

Prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz
Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki
Politechnika Wrocławska
50-370 Wrocław
ul. Janiszewskiego 11/17

Wrocław, 1.04.2021

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ DLA RADY DYSCYPLINY AUTOMATYKA, ELEKTRONIKA i ELEKTROTECHNIKA

Tytuł rozprawy: Badanie zmian rezystancji nanokompozytowych warstw węglowo-palladowych pod wpływem absorpcji wodoru

Autor rozprawy: mgr inż. Sławomir Krawczyk

Promotor rozprawy: dr hab. Elżbieta Czerwosz

Podstawę do przygotowania recenzji stanowiła Uchwała Senatu Politechniki Świętokrzyskiej Nr 72/2021 z dnia 24 lutego 2021 i pismo Dyrektora Naukowego Dyscypliny Automatyka, Elektronika i Elektrotechnika, dr hab. inż. Pawła Sitka, prof. PŚk z dnia 11.03.2021 z prośbą o przygotowanie recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Sławomira Krawczyka pt. „Badanie zmian rezystancji nanokompozytowych warstw węglowo-palladowych pod wpływem absorpcji wodoru”

Zwiększenie wykorzystania alternatywnych źródeł energii stanowi ważny kierunek aktualnie realizowanych prac badawczych i aplikacyjnych. Spośród źródeł alternatywnych szczególne miejsce zajmuje wodór, którego powszechne stosowanie ogranicza fakt, że dolna granica wybuchowości wodoru (DGW) czyli najniższe stężenie, poniżej którego nie jest możliwy zapłon mieszaniny wodoru z powietrzem pod wpływem czynnika inicjującego wynosi tylko 4 % obj. Dlatego na całym świecie prowadzone są intensywne badania nad detekcją i pomiarem koncentracji wodoru w powietrzu i mieszaninach gazowych. Podstawowym celem w tym obszarze badań jest zwiększenie czułości, trwałości oraz uproszczenie technologii czujników wodoru oraz zmniejszenie kosztów ich wytwarzania.

Z tego względu rozprawa doktorska mgr inż. Sławomira Krawczyka dobrze wpisuje się w tematykę badań prowadzonych w wiodących ośrodkach krajowych i zagranicznych nad doskonaleniem technologii wytwarzania warstw sensorowych do czujników wodoru. Autor rozprawy postawił sobie za cel opracowanie i eksperymentalną weryfikację możliwości zastosowania zmian rezystancji nanokompozyto-

wych warstw węglowo-palladowej, pod wpływem wodoru, do wytwarzania sensorów wodoru. Dodatkowo, aby możliwe było prowadzenie wiarygodnych i powtarzalnych prac doświadczalnych, mgr inż. Sławomir Krawczyk opracował i wytworzył specjalizowane stanowisko pomiarowe, które umożliwiło prowadzenie pomiarów w czasie rzeczywistym w zadanych, powtarzalnych, warunkach otoczenia oraz opracował model matematyczny umożliwiający predykcję zmian rezystancji nanokompozytowych warstw węglowo-palladowych w funkcji koncentracji wodoru.

Na podstawie przeglądu literaturowego, przeprowadzonych prac technologicznych, eksperymentów numerycznych oraz wielostronnej analizy danych pomiarowych i wyników symulacji, sformułował on nasypującą tezę rozprawy, którą należy uznać za poprawną i oryginalną, że: „nanokompozytowe warstwy węglowo-palladowe mogą być zastosowane jako sensory wodoru”.

Praca ma charakter doświadczalno-pomiarowy. Ma ona duży element nowości, a jej tematyka jest aktualna i ważna dla badań stosowanych w obszarze sensoryki. Praca liczy 111 stron i zawiera wykaz ważniejszych oznaczeń, wstęp, cztery rozdziały główne, wnioski i podsumowanie przeprowadzonych badań oraz spis literatury. We wstępie, stanowiącym rozdział pierwszy rozprawy, zaprezentowano przedmiot pracy, jej cel, motywację podjęcia badań oraz sformułowano tezę rozprawy. Dodatkowo, we wstępie, omówiono również właściwości dostępnych detektorów wodoru, przeanalizowano zjawiska fizyczne zachodzące w warstwie węglowo-palladowej w funkcji stężenia wodoru w komorze pomiarowej oraz zaprezentowano, opracowany przez Autora rozprawy model symulacyjny opisujący zmiany rezystancji warstwy C-Pd pod wpływem wodoru. W rozdziale drugim zaprezentowano, zaprojektowany i zbudowany przez mgr inż. Sławomira Krawczyka system pomiarowy, omówiono jego konfigurację i funkcjonalności oraz przeanalizowano czynniki wpływające na dokładność i powtarzalność pomiarów rezystancji. Rozdział trzeci zawiera wyniki badań zmian rezystancji nanokompozytowych warstw C-Pd w pod wpływem wodoru. Omówiono w nim technologię i właściwości warstw C-Pd, przedstawiono zaproponowaną metodykę realizacji pomiarów zmian rezystancji warstw C-Pd oraz uzyskane wyniki pomiarów. W rozdziale czwartym porównano wyniki pomiarów z danymi uzyskanymi na podstawie opracowanego modelu. Stwierdzono dobrą zgodność danych pomiarowych i symulacyjnych. Zaobserwowano, że błąd dynamiczny dla rosnących i malejących koncentracji wodoru był różny a jego wartość maksymalna zależała od stężenia wodoru w komorze pomiarowej. Stwierdzono też, że wyznaczone na podstawie modelu zmiany rezystancji warstw C-Pd, funkcji koncentracji wodoru, były większe od wartości uzyskanych z pomiarów. Zaproponowano wytłumaczenie tego efektu większą szybkością zmian rzeczywistej rezystancji warstw C-Pd pod wpływem zmian koncentracji wodoru, która zależała od ich struktury. Rozdział piąty zawiera wyniki badań selektywności odpowiedzi warstw C-Pd na wodór w atmosferach metanu i amoniaku. Zaprezentowano zastosowane procedury pomiarowe oraz wyniki pomiarów zmian rezystancji warstw C-Pd pod wpływem metanu i

wodoru oraz w atmosferze amoniaku i wodoru. Stwierdzono, że w mieszaninie wodoru z metanem oraz w mieszaninie wodoru z amoniakiem zmiany rezystancja warstwy C-Pd były mniejsze, w porównaniu do zmian w atmosferze wodoru o tej samej koncentracji bez metanu i amoniaku. Zaobserwowano, że obecność cząsteczek metanu i amoniaku wpływała na procesy absorpcji i desorpcji wodoru z warstwy z nanokompozytowej warstwy C-Pd. Najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań przedstawiono, w sposób syntetyczny, w podsumowaniu w którym również wykazano, że zrealizowano wszystkie sformułowane zadania badawcze. Spis literatury zawiera 75 pozycji, które zostały adekwatnie dobrane do problematyki rozprawy. W wypadku 14 cytowanych prac mgr inż. Sławomir Krawczyk jest ich autorem (1 praca) lub współautorem (13 prac). W 8 pracach jego nazwisko jest na drugiej pozycji. Są to prace wieloautorskie co jest całkowicie zrozumiałe zaawansowanych pracach technologiczno-pomiarowych. Wnioski z analizy danych literaturowych sformułowano w sposób jasny i przekonujący. Na podkreślenie zasługuje opracowanie przez Autora rozprawy oryginalnego modelu matematycznego umożliwiającego przewidywanie wartości względnych zmian rezystancji nanokompozytowych warstw C-Pd w obecności wodoru. Został on zaimplementowany w postaci programu komputerowego pracującego w środowisku Windows firmy Microsoft i umożliwił porównanie wyników symulacji z rezultatami pomiarów zmian rezystancji warstw węglowo-palladowych, o różnej strukturze, pod wpływem wodoru o zadanej koncentracji.

Wielowątkowość prowadzonych prac badawczych obejmujących: opracowanie dedykowanego stanowiska pomiarowego, opracowanie modelu i programu komputerowego opisującego zmiany rezystancji warstw C-Pd pod wpływem wodoru, badanie wytworzonych warstw C-Pd, ocena zgodności wyników teoretycznych i doświadczalnych pozwalają stwierdzić, że do rozwiązania postawionych zagadnień zostały użyte właściwe metody badawcze. Autor zrealizował wszystkie postawione cele pracy a przeprowadzone symulacje, pomiary i prace doświadczalne pozwoliły na pełne udowodnienie postawionej tezy rozprawy.

Praca jest oryginalna, a prezentowane wyniki badań stanowią samodzielny i oryginalny dorobek Autora. Do najważniejszych jego osiągnięć można zaliczyć:

- opracowanie projektu i wytworzenie dedykowanego systemu pomiarowego, na bazie mikrokontroler Adμ845 i komputer klasy PC, przeznaczonego do badania zmian rezystancji cienkich warstw nanokompozytowych C-Pd, w atmosferze gazowej o kontrolowanym składzie, umożliwiającym zastosowanie pięciu różnych gazów oraz ich mieszanin w zadanych proporcjach,
- zaproponowanie własnej procedury i algorytmy pomiaru zmian rezystancji warstwach C-Pd w atmosferze gazowej o różnym składzie, zawierającej wodór, amoniak i metan w obecności gazu obojętnego (azotu),

- opracowanie modelu matematycznego względnych zmian rezystancji warstw nanokompozytowych C-Pd w wpływie wodoru oraz jego zaimplementowanie w postaci programu komputerowego,
- zbadanie selektywności pomiaru koncentracji wodoru przy użyciu warstw nanokompozytowych C-Pd w atmosferze gazowej zawierającej wodór i dodatkowo metan lub amoniak oraz wykazanie, że obecność tych gazów nie wpływa na rezystancję nasycenia warstw sensorowych ale wpływa na czas zmiany tej rezystancji co powoduje konieczność dodatkowej kalibracji czujników wodoru na bazie warstw C-Pd pracujących w obecności wodoru oraz metanu lub amoniaku.

Zaprezentowane wyniki badań mają istotne znaczenie dla rozszerzenia stanu wiedzy dotyczącej możliwości zastosowania nanokompozytowych warstw C-Pd do wytwarzania czujników wodoru i stanowią istotny wkład w rozwój tej tematyki badawczej. O oryginalności prowadzonych badań świadczą liczne prace naukowe opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych oraz materiałach konferencji tematycznie związanych z problematyką rozprawy, których mgr inż. Sławomir Krawczyk jest współautorem.

Rozprawa napisana jest w sposób staranny, jasny i logiczny, poprawny pod względem językowym i stylistycznym. Jej układ jest przejrzysty i nie budzi zastrzeżeń. Rozprawa jest dobrze przygotowana od strony edytorskiej. Rysunki są prawidłowej wielkości i zostały one poprawnie opisane.

Celem recenzowanej rozprawy było zbadanie możliwości zastosowania nanokompozytowych warstw węglowo-palladowych jako warstw sensorowych w czujnikach wodoru. Ze względu na złożoność tego zagadnienia uważam, że rozprawa nie ma słabych stron i istotnych wad. Jednak, jeżeli jest to możliwe recenzent chciałby uzyskać bardziej szczegółowe informacje na temat tego czym, pod względem strukturalnym, różniły się od siebie wybrane do pomiarów warstwy nanokompozytowe C-Pd i jaki to miało wpływ na ich rezystancję początkową mierzoną bez obecności wodoru.

Prezentowana praca ma duże znaczenie poznawcze i praktyczne. Opracowany system pomiarowy oraz zaproponowany model matematyczny mogą zostać wykorzystane w praktyce do badania innych materiałów sensorowych, których rezystancja zmienia się pod wpływem zmian koncentracji wybranych gazów.

Recenzent stwierdza, że rozprawa mgr inż. Sławomira Krawczyka stanowi oryginalny i samodzielny dorobek Autora oraz spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy mgr inż. Sławomira Krawczyka i pozytywną ocenę Jego pracy doktorskiej uważam, że w myśl ustawy z 14 marca 2003 r (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.)

o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki mgr inż. Sławomir Krawczyk spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk technicznych i wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony przedstawionej rozprawy.

Ponadto, ze względu na duże walory poznawcze i potencjalne możliwości aplikacyjne przedstawioną rozprawę uważam za bardzo dobrą oraz wnioskuję o jej wyróżnienie.

R. Paszkiewicz

Prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz