

Recenzja

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Gostomskiej

pt.

***Warstwy kompozytowe z nanorurkami węglowymi wytwarzane metodami redukcji
chemicznej i elektrochemicznej***

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Marty Gostomskiej pt. „*Warstwy kompozytowe z nanorurkami węglowymi wytwarzane metodami redukcji chemicznej i elektrochemicznej*” została wykonana na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Marii Trzaski. Jest to praca interdyscyplinarna spajająca ze sobą zagadnienia inżynierii materiałowej, nanotechnologii, elektrochemii i ochrony przed korozją. Taka konstrukcja rozprawy i przeprowadzonych badań jest zdecydowanie preferowana, gdyż pozwala na wielowątkowe rozwiązanie stawianego problemu, co jest szczególnie cenne w przypadku profilu praktycznego pracy.

Przedmiotem badań Doktorantki są warstwy kompozytowe o osnowie z niklu lub miedzi. Jako fazę rozproszoną, poprawiającą właściwości osadzanych warstw, Doktorantka zastosowała nanorurki węglowe. Obserwowany od kilkunastu lat rozwój większości nauk zorientowany jest w stronę zmniejszania rozmiarów. O ile większość materiałów w skali makro jest już bardzo dobrze poznana i scharakteryzowana, to te same materiały w skali nano, lub nawet mniejszej, nadal stanowią niezbadany obszar, choć prace badawcze w tej dziedzinie prowadzone są od wielu lat. Przykładem, opisanym także w ocenianej rozprawie, są warstwy

metalowe wytwarzane elektrochemicznie na innych metalach. Zmiana rozmiaru ziaren osadzanego metalu do nano powoduje znaczną zmianę jego właściwości. Poprawie ulega między innymi odporność na korozję. Wytworzone warstwy są bardziej jednorodne, mają mniej defektów, a kryształy metalu są gęściej upakowane. Kolejnym sposobem poprawy właściwości warstw jest rozproszenie w niej innej fazy, czyli wytworzenie kompozytu. Jako fazę rozproszoną można stosować różnego rodzaju cząstki – ceramikę, polimery, czy też różne formy węgla. Wybór rodzaju stosowanych cząstek tak naprawdę zależy od funkcjonalności jakie chce uzyskać konstruktor tworzywa. Obecnie bardzo popularne jest stosowane jako fazy rozproszonej nanocząstek węgla. Pierwiastek ten, ze względu na różnorodność form i unikatowe właściwości w skali nano, daje bardzo dużo możliwości różnego rodzaju modyfikacji. Połączenie więc nanometrycznych form węgla oraz metalu o rozmiarach kryształów również w skali nano może prowadzić do uzyskania kompozytu o zupełnie nowych funkcjonalnościach.

Oceniana rozprawa doktorska ma klasyczny układ. Doktorantka wprowadza czytelnika w pracę krótkim wstępem, następnie dokonuje przeglądu literaturowego. W kolejnym kroku formułuje cel pracy oraz jej tezę, a także prezentuje zakres pracy. Następnie przedstawia część doświadczalną, w której opisuje metodykę badawczą oraz wyniki i ich omówienie. Rozprawę kończy podsumowaniem i wnioskami.

Jako cel pracy postawiła sobie wytworzenie dwoma metodami kompozytowych warstw powierzchniowych Ni-P, Ni lub Cu z zastosowaniem nanorurek węglowych jako fazy rozproszonej oraz zbadanie struktury i właściwości tak wytworzonych warstw. Doktorantka postawiła tezę, iż wbudowanie fazy dyspersyjnej w postaci nanorurek węglowych poprawia właściwości użytkowe powierzchniowych warstw kompozytowych wytworzonych metodą redukcji chemicznej lub elektrochemicznej (Ni-P, Ni, Cu) na stali.

Część literaturowa pracy jest typowa. Doktorantka wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z wytwarzaniem warstw powierzchniowych. Charakteryzuje warstwy Ni-P wytwarzane metodą redukcji chemicznej, a następnie warstwy metalowe wytwarzane metodą osadzania elektrochemicznego. Następnie opisuje odmiany alotropowe węgla, skupiając się na nanorurkach węglowych. W kolejnym rozdziale przedstawione są

zastosowania i właściwości różnych warstw kompozytowych, w tym tych, w których fazą rozproszoną są nanorurki węglowe. Wstęp literaturowy stanowi bardzo ciekawe opracowanie, lecz jest moim zdaniem napisany zbyt ogólnie i w zasadzie nie wynika z niego postawiony przez Doktorantkę cel pracy.

Część doświadczalna została opisana w sześciu podrozdziałach: *Materiały do badań, Wytwarzanie warstw metodami redukcji chemicznej i redukcji elektrochemicznej, Techniki badawcze, Wyniki badań, Podsumowanie i Wnioski*. Opis części eksperymentalnej jest jasny i przejrzysty. Opisany został zarówno sposób prowadzenia procesu redukcji - chemicznej i elektrochemicznej, jak i metody analizy wytworzonych warstw. Ogólny schemat prowadzenia procesów redukcji był bardzo podobny. Doktorantka wytwarzała przy wyznaczonych parametrach warstwę „bazową” (Ni-P, Ni, nanoNi, Cu, nanoCu) i następnie przy tych samych parametrach, lecz z dodatkiem do kąpeli nanorurek węglowych uzyskiwała warstwy kompozytowe (Ni-P/CNT, Ni/CNT, nanoNi/CNT, Cu/CNT, nanoCu/CNT). Wytworzone warstwy, co zasługuje na uwagę, zostały poddane bardzo szerokiej charakterystyce. Doktorantka zastosowała metody mikroskopowe – optyczne, SEM, TEM, analizę składu chemicznego – EDX, spektroskopia Ramana, analizę składu fazowego – XRD. Określiła właściwości mechaniczne i elektrochemiczne otrzymanych warstw. W kolejnej części rozprawy następuje przedstawienie i omówienie wyników badań. Zostało ono podzielone w zależności od rodzaju wytwarzanej warstwy. W celu usystematyzowania wyników badań Doktorantka przedstawiła wyniki dla par Ni-P oraz Ni-P/CNT, Ni oraz Ni/CNT, Cu oraz Cu/CNT. W przypadku osadzania elektrochemicznego zmieniano parametry procesu tak aby uzyskać warstwy o różnych rozmiarach kryształów – nano lub mikrometrycznych. W mojej ocenie badania zostały zaplanowane i zrealizowane dobrze. Stanowią one logiczną całość, która prowadzi do sformułowania wniosków końcowych. W rozprawie Doktorantka wspomina o badaniach wstępnych, szkoda, że ich nie zamieściła, ponieważ na pewno byłby to wartościowy materiał eksperymentalny.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest bardzo ciekawym opracowaniem naukowym. Doktorantka opanowała szereg technik badawczych i analitycznych, poczynwszy od wytwarzania warstw i ich charakterystyki, aż po wykonanie i interpretację badań

impedancyjnych. Realizacja założonego programu badań z pewnością wymagała zaangażowania i wkładu pracy Doktorantki.

Rozprawa została napisana w jasno i logicznie, a jej szata edytorska jest przejrzysta. Jak w każdej rozprawie, i w tej znalazły się pewne niejasności i niedomówienia, które Doktorantka powinna wyjaśnić:

1. kolejność cytowania literatury powinna być zgodna z kolejnością pojawiania się jej w tekście, chyba, że nazwiska w spisie literatury są ułożone alfabetycznie. W ocenianej rozprawie cytowania zaczynają się od pozycji 127 (str. 15),
2. reakcje zaprezentowane na stronie 16 powinny zostać przez Doktorantkę przemyślane, nie są uzgodnione zarówno pod względem pierwiastków jak i ładunków, czy zapis H_2PO^{2-} jest prawidłowy?
3. moim zdaniem strona internetowa „wikipedia” nie jest dobrym źródłem literaturowym dla prac doktorskich. Jest to portal, w którym często znajdują się niezweryfikowane informacje,
4. na rysunkach 6 i 7 analogiczne wiązania chemiczne powinny mieć te same długości i odpowiednie kąty pomiędzy nimi,
5. prawidłowy wzór węglanu amonu jest następujący: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (rys 7),
6. jaki rodzaj implantów pokrywany jest warstwami kompozytowymi opartymi o nikiel (str. 37)?
7. analiza EDX nie powinna być stosowana do ilościowej analizy pierwiastków lekkich, a w szczególności węgla (str. 39 i 62),
8. moim zdaniem zamieszczanie zdjęć aparatury nic nie wnosi do rozprawy doktorskiej,
9. w rozprawie nie opisano sposobu prowadzenia badań XRD,
10. zarówno na widmach Ramana jak i XRD występują niezidentyfikowane i nieopisane w rozprawie piki,
11. słowo „rząd” jest praktycznie w całej rozprawie używane nieprawidłowo, np. rzędu 7%. Powinno być raczej około 7%,
12. zdjęcia SEM nr 47 „d” i 48 „d” są takie same,

13. brakuje analizy statystycznej uzyskanych wyników korozyjnych i mechanicznych, chociażby dla wybranej serii próbek,
14. w mojej ocenie brakuje analizy uzyskanych wyników badań pod kątem porównania ich z dostępną literaturą światową.

Drobnych błędów nie wykazuję, gdyż nie mają one najmniejszego wpływu na jakość pracy.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań stosowanych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej, a także co najważniejsze z mojego punktu widzenia – propozycję zastosowania praktycznego uzyskanych wyników.

Przedstawione uwagi są dyskusyjne i nie mają wpływu na moją ocenę rozprawy, która jest bardzo dobra. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Gostomskiej spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*. Wnioskuje zatem do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Marty Gostomskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech Simka