



Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Gostomskiej
pt.: „Warstwy kompozytowe z nanorurkami węglowymi wytwarzane metodami redukcji
chemicznej i elektrochemicznej”

wykonana na zlecenie Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej
Politechniki Warszawskiej

Przedstawioną do oceny pracę doktorską pt. „Warstwy kompozytowe z nanorurkami węglowymi wytwarzane metodami redukcji chemicznej i elektrochemicznej” mgr inż. Marta Gostomska wykonała pod kierunkiem prof. Marii Trzaski.

Po odkryciu nanorurek węglowych (CNTs) w 1991 roku i opracowaniu w następnych latach skutecznych metod ich otrzymywania w wielu laboratoriach naukowych i przemysłowych rozpoczęły się prace nad wykorzystaniem tego materiału do wytwarzania materiałów kompozytowych. W połowie pierwszej dekady XXI wieku pojawiły się doniesienia literaturowe o otrzymywaniu powłok kompozytowych z wykorzystaniem nanorurek węglowych. Dotyczyły one głównie powłok niklowych osadzanych zarówno metodą elektrochemiczną jak i chemiczną (bezprądową). Doktorantka w swojej rozprawie doktorskiej cytuje około 20 prac z lat 2005-2012, w których przedstawiono warunki osadzania i właściwości powłok Ni-CNTs i Ni-P-CNTs. Powłoki Cu-CNTs są badane zdecydowanie rzadziej, natomiast popularne jest otrzymywanie kompozytów z miedzi i nanorurek węglowych. W cytowanej literaturze znajduje się również 7 pozycji dotyczących badań nad kompozytowymi powłokami niklu i miedzi z nanorurkami węglowymi, w których współautorem jest mgr. inż. Marta Gostomska. Znaczna część z nich to pozycje dwuautorskie, w których drugim autorem jest promotor rozprawy pani prof. Maria Trzaska. Dotyczą one materiałów konferencyjnych, Biuletynu Galwanotechnika, a w 3 przypadkach publikacji w czasopiśmie branżowych: Kompozyty; Composites, Theory and Practice; Inżynieria Materiałowa. Wynika z nich, że tematyka zastosowania nanorurek węglowych do osadzania powłok kompozytowych była w obszarze zainteresowań Doktorantki już w 2009 roku.

Zakres i cel pracy

Tematyka pracy – powłoki kompozytowe niklu i miedzi z nanorurkami węglowymi – jest bardzo interesująca i stosunkowo nowa. O ile powłoki kompozytowe otrzymuje się metodą elektrochemiczną i chemiczną (bezprądową) od ponad pół wieku to stosowanie jako substancji drugiej fazy nanorurek dotyczy jedynie kilkunastu lat. Z uwagi na wyjątkowe

mechaniczne, cieplne i elektryczne właściwości nanorurek nadzieje na sukces w postaci uzyskania materiałów o specjalnych właściwościach są duże, a prowadzenie badań uzasadnione.

Celem pracy doktorskiej było otrzymanie i scharakteryzowanie 3 rodzajów powłok: osadzanych na drodze redukcji chemicznej Ni-P-CNTs oraz osadzanych elektrochemicznie Ni-CNTs i Cu-CNTs. Dodatkowo Doktorantka postanowiła poszczególne powłoki otrzymywać jako powłoki mikro- i nanokrystaliczne. Dla zrealizowania celu konieczne było określenie struktury i budowy chemicznej powłok, ich chropowatości, mikrotwardości, przyczepności, odporności na ścieranie i odporności korozyjnej. Mgr inż. Marta Gostomska przeprowadziła badania z wykorzystaniem nowoczesnej aparatury, między innymi: skaningowego mikroskopu elektronowego, transmisyjnego mikroskopu elektronowego i spektrometru Ramana.

Ocena pracy

Praca doktorska została napisana na 140 stronach. Język pracy jest dobry. W tekście znajdują się jednak niewielkie powtórzenia. Strona graficzna – część rysunków i fotografii są słabej jakości.

Przegląd literatury oparty na 153 pozycjach literaturowych obejmuje 4 zagadnienia: powłoki Ni-P wytwarzane chemicznie; powłoki metalowe osadzone elektrochemicznie; nanorurki węglowe; powłoki kompozytowe. Pierwsze 2 części przedstawione są krótko i ogólnie. Moim zdaniem to właściwe rozwiązanie. Więcej jest o nanorurkach – budowa, wytwarzanie, właściwości. Mimo że Doktorantka nic z nanorurkami nie robi poza dodaniem ich do roztworów i próbami identyfikacji w powłoce, to podanie podstawowych informacji o tej strukturze węgla było potrzebne. Ostatnia część o powłokach kompozytowych jest najważniejsza. Napisana jednak została w sposób nie do końca systematyczny. Informacje o stanie wiedzy dotyczącej powłok kompozytowych niklu i miedzi z nanorurkami węglowymi można było w sposób bardziej wyrazisty nakierować na zadania postawione w celu pracy.

W części literaturowej znajduje się wiele interesujących informacji opartych na publikacjach polskich i zagranicznych. Część ta zawiera również błędy i usterki, mniej i bardziej ważne. Poniżej kilka przykładów. W tym też o charakterze dyskusyjnym.

- o „Istnieje wiele metod wytwarzania warstw powierzchniowych, jednak najbardziej efektywne do wytwarzania warstw metalowych i niemetalowych są metody redukcji chemicznej i elektrochemicznej” (str. 13) – wielu z tym stwierdzeniem się nie zgodzi.
- o Reakcje przedstawiające mechanizm osadzania niklu w wyniku redukcji chemicznej (str.16) są napisane z poważnymi błędami. Z 4 reakcji jedynie reakcja (2) jest poprawna.
- o W komentarzu do reakcji (3) w opisie mechanizmu osadzania niklu w wyniku redukcji chemicznej (str. 16) jest: „W wyniku reakcji dysproporcjonowania powstaje wolny fosfor ...” – to nie reakcja dysproporcjonowania.
- o Doktorantka różnie nazywa, często błędnie, reduktor w procesie chemicznego osadzania niklu: (str. 16) diwodorofosforan (I) – tu akurat nazwa dobra, ale spacja przed (I) jest niedozwolona; (str. 17) fosforyn(I) oraz fosforyn niklu(I) – obie nazwy są nie do przyjęcia. Zgodnie z przedstawioną kiedyś wykładnią przez prof. Jerzego Bielińskiego, nr 1 w Polsce w obszarze powłok osadzanych na drodze redukcji chemicznej (bezprądowych), może tutaj odejść od obowiązującej nomenklatury

chemicznej i omawiany związek w publikacjach nazywać jak dawniej „podfosforem sodu”.

- Często pojawiające się równoczesne podawanie nazw oraz wzorów prostych i ogólnie znanych związków chemicznych jest absolutnie niepotrzebne, np.: siarczan(VI) niklu(II) NiSO_4 ; chlorek niklu(II) NiCl_2 , kwas borowy(III) H_3BO_3 , kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 . Albo nazwa, albo wzór. Wyjątkiem może być użycie nazwy po raz pierwszy – pomoże to słabiej zorientowanym. Z drugiej strony, to nie jest brak konsekwencji, w tabeli 2 obok wzorów chemicznych powinny zostać podane nazwy związków: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ (cytrynian tri-sodu), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (kwas mlekowy - tutaj nazwa jest absolutnie konieczna, bo kilka związków chemicznych ma dokładnie taki wzór sumaryczny) i CH_3COONa (octan sodu).
- Nie rozumiem 1. zdania ze str. 20: „W stanie równowagi dynamicznej na granicy faz elektroda – roztwór elektrolitu zarówno prąd katodowy, jak i anodowy są takie same”.
- Mam inne zdanie niż Doktorantka w sprawie dotyczącej porównania właściwości powłok niklowych i chromowych (5. paragraf na str. 18). Moim zdaniem wartość powłok chromowych ciągle jest znacznie większa niż niklowych. Odporność korozyjna chromu także jest lepsza. Inaczej wygląda sprawa z właściwościami ochronnymi (ochrona podłoża). Dlaczego pracochłonność chromowania jest większa od pracochłonności otzymywania niklu chemicznego (bezprądowego)? Zgoda co do ekologii.
- Omawiając kąpiel siarczanową do miedziowania Doktorantka napisała (str.21): „Kąpiele siarczanowe cechuje mniejsza wgłębność w porównaniu do kąpeli cyjankowych, dlatego nie można ich stosować do bezpośredniego osadzania warstw miedzianych na stali” – tego powiązania nie rozumiem.
- „Nanorurki węglowe są nierozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, problem ten udaje się rozwiązać poprzez funkcjonalizację nanorurek” (str. 26) – nie traktowałbym faktu nierozpuszczalności nanorurek w wodzie jako problemu.

Prace dotyczące osadzania i badania właściwości powłok metalowych i kompozytowych leżą na granicy technologii chemicznej i inżynierii materiałowej. W przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej część technologiczna jest bardzo lakoniczna. Omówienie warunków osadzania zajmuje 5 stron i sprowadza się do podania materiału podłoża, składów kąpeli, rysunków i fotografii zestawów do osadzania powłok oraz parametrów procesu osadzania. A przecież jest rzeczą oczywistą, że wybór warunków osadzania powłok ma decydujący wpływ na jakość otrzymanego materiału, którego właściwości były badane i zostały opisane na wielu dziesiątkach stron. Wiadomo, że mgr inż. Maria Gostomska te warunki jakoś zdobyła. I że najprawdopodobniej był to efekt praco- i czasochłonnych badań, które wykonała. Natomiast w pracy doktorskiej znajdują się tylko lakoniczne wzmianki: „Przeprowadzone próby wstępne wykazały, że większą wydajnością charakteryzuje się kąpiel A, którą stosowano do wytwarzania badanych warstw ” oraz „Po przeprowadzeniu wielu prób wytwarzania warstw kompozytowych oraz oceny wytworzonych warstw stwierdzono, że najbardziej optymalną zawartością fazy dyspersyjnej było 0,2 g nanorurek CNTs na dm^3 kąpeli”. Jaki był zakres tych prób wiadomo niewiele poza tym, że: była kąpiel cytrynianowa dla Ni-P, była gęstość prądu 3 A/ dm^2 dla niklowania i stosowano dodatki nanorurek do kąpeli inne niż 0,2 g/ dm^3 . Być może informacje na ten temat pojawiają się w materiałach, których współautorem jest Doktorantka, ale te prace są niedostępne lub trudno dostępne. Niedociągnięciem jest brak istotnych informacji o procesie osadzania (a w przypadku powłok kompozytowych osadzanych elektrochemicznie wyjątkowo potrzebnych) takich jak: wielkość i kształt elektrod oraz ich rozmieszczenie w reaktorze. Warunki hydrodynamiczne mocno wpływają na jednorodność osadzanych powłok, a nie wiadomo, w jaki sposób wybierano te fragmenty powłok, które przeznaczano do badań. Nie wiadomo jaki dodatk organiczny do

kąpieli Wattsa zastosowała Doktorantka: albo sól sodową siarczanu dodecyłu (str. 43) albo sacharynę (str. 60). Sądząc po efektach była to sacharyna, a laurylosiarczan sodu to tylko przejęzyczenie. Czy ten wybór to wynik badań wstępnych? Kąpiel do miedziowana była modyfikowana „substancją organiczną”. W pracy naukowej takie tajemnicze określenie musi! zostać sprecyzowane.

Opis zastosowanych technik badawczych obejmuje: elektronową mikroskopię skaningową, transmisyjną mikroskopię elektronową, mikroskopię optyczną, pomiary mikrotwardości, spektroskopię Ramana, badania chropowatości, test zarysowania, badania tribologiczne metodą Amslera i badania korozyjne. To bogaty i ambitny zestaw przedstawiony w dobry, zwarty sposób.

Omawiając zastosowane w badaniach nanorurki węglowe Doktorantka wspomina o dwóch charakterystycznych pikach w widmie ramanowskim: piku D dla liczby falowej 1330 cm^{-1} i piku G dla 1580 cm^{-1} . Píše, że pik G wskazuje stopień zanieczyszczenia nanorurek, a D mówi o obecności grup funkcyjnych lub defektach powierzchni. Dodatkowe informacje daje stosunek intensywności obu pików i ich przesunięcie. Po takim wstępie nasuwa się pytanie: czy można coś powiedzieć o stosowanych nanorurkach w nawiązaniu do wspomnianych wyżej informacji i w oparciu o rysunek 23? W dalszej części pracy wykazano obecność obu pików, D i G, w widmach ramanowskich dla powłok kompozytowych. Prawdopodobnie piki występują przy wspomnianych wcześniej wartościach liczb falowych. Prawdopodobnie, bo na rys. 32 brak skali na osi poziomej, a na rysunkach 52b,d i 80b,d jest ona praktycznie nieczytelna. Dodatkowo rysunki są małe, a zakres liczb falowych duży. W rezultacie rysunki nie pozwalają nawet na przybliżoną ocenę położenia obu pików. Jaki może być powód tak dużego podniesienia linii bazowej? Czy można wyciągnąć jakieś wnioski ze zmiany stosunku intensywności obu pików na kolejnych widmach?

Badania właściwości trzech rodzajów powłok prowadzone są według jednego schematu. Doktorantka porównuje właściwości powłok metalowych otrzymanych z kąpeli podstawowych z powłokami osadzonymi z kąpeli zawiesinowych. Dodatkowy podział związany jest z obecnością sacharyny? (siarczanu dodecyłu?) w kąpeli (dla Ni osadzonego elektrochemicznie) lub nieznanego związku organicznego (dla Cu osadzonej elektrochemicznie), które zmieniają strukturę powłok z mikro- na nanokrystaliczną.

Mgr inż. Marta Gostomska w kolejnych etapach badań wykazuje korzystny wpływ obecności nanorurek na właściwości powłok. Wyraźnie pozytywny wpływ wywierają także obecne w kąpielach do elektrochemicznego osadzania dodatki organiczne. Powodują one rozdrobnienie struktury krystalicznej i w efekcie poprawiają właściwości powłok. W tym etapie pracy wykonano wiele obserwacji, analiz i pomiarów, które pozwoliły przedstawić szereg interesujących zależności i wniosków.

Budowę warstw metalowych i kompozytowych oraz nanorurek dokumentują liczne fotografie ze skaningowego mikroskopu elektronowego i transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Pokazują morfologię i topografię powłok. Szczególnie ciekawe są te, które uwidaczniają obecność nanorurek węglowych. Fotografie zglądów poprzecznych wykazują dobrą przyczepność do podłoża, brak spękań powłoki, pozwalają oszacować grubość oraz stopień rozwinięcia powierzchni.

Badania chropowatości wykazały większe rozwinięcie powierzchni powłok kompozytowych w porównaniu do metalowych. Powłoki kompozytowe charakteryzują się również większą twardością. Chropowatość i mikrotwardość podawane są ze zbytnią dokładnością i brakuje informacji o rozrzutach wyników, które z całą pewnością są duże. Ważnym badaniem było określenie przyczepności powłok do podłoża. Metodzie zarysowania towarzyszy bogaty materiał fotograficzny i szczegółowa analiza obrazów rysy z dyskusją zniszczeń powłoki postępujących wraz ze wzrostem siły nacisku. Jedynym minusem jest tu słaba czytelność rys. 33 i rys. 35 (i kolejnych dla powłok osadzanych na drodze redukcji elektrochemicznej), co bardzo utrudnia przypisanie krzywych do konkretnych zależności. I nie jest usprawiedliwieniem, że takie właśnie obrazy tworzy urządzenie pomiarowe. Wyniki badań tribologicznych są jednoznaczne – Doktorantka wykazuje wyraźną przewagę powłok kompozytowych. Na stronie 74 znajduje się zdania: „Intensywność zużycia warstw zależy od twardości materiału. Im materiał warstwy charakteryzuje się większą twardością tym jest bardziej odporny na ścieranie a tym samym zużycie warstwy jest mniejsze” – czy intencją Doktorantki jest odniesienie tych zdań do uzyskanych wyników, czy też przedstawionej zależności nadaje charakter ogólny?

Ważnym elementem pracy są badania korozyjne. Odporność korozyjna oceniana została w badaniach stało- i zmiennoprądowych. Z porównania wartości prądów korozyjnych wyznaczonych w pomiarach potencjodynamicznych oraz wykresów Nyquista i Bodego wraz z wyznaczonymi parametrami dla wybranych elektrycznych obwodów zastępczych Doktorantka wskazuje na powłoki zawierające wbudowane nanorurki jako zdecydowanie lepsze. Drobne i mniej drobne uwagi do tych badań (w tym dyskusyjne):

- Rozmiary krzywych potencjodynamicznych są do przesady zminimalizowane, a wykresy mało czytelne.
- W badaniach stosowano nasyconą elektrodę kalomelową jako elektrodę odniesienia. W omawianiu wyników nigdzie jednak nie wspomniano czy wyniki wszystkich potencjałów podawano względem elektrody kalomelowej, czy też przeliczono je na „skalę wodorową”.
- Nie potrafię dostrzec nawet najmniejszego zakresu pasywnego dla powłoki Ni-P/CNTs na rys. 39 (str. 76, 1g). Generalnie cały opis tego rysunku budzi wątpliwości.
- Doktorantka powinna wyjaśnić na jakich podstawach dobierała elektryczne obwody zastępcze dla poszczególnych powłok. Prawdopodobnie korzystała z odpowiedzi literaturowych, ale brak odnośników literatury. Jeśli oceniała kilka i dobierała je pod względem najlepszego dopasowania do uzyskanych wyników to szkoda, że o tym nie napisała.
- Podpisy do rys. 43 i rys. 70 sugerują, że fotografie wykonano po ekspozycji próbek w roztworze 0,5 M NaCl. Przeprowadzenie takich badań byłoby bardzo korzystne. Szczególnie dla różnych czasach ekspozycji. Dokładna analiza tekstu prowadzi jednak do wniosku, że badania mikroskopowe wykonano dla próbek po pomiarach potencjodynamicznych (może po EIS?) Jeśli tak jest, to moim zdaniem wykonanie tych obserwacji nic do pracy nie wnosi.
- Ostatni akapit na stronie 79 zawiera kilka stwierdzeń, które nie potrafię zrozumieć i z którymi się nie zgadzam.
- Dyskusja przebiegu krzywych polaryzacyjnych z rys. 98 z uwagi na ich rozmiar jest bardzo trudna. Stwierdzenie (str. 99), że warstwy „wykazują początkowo wyhaławianie procesów anodowego roztwarzania materiału, a następnie jego przyspieszenie” jest przesadzona.

Przykłady uwag dotyczących usterek językowych w części doświadczalnej:

- o Ramana zamiast niepoprawnie Ramanna (str.41, str.51).
- o „najbardziej optymalną” – str. 42.

- o Brakuje „ $\cdot 6H_2O$ ” w tabeli 3 (str. 43) przy $NiCl_2$. Podane stężenie (40 g/dm^3) dotyczy soli uwodnionej.
- o „nm” zamiast „Nm” – tabele 11 i 15.; „mV” zamiast „MV” – tabela 16.
- o Powinno być powołanie na rys. 95, a nie na rys. 96 – str. 122.

Przedstawiony spis literatury cytowanej jest dosyć bogaty. Z drugiej strony znajduje się w nim wiele pozycji, które powinny być pominięte. Przykładem może być przypisanie 9 pozycji do podstawowej informacji o składzie kąpieli Watta (str. 20). Innym przykładem niewłaściwego, moim zdaniem, cytowania jest 7-krotne przytoczenie pozycji [33] – pracy doktorskiej, której miejsca cytowania nie są związane z wynikami uzyskanymi w tej pracy. Np. mamy (str. 19): „Uproszczony mechanizm procesu osadzania warstw metalowych metodą redukcji elektrochemicznej ilustruje rys. 2 [33]”, a w podpisie do rys. 2 są 2 pozycje literaturowe: [33] i znacznie wcześniej opublikowana [154]. Takich niedociągnięć i naciągnięć jest wiele. Ponadto spis literatury obarczony jest jeszcze innymi usterkami: niekonsekwentnie stosowane opisy artykułów w czasopismach czy braki roku opublikowania. Numery cytowanej literatury najczęściej idą w kolejności pojawienia się w pracy, ale wszystko zaczyna się od [127], po [9] jest od razu [18], a [10], [20] i [21] pojawiają się zbyt późno. Itd., itd. Dużo niestaranności. Często cytowana praca doktorska [31] wykonana była na Politechnice Gdańskiej a nie Politechnice Warszawskiej. [Pozycje [60] i [104] to ten sam materiał – ale akurat takie przeoczenie może zdarzyć się każdemu nawet przy największej skrupulatności korekty.

Czterostronicowe *Posumowanie* jest w zasadzie streszczeniem monografii doktorskiej.

Na zakończenie pracy we *Wnioskach* przedstawiono 9 wniosków szczegółowych. Wnioski 3 i 4, nie są w żaden sposób związane z wynikami przeprowadzonych badań. Wnioski od 5 do 9 wskazują, że zrealizowano cel pracy. Nie są jednak wynikiem dodatkowych przemyśleń i próbą głębszej analizy wyników uzyskanych dla 3 rodzajów badanych powłok. Szkoda, bo próby takiej dyskusji pojawiają się w różnych fragmentach pracy dla wyjaśnienia dokonanych obserwacji i uzyskanych wyników. Wnioski podsumowują wyniki prac i przedstawiają najważniejsze jej osiągnięcia, a więc że: otrzymane powłoki kompozytowe charakteryzują się zwartą budową i jednakową grubością na całej powierzchni (?), w odróżnieniu od powłok Ni, Ni-P, Cu, mają inną morfologię, większą chropowatość, większą twardość, większą odporność na zużycie i lepszą odporność na ścieranie.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Generalnym osiągnięciem Doktorantki było otrzymanie i wykazanie poprawy właściwości powłok metalowych (Ni, Ni-P, Cu) po wbudowaniu do ich objętości nanorurek węglowych w procesie chemicznym lub elektrochemicznym z wykorzystaniem kąpieli zawiesinowych. Cel pracy został osiągnięty. Doktorantka w badaniach wykorzystwała wiele metod badawczych, w tym z zaawansowaną aparaturą pomiarową. Pokazała, że potrafi z niej korzystać i prawidłowo interpretować uzyskane wyniki. Znaczną część wyników należy traktować jako oryginalne, które wnoszą nowe wartości do wiedzy o właściwościach powłok kompozytowych i możliwościach wykorzystania nanorurek węglowych. Słabszą stroną pracy jest jej edycja. Strona graficzna w wielu miejscach nie zachwyca, a w tekście zdarzają się niedopowiedzenia i widoczna jest nie dość staranna korekta.

Zawarte w recenzji uwagi o charakterze krytycznym lub dyskusyjnym nie zmieniają mojej pozytywnej oceny pracy doktorskiej mgr inż. Marty Gostomskiej. Przedstawioną do

oceny pracę uważam za wartościową. Wyniki mogą być przydatne i inspirujące w dalszych badaniach.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Marty Gostomskiej do publicznej obrony pracy doktorskiej.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'bpm' or similar, located to the right of the main text block.