

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Lewandowska

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

**Recenzja rozprawy doktorskiej**

mgr inż. Pauliny Justyny Chilimoniuk

pt.

**Nanoporowate tlenki aluminiowo-żelazowe otrzymywane metodą anodyzacji stopu FeAl<sub>3</sub>**

**Uwagi ogólne o tematyce rozprawy**

Nanoporowate tlenki wytwarzane w procesie utleniania anodowego na metalach i stopach przyciągają uwagę naukowców z całego świata ze względu w pierwszej kolejności na ich właściwości użytkowe, a w drugiej względną prostotę wytwarzania. W literaturze bardzo dobrze opisane są warstwy nanorurek tlenkowych wytwarzanych na czystych metalach takich jak Al czy Ti, znacznie mniej prac dotyczy stopów metali. W recenzowanej rozprawie podjęto zagadnienie wytworzenia i scharakteryzowania nanoporowatych warstw tlenkowych otrzymywanych w wyniku utleniania anodowego fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>. Praca ta wynika z doświadczeń zespołu WAT, który może pochwalić się wybitnymi osiągnięciami w zakresie otrzymywania faz międzymetalicznych, a także wcześniejszych doświadczeń związanych z wytwarzaniem warstw tlenkowych metodą utleniania anodowego na czystym Al, fazach z układu Ni-Al oraz fazie FeAl. Szczególnie doświadczenia z tym ostatnim materiałem stały bezpośrednią motywacją do podjęcia prac nad warstwami anodowymi na stopie FeAl<sub>3</sub> w kontekście ich zastosowania w procesie fotokatalitycznego rozkładu wody.

Wybór fazy FeAl<sub>3</sub> jako materiału podłoża podyktowany był chęcią wytworzenia nanoporowatej warstwy tlenkowej o odpowiedniej trwałości i wymaganej wartości przerwy energetycznej. Warstwy wytwarzane na czystym Al charakteryzują się dużą trwałością, ale zbyt dużą przerwą energetyczną, natomiast tlenek na fazie FeAl jest nietrwały i ulega delaminacji podczas katalitycznego rozkładu wody. W pracy sformułowano jasno problem, a sposób jego rozwiązania jest w pełni oryginalny (należy podkreślić, że w dostępnej literaturze nie ma prac dotyczących wytwarzania nanorurkowych warstw tlenkowych na fazie FeAl<sub>3</sub>).

Sformułowany cel pracy, tj. analiza możliwości wytwarzania trwałych powłok anodowych o kontrolowanych parametrach morfologicznych i właściwościach użytkowych na podłożu fazy międzymetalicznej  $\text{FeAl}_3$ , uważam za ciekawy pod względem naukowym jak i aplikacyjnym.

### **Najważniejsze wyniki i ocena merytoryczna pracy**

Część eksperymentalna pracy poprzedzona jest przeglądem literaturowym obejmującym zagadnienia istotne z punktu widzenia tematyki rozprawy. Doktorantka omawia w nim sam proces utleniania anodowego ze szczególnym uwzględnieniem możliwości wytwarzania nanoporowatego tlenku, anodyzację stopów aluminium (raczej w kontekście faz międzymetalicznych zawierających aluminium) oraz omawia budowę i właściwości fazy  $\text{FeAl}_3$ . Taki dobór zagadnień uważam za adekwatny do postawionego w pracy problemu badawczego. Bazuje on na aktualnych źródłach literaturowych, w zdecydowanej większości publikacjach z uznanych czasopism. Doktorantka udowodniła w nim swoje dobre rozeznanie w tematyce doktoratu. Z części tej jasno wynika cel pracy.

Doktorantka postawiła 3 tezy badawcze:

- Poprzez odpowiedni dobór parametrów prowadzenia procesu anodyzacji możliwym jest uzyskanie nanoporowatego anodowego tlenku na powierzchni stopu fazy międzymetalicznej  $\text{FeAl}_3$ .
- Kontrolowane warunki prowadzenia procesu anodyzacji stopu na osnowie fazy międzymetalicznej  $\text{FeAl}_3$  umożliwiają sterowanie parametrami geometrycznymi takimi jak średnica i odległość między nanoporami, a także grubość wytwarzanego tlenku.
- Poprzez zmianę parametru technologicznego, jakim jest napięcie prowadzenia procesu, możliwe jest sterowanie przerwą energetyczną wytworzonych powłok.

Osobiście nie jestem zwolenniczką stawiania wielu tez. Lepiej postawić jedną, a dobrą. Tutaj aż prosiło się o tezę w stylu: na stopie  $\text{FeAl}_3$  możliwe jest wytworzenie nanoporowatej warstwy tlenkowej o odpowiedniej trwałości i przerwie energetycznej odpowiedniej do zastosowania w fotokatalitycznym rozkładzie wody.

Część eksperymentalna pracy składa się z dwóch części. W pierwszej doktorantka dokonuje doboru składu chemicznego roztworu do utleniania anodowego, aby zapewnić jednorodną, uporządkowaną i porowatą morfologię tlenku. Podstawą wyboru elektrolitu jest ilościowa analiza mikrostruktury wytworzonych warstw, a konkretnie wartość współczynnika zmienności rozkładu średnic nanorurek tlenkowych. W zasadniczej części badań doktorantka prowadzi eksperymenty anodowania przy różnych wartościach potencjału od 10 do 22,5 V

oraz analizuje wpływ potencjału na morfologię tworzącej się warstwy w pierwszym i drugim etapie anodowania.

Charakterystyka wytworzonych warstw obejmuje obserwacje SEM wraz z ilościową analizą obrazu, dyfrakcją promieniowania rtg oraz badania XPS. Na wyróżnienie zasługuje analiza ilościowa mikrostruktury na podstawie zdjęć SEM – doktorantka wyznacza takie parametry jak średnica porów, odległość między porami, grubość warstwy tlenkowej, gęstość porów i analizuje wpływ potencjału oraz średniej wartości gęstości prądu na ich zmianę. Rentgenowska analiza fazowa posłużyła do ustalenia składu fazowego warstw bezpośrednio po wytworzeniu oraz po wyżarzaniu w temperaturze 900°C – we wszystkich przypadkach otrzymano warstwy wielofazowe i były one krystaliczne już bezpośrednio po wytworzeniu, co jest ciekawym wynikiem. Zastanawia jednak fakt, dlaczego nie pokazano w pracy obrazów SEM warstw po wyżarzaniu. Stąd pojawia się pytanie, czy wyżarzanie zmienia w jakiś sposób morfologię wytworzonych warstw?

Mam trochę uwag do analizy XPS. Rozumiem, że analizę wykonywano z powierzchni próbek pokrytych tlenkiem. Wiadomo, że technika XPS jest techniką stricte powierzchniową, a sygnał pochodzi z głębokości kilku odległości atomowych. Wstępne rozważania dotyczące zaadsorbowanego węgla możnaby pominąć, gdyby analizowaną powierzchnię lekko podtrawić w urządzeniu przed wykonaniem pomiarów. Być może także zniknąłby sygnał od siarki. Na stronie 76 doktorantka pisze, że 'stwierdzono obecność sygnałów pochodzących od materiału podłożowego...'. Nie bardzo rozumiem, jak to możliwe, biorąc pod uwagę rozdzielczość wgłębną metody. Interesującym byłoby także przeprowadzenie badań profilowych w celu ustalenia, czy skład chemiczny jest stały czy różny na grubości warstwy tlenkowej, zwłaszcza że trudno dopatrzeć się jakiś zależności stężenia pierwiastków w funkcji potencjału anodowego. Metoda XPS (widma wysokorozdzielcze) pozwala także na analizę stanu chemicznego pierwiastków (wiązania, wartościowości), a więc analizę, w jakich związkach one występują, a na tej podstawie możnaby wyciągać wnioski odnośnie do budowy fazowej, a nie tylko stężenia pierwiastków.

Charakterystyka właściwości ogranicza się do wyznaczenia wartości przerwy energetycznej metodą spektroskopii UV-VIS. Autorka analizuje tutaj wpływ potencjału na wartość przerwy energetycznej, choć prawdopodobnie to nie potencjał, a skład chemiczny i fazowy warstwy wpływa na tę wielkość, a może także morfologia, i nanorozmiary porów. Doktorantka o tym wspomina, ale nie analizuje w szczegółach. Dodatkowo ciekawi mnie (i generalnie chyba każdego czytelnika), czy otrzymane warstwy mają wystarczającą trwałość (trwałość zapisano w celu pracy) w kontekście zastosowania do fotokatalitycznego rozkładu wody. Czy wykonywano takie eksperymenty? Jakie inne badania powinny być wykonane, aby w pełni udowodnić ich przydatność do proponowanego zastosowania?

Doktorantka, omawiając wyniki swoich badań, porównuje je z dostępnymi danymi literaturowymi. Szczególnie ciekawe są porównania w formie wykresów do warstw tlenkowych tworzących się fazy FeAl i na czystym Al. Wykazuje się przy tym bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, to na pewno bardzo mocna strona pracy i doktorantki. Pracę kończy krótkie podsumowanie i 5 wniosków szczegółowych. Należy podkreślić, że 4 pierwsze wnioski są uprawnione i mają pełne potwierdzenie w wynikach badań eksperymentalnych, natomiast wniosek 5 jest trochę nadmiarowy, bo badań wpływu stężenia żelaza w podłożu na skład fazowy i właściwości nie wykonywano.

Za najważniejsze osiągnięcia pracy uważam:

1. Opracowanie warunków i wytworzenie nanoporowatych warstw tlenkowych na podłożu z fazy międzymetalicznej FeAl<sub>3</sub>.
2. Wykazanie zależności pomiędzy potencjałem anodowania a średnicą porów i odległością pomiędzy nimi.
3. Uzyskanie warstwy tlenkowej o zmiennej przerwie energetycznej zależnej od potencjału anodowania.

Tym samym można stwierdzić, że tezy pracy zostały udowodnione.

### **Uwagi redakcyjne**

Recenzowana rozprawa ma układ typowy dla rozpraw doktorskich i obejmuje stan zagadnienia, cel i tezę pracy, materiał i metodykę badań, wyniki badań wraz z dyskusją oraz wnioski. Z uwag formalnych: (1) odnotowałam jednak brak streszczenia – nie ma go ani w języku polskim ani w angielskim; (2) o niektórych rysunkach trudno szukać wzmianki w tekście (tak się stało np. z Rys. 1).

Praca jest napisana generalnie poprawnym językiem i czyta się ją przyjemnie. Chciałam zwrócić uwagę na użycie słowa powłoka w kontekście wytwarzanych warstw. Wydaje mi się, że warstwa tlenkowa nie narasta na materiale podłoża, a wrasta w głąb (taki mechanizm pokazano także na Rys. 3). Nie można więc jej nazwać powłoką.

Praca jest dopracowana pod względem edycyjnym (formatowanie jest spójne, a całość przejrzysta i czytelna), na pochwałę zasługuje materiał ilustracyjny w postaci zdjęć mikroskopowych, które są bardzo dobrej jakości, a wykresy są czytelne. Jednak przy redagowaniu pracy wkradł się chyba pewien pośpiech, bowiem w tekście występują liczne literówki i błędy interpunkcyjne, których nie będę tutaj przytaczać. Występuje także pewna niekonsekwencja w opisach na przykład osi na rysunkach 44 i 45, gdzie na jednym mamy grubość tlenku, a na drugim grubość powłoki tlenkowej, a de facto chodzi o to samo.

## **Opinia końcowa**

W opinii końcowej chciałabym stwierdzić, że pomimo swoich uwag uważam recenzowaną pracę za wartościową pod względem naukowym, podejmującą współczesne problemy nurtujące różne grupy badawcze. Doktorantka przedstawiła problem badawczy, a sposób jego rozwiązania stanowi oryginalne rozwiązanie. Wykazała się ponadto dobrą znajomością tematyki rozprawy, umiejętnością planowania i prowadzenia badań oraz interpretacji wyników. Opanowała także kilka metod badawczych materiałów. Z pełnym przekonaniem mogę więc stwierdzić, że rozprawa doktorska pt. „Nanoporowate tlenki aluminiowo-żelazowe otrzymywane metodą anodyzacji stopu  $\text{FeAl}_3$ ” spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim, a mgr inż. Pauliny Chilimoniuk zasługuje na stopień doktora nauk technicznych. Wnoszę więc o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Warszawa, 3 grudnia 2019