

**RECENZJA**  
**rozprawy doktorskiej pt.**  
**„Novel Nanocarbon Based EMI Shielding Materials”**

**Autor:** mgr inż. Klaudia Żerańska-Chudek  
**Promotor:** prof. dr hab. inż. Mariusz Zdrojek  
**Promotor pomocniczy:** dr Anna Dużyńska

Recenzja została sporządzona na zlecenie Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny NAUKI FIZYCZNE Politechniki Warszawskiej, prof. dr. hab. inż. Tomasza Wolińskiego, przedstawione w piśmie z dnia 03.03.2021 r.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Żerańskiej-Chudek pt.: „Novel Nanocarbon Based EMI Shielding Materials” ma z jednej strony charakter monografii, w której można znaleźć kompendium wiedzy na temat właściwości fizyko-strukturalnych nanostruktur węglowych, w tym materiałów grafenowych (grafen, tlenek grafenu (GO), zredukowany tlenek grafenu (rGO)), nanorurek węglowych i nanocząstek sadzy, metod ich wytwarzania i pomiarów właściwości optycznych, dielektrycznych i strukturalnych, z drugiej strony zawiera oryginalne wyniki badań eksperymentalnych i analiz teoretycznych dotyczących tłumienia promieniowania elektromagnetycznego przez wytworzone struktury absorpcyjne w szerokim zakresie widma fal E-M, od 100 MHz do 13,5 GHz i od 100 GHz do 3 THz.

Prace te dotyczą interdyscyplinarnych obszarów wiedzy i technologii, jakimi są fizykostrukturalne metody badań materiałów, nano- i mikro-elektronika oraz inżynieria materiałowa, które wpisują się w szeroko rozumianą dyscyplinę – nauki fizyczne.

### **1. Ogólna charakterystyka tematyki rozprawy**

Współcześnie urządzenia elektroniczne, systemy informatyczne i telekomunikacyjne są powszechnie użytkowane przez większość społeczeństwa. Nie są to już tylko telefony komórkowe, komputery stacjonarne lub przenośne, ale także urządzenia służące do

komunikacji pomiędzy różnymi sektorami cywilnymi oraz wojskowymi, umożliwiające sterowanie procesami produkcyjnymi w zakładach przemysłowych, ułatwiające zarządzanie systemami bankowymi oraz wielu innymi obszarami aktywności cywilizacyjnej.

Zagadnienia ekranowania fal elektromagnetycznych stanowią bardzo istotną dziedzinę przemysłu elektronicznego, telekomunikacyjnego i informatycznego. Zjawisko interferencji elektromagnetycznej (EMI, ang. Electromagnetic Interference) może być źródłem zakłóceń w układach elektronicznych, które mogą powodować niepoprawne działanie systemów, ale także może stanowić kanał wypływu informacji niejawnych. Stąd zachodzi konieczność ekranowania systemów elektronicznych i informatycznych by zapobiec zjawisku sprzężenia obwodów i uniemożliwić monitorowanie danych emitowanych w postaci fal elektromagnetycznych. Dodatkowym zagrożeniem wynikającym ze zjawiska EMI jest możliwość indukowania w obwodach wysokich napięć i prądów mogących tymczasowo lub trwale uszkodzić systemy elektroniczne w wyniku działania impulsów elektromagnetycznych wysokiej mocy. Przykładowymi źródłami impulsów dużej mocy mogą być m. in. wyładowania atmosferyczne, układy zapłonowe silników benzynowych, wyładowania elektrostatyczne, wyładowania słoneczne, promieniowanie kosmiczne lub źródła o znaczeniu militarnym, jak np. elektromagnetyczna broń skierowanej energii.

Materiały tłumiące promieniowanie E-M można sklasyfikować ze względu na technologię elementów absorbujących energię pola elektromagnetycznego. Szeroko stosowanymi metodami tłumienia sygnałów radiowych są przede wszystkim metody pokrywania powierzchni specjalnymi farbami lub lakierami, a także izolowania za pomocą folii. Z kolei materiały stratne stanowiące zasadniczy budulec absorberów można podzielić według kilku kryteriów: ze względu na obszar, w którym wytracana jest energia pola elektromagnetycznego (objętościowe, powierzchniowe) oraz ze względu na rodzaj strat dominujących w materiale (elektryczne, magnetyczne).

Projektując skuteczną strukturę absorpcyjną należy położyć największy nacisk na maksymalizację pochłaniania energii fali E-M oraz jak najmniejsze odbicie od powierzchni absorbera. Tłumiący charakter materiału powinien opierać się na kilku mechanizmach strat tak, aby mógł działać w szerokim zakresie częstotliwości.

Grafen jako materiał został odkryty w 2004 roku, przez dwóch naukowców Konstantina Novoselova i Andre Geima, za co w 2010 roku otrzymali nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Struktury grafenowe zaliczają się do materiałów, z którymi wiąże się duże nadzieje, zarówno w zastosowaniach w fotonice, elektronice, jak i wielu innych dziedzinach, na przykład inżynierii materiałowej. Materiały te cechuje wiele interesujących właściwości, w tym bardzo

wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne, bardzo wysoka wytrzymałość, czy też biogodność. Co ważne, struktura grafenu pozwala na jego funkcjonalizację, a zatem i możliwość uzyskania na tej drodze pożądanych właściwości fizykochemicznych. Z tych względów grafen jest często określany mianem materiału przyszłości, czy też materiałem XXI wieku.

Analizując tematykę recenzowanej rozprawy doktorskiej warto zaznaczyć, że ciągły postęp technologiczny sprzyja poszukiwaniu materiałów funkcjonalnych, a te często oparte są o struktury warstwowe. Grafen i struktury grafenowe są tego szczególnym przykładem, obejmują bowiem materiały o grubości warstw w wymiarze zwykle od jednej do kilku warstw atomowych. Obecnie w wielu ośrodkach badawczych na świecie prowadzi się intensywne badania w zakresie otrzymywania trwałych, chemicznie czystych i jednocześnie dużych powierzchni grafenu oraz opracowuje technologie funkcjonalizacji tych struktur, np. z użyciem związków utleniających do zastosowania jako nanomateriału o działaniu antybakteryjnym, czy też z wykorzystaniem nanokompozytów grafenowych do magazynowania energii. Można stwierdzić, że grafen i struktury oparte na grafenie są bardzo perspektywicznymi materiałami, które mają szansę zrewolucjonizować nie tylko przemysł elektroniczny, ale również i technologie oparte na materiałach konstrukcyjnych i funkcjonalnych nowej generacji.

Mając powyższe na uwadze należy stwierdzić, że problematyka badawcza zawarta w recenzowanej rozprawie mgr inż. Klaudii Żerańskiej-Chudek jest w pełni aktualna i zasadna dla rozwoju nauk fizycznych. W szczególności obejmuje analizę porównawczą materiałów na bazie nanostruktur węglowych pod kątem ich właściwości fizycznych i możliwości zastosowania jako ekrany EMI oraz jako alternatywy dla powszechnie stosowanych ekranów EMI na bazie struktur metalicznych. Ekrany na bazie materiałów nanowęglowych w formie np. cienkich warstw, kompozytów polimerowych czy pianek, są pod wieloma względami lepsze od klasycznie stosowanych struktur metalicznych. Są lekkie, dzięki czemu nadają się do zastosowań, w których istotna jest masa końcowego produktu, takich jak urządzenia mobilne, czy sektor lotniczy i kosmiczny.

Materiały nanowęglowe są również odporne na korozję, a ich unikatowe właściwości (np. wysoki współczynnik absorpcji, przewodnictwo elektryczne lub rozpraszanie ciepła) można kształtować w zależności od docelowego zastosowania. Materiały nanowęglowe wytworzone i zbadane w ramach pracy doktorskiej to grafen, tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu, nanorurki węglowe i nanocząstki sadzy. Materiały te wykazują różne właściwości fizyczne w zależności od struktury, jaką tworzą. Dlatego też w pracy wytworzono i zbadano następujące struktury zawierające materiały nanowęglowe - cienkie warstwy,

wielowarstwowe struktury grafenu, kompozyty polimerowe z wypełniaczami nanowęglowymi oraz aerożele na bazie nanowęgli.

Pomiary przeprowadzone w ramach pracy obejmują analizę tłumienia EMI, badanie właściwości optycznych i dielektrycznych materiałów nanowęglowych.

Przedstawione w rozprawie wyniki badań właściwości fizykostrukturalnych wytwarzanych nanostruktur węglowych obejmują zaawansowane metody badań strukturalnych i nowoczesne metody spektroskopowe w szerokim przedziale widmowym.

## **2. Analiza rozprawy doktorskiej**

Rozprawa zawiera 126 stron i składa się ze wstępu, części teoretycznej, części eksperymentalnej, podsumowania z wnioskami, zestawienia dorobku naukowo-badawczego, informacji uzupełniających oraz bibliografii.

Część pierwsza rozprawy stanowi aktualny przegląd literatury, w tym wprowadzenie w problematykę badań nanostruktur węglowych obejmującą właściwości grafenu i tlenku grafenu, nanorurek węglowych i nanocząstek sadzy (rozdział 1) oraz metody otrzymywania nanostruktur węglowych (rozdział 2). W kolejnej części rozprawy Autorka przedstawiła również problematykę z zakresu metod pomiarowych stosowanych do wyznaczania parametrów optycznych, dielektrycznych i strukturalnych (rozdział 3). W tej części dysertacji Autorka szczegółowo opisała zastosowane w badaniach instrumentalne metody pomiarowe, w tym spektrofotometrię UV-VIS-NIR, spektroskopię w zakresie mikrofalowym i terahercowym, spektroskopię Ramana, spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz skaningową mikroskopię elektronową (SEM).

Analiza literatury posłużyła Autorce do poprawnego sformułowania celu pracy i zadań naukowo-badawczych, a także przyjęcia metodologii eksperymentów naukowych, pomiarów aparaturowych oraz kompleksowych badań otrzymywanych nanostruktur węglowych, a także struktur zawierających materiały nanowęglowe - cienkich warstw, wielowarstwowych struktur grafenu, kompozytów polimerowych z wypełniaczami nanowęglowymi oraz aerożeli na bazie nanostruktur węglowych.

W części eksperymentalnej pracy, stanowiącej zasadniczą część merytoryczną rozprawy, przedstawione zostały szczegółowo metody pomiarowe, aparatura i odczynniki oraz wyniki badań materiałowych oraz badań właściwości tłumiących promieniowanie elektromagnetyczne otrzymanych nanowęglowych struktur absorpcyjnych realizowanych przez Autorkę w ramach rozprawy doktorskiej. Część eksperymentalna poprzedzona została analizą teoretyczną dotyczącą oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego

z materia, w tym wpływu właściwości elektrycznych i magnetycznych materiałów na efektywność tłumienia promieniowania E-M (rozdział 4).

W kolejnych rozdziałach, stanowiących zasadniczy wkład naukowo-badawczy rozprawy doktorskiej, Autorka przedstawiła wyniki badań różnych struktur tłumiących promieniowanie E-M, w których zastosowano nanostruktury węglowe. Prace te dotyczą metod otrzymywania i badania właściwości fizyko-strukturalnych cienkich warstw z tlenkiem grafenu, grafenem oraz wielowarstwowymi strukturami grafenowymi, które zostały szczegółowo przedstawione w rozdziale 5.

W rozdziale 6 omówiono wyniki badań kompozytów polimerowych z wypełnieniem w postaci grafenu, grafitu i mikrocząstek sadzy w trzech materiałach polimerowych:

- polimeru silikonowego – PDMS, poli(dimetylosiloksan),
- kopolimeru akrylonitrylo-butadieno-styrenowego – ABS, poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren),
- kopolimeru etylenu i octanu winylu – EBA, poli(etylen-co-octan winylu).

W rozdziale 7 przedstawione zostały wyniki badań struktur grafenowych (zredukowanego tlenku grafenu) w aerożelu z politlenkiem etylenu PEO i PSS - poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate.

Rozprawę kończy podsumowanie (rozdział 8) z wnioskami dotyczącymi uzyskanych rezultatów oraz wykaz literatury zawierający 155 pozycji, w tym podręczniki akademickie, monografie, artykuły przeglądowe oraz publikacje z prac własnych (4 pozycje) i innych autorów.

Ponadto rozprawa zawiera załącznik z zestawieniem dorobku naukowego (rozdział 9), w którym przedstawione zostały projekty naukowo-badawcze w realizacji których uczestniczyła Doktorantka (5) oraz patenty (2), publikacje (11) i nagrody uzyskane w latach 2015-2019 (4).

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu merytorycznym Autorki, jej pomysłowości i interdyscyplinarnej wiedzy praktycznej. Na podkreślenie zasługuje bardzo szeroki zakres przeprowadzonych analiz i dojrzałość badawcza, co świadczy o dużym zaangażowaniu i pracowitości Autorki, wynikającym z aktywności naukowo-badawczej w zakresie fotoniki, inżynierii materiałowej i metrologii.

Do najważniejszych osiągnięć naukowo-badawczych przedstawionych w rozprawie doktorskiej należy zaliczyć:

- wytworzenie różnych nanostruktur węglowych, takich jak grafen, tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu, nanorurki węglowe i nanocząstki sadzy,
- wytworzenie struktur zawierających materiały nanowęglowe, takich jak cienkie warstwy, wielowarstwowe struktury grafenu, kompozyty polimerowe oraz aerożele,
- kompleksowe badania charakterystyk optycznych w zakresie UV-VIS-NIR, parametrów elektrycznych oraz tłumienia promieniowania elektromagnetycznego w zakresie mikrofal i promieniowania terahercowego,
- badania efektu Ramana, badania spektroskopowe FTIR w zakresie od 1,7  $\mu\text{m}$  do 200  $\mu\text{m}$  oraz badania mikroskopowe SEM.

Badania ekranowania EMI, w tym skuteczności tłumienia EMI oraz jej komponentów, a także pomiary podstawowych właściwości optycznych, takich jak transmitancja, refleksja, absorpcja, zostały przeprowadzone w szerokim przedziale spektralnym. Przedział ten obejmował zakres UV-VIS-NIR, zakres mikrofal i zakres pojedynczych teraherców. W niektórych przypadkach uwzględniono również zakres dalekiej podczerwieni (pomiar FTIR). Ponadto zbadano zespoloną przenikalność dielektryczną i tangens strat dielektrycznych, a także inne właściwości optyczne, takie jak współczynnik absorpcji i współczynnik załamania światła. W zakresie właściwości elektrycznych zbadano rezystywność powierzchniową i objętościową uzyskanych struktur.

Do niedoskonałości rozprawy należy zaliczyć brak danych dotyczących porównania badanych materiałów absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne ze stosowanymi w tym obszarze materiałów tłumiących z ferrytami, żelazem karbonylkowym i innymi materiałami nowej generacji.

Rozprawa doktorska jest zredagowana starannie, co obok przejrzystej struktury merytorycznej, ułatwia korzystanie z dużej ilości zawartych w niej cennych informacji i wyników analiz. Wszystkie kroki eksperymentalne poprzedzone zostały wnikliwą analizą teoretyczną. Na podstawie analizy tekstu rozprawy nie stwierdziłem błędów merytorycznych.

Prezentowane w rozprawie wyniki badań laboratoryjnych oraz analizy mają charakter interdyscyplinarny i obejmują prace z zakresu inżynierii materiałowej, pomiarów fizykostrukturalnych oraz metod spektroskopii optycznej. Potwierdzają ogólną wiedzę teoretyczną Autorki w obszarze metod badawczych w zakresie wytwarzania i badania właściwości fizykostrukturalnych nanostruktur węglowych i otrzymanych z tych nanostruktur kompozytów do zastosowań w tłumieniu promieniowania elektromagnetycznego w szerokim zakresie widma.

Świadczą również o umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w tym specjalistycznym obszarze ochrony przed niekorzystnymi skutkami efektu interferencji elektromagnetycznej (EMI).

### **3. Ocena końcowa z uzasadnieniem**

Doktorantka poprawnie sformułowała problem naukowy, istotny z punktu widzenia uzyskania różnych nanostruktur węglowych o właściwościach tłumiących promieniowanie elektromagnetyczne w szerokim zakresie widmowym i zaproponowała jego oryginalne rozwiązanie. Biorąc pod uwagę powyższe fakty oraz wysoki poziom merytoryczny uzyskanych wyników, które były prezentowane na konferencjach naukowych oraz publikowane w czasopiśmie z interdyscyplinarnego obszaru nauk ścisłych i przyrodniczych oraz inżynierijno-technicznych (między innymi: Journal of Applied Polimers Science, Nano Select, Nanoscale, Scientific Reports, Materials, Journal of Raman Spectroscopy, ACS Applied Nano Materials, Carbon, Journal of Physics: Condensed Matter), rozprawę oceniam pozytywnie i nie mam wątpliwości, że zawarte w niej wyniki prac naukowych z obszaru badań nowoczesnych nanostruktur węglowych i ich zastosowań jako absorberów promieniowania elektromagnetycznego stanowią istotny wkład Autorki w zakresie nauk fizycznych.

Rozprawę doktorską mgr inż. Klaudii Żerańskiej-Chudek pt.: „Novel Nanocarbon Based EMI Shielding Materials” oceniam jako spełniającą wymagania z nadmiarem.

Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Autorki w dyscyplinie nauki fizyczne oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Kandydatkę.

Ostatecznie stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Żerańskiej-Chudek pt.: „Novel Nanocarbon Based EMI Shielding Materials”, spełnia wymagania określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2017 r. poz. 1789) oraz w związku z art. 179 ust. 1 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669, z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

prof. dr hab. inż. Zygmunt Mierczyk