość zależności zamieszczonych w recenzowanej rozprawie jest słabej jakości graficznej, a niektóre z nich zostały razem połączone, co bardzo utrudnia rozpoznanie szczegółów zawartych na nich informacji.

W tym miejscu chciałabym jednak wyraźnie podkreślić, że co prawda wszystkie wymienione wyżej wady oraz słabe strony nieco obniżają wartość samej rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Sławomira KRAWCZYKA, ale stanowi ona jednak ciekawą próbę oryginalnego rozwiązania ważnego problemu naukowego, poprzez uzyskanie nowych informacji w stosunku do dostępnej literatury w międzynarodowej przestrzeni badawczej nt. możliwości wykorzystania cienkich nanokompozytowych warstw C-Pd jako sensorów gazowych o niezłych parametrach użytkowych do monitoringu wodoru.

Pan mgr inż. Sławomir KRAWCZYK w pełni zrealizował podane na wstępie cele rozprawy, wykazał słuszność sformułowanej tezy. Wykazał się wiedzą i umiejętnością samodzielnego rozwiązywania trudnych problemów technicznych, a skuteczność opracowanych rozwiązań zademonstrował w przeprowadzonych badaniach eksperymentalnych, a także przy wykorzystaniu zaprojektowanych i zbudowanych przez Doktoranta układów pomiarowych i stanowisk laboratoryjnych. Doktorant wykazał, że posiada dużą wiedzę i umiejętności w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych w zakresie dyscypliny naukowej automatyka, elektronika i elektrotechnika.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. inż. Sławomira KRAWCZYKA pt. "Badanie zmian rezystancji nanokompozytowych warstw węglowo-palladowych pod wpływem absorpcji wodoru" spełnia wymagania ustawowe, określone w ustawie z dnia 3 lipca 2018 r. - Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, (Dz. U. 30.08.2018 r. Poz. 1669), oraz wnioskuje o jej przyjęcie, a także dopuszczenie do publicznej obrony.

Monika Kwoka