

Prof. dr hab. Grzegorz Sulka
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Zespół Elektrochemii
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
Tel: 12 686 25 15
e-mail: sulka@chemia.uj.edu.pl



**Uniwersytet Jagielloński
w Krakowie**

OCENA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Chilimoniuk zatytułowanej „Nanoporowate tlenki aluminiowo-żelazowe otrzymywane metodą anodizacji stopu $FeAl_3$ ”

Zakres tematyczny pracy

W ostatnich latach stopy na osnowie fazy międzymetalicznych z układu Fe-Al cieszą się zainteresowaniem w świecie nauki i przemyśle dzięki doskonałym właściwościom fizycznym, chemicznym i mechanicznym takim jak: stosunkowo niska gęstość, dobra odporność na utlenianie i korozję, wysoka wytrzymałość zarówno w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej. Dzięki temu stanowią wyjątkowo atrakcyjny i lekki materiał konstrukcyjny do potencjalnych zastosowań między innymi w środowiskach korozyjnych (np. w obecności wody morskiej) oraz w wysokich temperaturach jako np.: rurowe wymienniki ciepła, łopatki turbin, zawory o złożonym kształcie w silnikach czy też substraty do konwerterów katalitycznych. W przypadku faz międzymetalicznych bogatych w zawartość glinu jak np. $FeAl_3$ ich ograniczona plastyczności w temperaturach pokojowych i spora kruchość limituje w znacznym stopniu te zastosowania.

Próba nakreślenia nowych możliwych zastosowań fazy międzymetalicznej $FeAl_3$, w obszarach dotąd nieeksplorowanych przez naukowców, w których pewne mankamenty jej właściwości mechanicznych nie będą aż tak istotne, jest niewątpliwie pracą doktorską Pani mgr inż. Pauliny Chilimoniuk. Zaprezentowane w rozprawie doktorskiej rozwinięcie powierzchni właściwej materiału, poprzez zmianę jego porowatości w drodze elektrochemicznego utleniania a później wytworzenie materiału potencjalnie aktywnego w procesach fotoelektrochemicznych uważam za nowatorskie podejście. Ponadto, w świetle rozwijających się współcześnie badań nad zastosowaniem półprzewodników w procesach rozkładu wody na drodze elektrolizy oraz metodami wytwarzania nowoczesnych materiałów nanostrukturalnych posiadającymi jednocześnie właściwości półprzewodnika, podjęcie tematyki rozprawy doktorskiej jest jak najbardziej uzasadnione,

a przygotowana przez Panią mgr inż. Paulinę Chilimoniuk praca jest ciekawą propozycją sytuującą się w najnowszych nurtach badawczych inżynierii materiałowej i elektrochemii.

Głównym celem badawczym niniejszej pracy doktorskiej była analiza możliwości wytworzenia nanoporowatych warstw tlenkowych w drodze anodowego utleniania stopu na osnowie uporządkowanej fazy międzymetalicznej FeAl_3 . Jednym z istotniejszych celów było określenie wpływu parametrów procesu utleniania elektrochemicznego na parametry morfologiczne wytworzonych warstw tlenkowych takie jak: średnica porów, odległość między porami, gęstość porów na powierzchni oraz grubość warstwy anodowej. Niemniej ważnym celem prac badawczych prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej była analiza porównawcza składu fazowego i optyczna próbek anodowanych i tych poddanych wygrzewaniu w kontekście ich przyszłego potencjalnego zastosowania jako materiału fotoaktywnego w procesach elektrochemicznego rozkładu wody.

Analiza formalna i merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Chilimoniuk ma układ klasyczny, zaczyna się od krótkiej części teoretycznej, po której następuje część doświadczalna, a kończy się posumowaniem oraz spisami cytowanej literatury, rysunków i tabel. W części literaturowej doktorantka starała się przybliżyć aspekty związane z wytwarzaniem nanoporowatych powłok anodowych na metalach w procesie kontrolowanej anodyzacji stosując klasyczny przykład anodyzacji glinu. W tym celu omówiono etapy tworzenia się nanoporowatej anodowej powłoki oraz techniki realizacji procesu, w tym wielostopniową anodyzację wykorzystującą proces samoorganizacji porów oraz metody bezpośredniego lub pośredniego (z zastosowaniem tzw. stempli) pretęturowania powierzchni glinu przed anodyzacją jednostopniową. W kolejnych rozdziałach pracy przedstawione są doniesienia literaturowe na temat anodyzacji rozmaitych stopów glinu (np. Ti-Al, Al-Zr, Ni-Al i innych) ze szczególnym uwzględnieniem stopów Fe-Al oraz szczegółowa charakterystyka właściwości fazy międzymetalicznej FeAl_3 . Część literaturowa została przygotowana harmonijnie, a Autorka rozprawy omówiła poznany stan wiedzy w obszarach badań istotnych w kontekście realizowanego planu badań. Warto podkreślić, że przegląd literaturowy odnoszący się do możliwości anodyzacji stopu na osnowie fazy międzymetalicznej Fe-Al dokonany przez Doktorantkę, pozwolił jej wyselekcjonować odpowiednio warunki prowadzenia swoich badań. Zwieńczeniem części literaturowej było przedstawienie podstawowych tez pracy doktorskiej.

W części pracy obejmującej opis metodyki pomiarowej opisano krótko sposób przygotowania zarówno materiału wykorzystywanego do badań jak i podstawowych roztworów. Następne rozdziały poświęcono procedurom stosowanym w trakcie elektropolerowania próbek przed anodyzacją, dwustopniowej anodyzacji i charakterystyce stosowanych metod pomiarowych w tym metodom mikroskopowym, spektroskopowym i rentgenowskim.

Część doświadczalna pracy poświęcona omówieniu wyników uzyskanych w trakcie badań składa się z trzech rozdziałów, a jej struktura odzwierciedla poszczególne etapy prac badawczych. W każdym z tych etapów Doktorantka prowadziła badania, które wykorzystywane były w dalszej sekwencji pracy. Pierwsza część badań koncentrowała się na charakterystyce materiału wykorzystywanego później do anodyzacji w szczególności określeniu mikrostruktury i składu

chemicznego stopu oraz składu fazowego. W części doświadczalnej poświęconej wstępnym badaniom nad anodyzacją stopu FeAl_3 przedstawiono wyniki badań nad wyborem elektrolitu oraz scharakteryzowano morfologię wytworzonych porowatych warstw tlenkowych. Badana te pozwoliły Doktorantce wybrać optymalny elektrolit do elektrochemicznego utleniania stopu przy napięciu 20 V w 20% roztworze kwasu siarkowego(VI). W kolejnym rozdziale przeprowadzono analizę wpływu przykładanego napięcia (w przedziale 10 – 22,5 V) na morfologię warstw tlenkowych uzyskiwanych w procesie jedno lub dwustopniowej anodyzacji. W tym celu oszacowano średnie wartości średnicy porów, odległości między porami i gęstość porów uzyskiwane po każdym etapie anodowania oraz porównano z dostępnymi w literaturze danymi odnoszącym się do stopu na osnowie fazy międzymetalicznego FeAl oraz czystego glinu. Te porównania są szczególnie wartościowe z punktu widzenia praktyki laboratoryjnej, biorąc pod uwagę fakt konieczności opracowywania własnych procedur anodyzacyjnych w każdym laboratorium oraz niewielką ilość danych na temat anodyzacji stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al. Z przekroi poprzecznych próbek anodowanych w procesie dwustopniowym określono grubość warstwy tlenku oraz szybkość jego narastania przy różnych napięciach anodyzacji. W dalszych częściach analizowano skład fazowy warstw anodowych uzyskanych przy różnych napięciach zarówno próbek uzyskanych bezpośrednio po anodyzacji jaki i tych poddanych wygrzewaniu w temperaturze 900 °C w atmosferze gazu obojętnego. Stwierdzono, że dominującymi fazami są odmiany alotropowe Al_2O_3 , spinel FeAl_2O_4 oraz hematyt Fe_2O_3 . Bardzo ciekawą informację dostarczyły badania XRD próbek niewygrzewanych. Obserwowano fazy krystaliczne Al_2O_3 w przeciwieństwie do anodyzacji czystego glinu i stopu FeAl , gdzie uzyskiwany tlenek jest amorficzny. Nie zaobserwowano także istotnych zmian w składzie fazowym próbek po wygrzewaniu. Wyniki te potwierdzono przeprowadzając wstępne badania techniką rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Zauważono jednocześnie, że najwyższą zawartość Fe (%at.) oraz stosunku Fe/Al uzyskano dla próbek anodowanych przy 15 V niezależnie dla próbek bezpośrednio po anodyzacji czy też poddanych później procesowi obróbki termicznej. Część doświadczalną pracy zamyka rozdział poświęcony oszacowaniu przerw wzbronionych badanych materiałów z widm odbiciowych zarejestrowanych w zakresie UV-Vis. Uzyskane wartości przerwy wzbronionej dla próbek niepoddawanych i poddawanych wygrzewaniu zmniejszały się nieznacznie ze wzrostem napięcia przykładanego w trakcie anodyzacji i wahały się w granicy od 2,6 do 2,1 eV.

Podsumowując uważam, że Doktorantka zaprezentował dobrze uzyskane wyniki, uzupełniając je analizą i dyskusją w oparciu o dostępną literaturę przedmiotu, a przedstawione w pracy wnioski są poparte materiałem doświadczalnym.

Uwagi dyskusyjne

Jeśli chodzi o stronę edytorską, to stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Pauliny Chilimoniuk napisana jest zwięźle, choć oczywiście jak w każdym tego typu opracowaniu, także i tu pojawiają się usterki językowe, edytorskie i pewne niefortunne sformułowania wśród których wymienię kilka:

- w spisie skrótów i oznaczeń na str. 5 oraz czasami także w tekście pracy Autorka błędnie rozwija niektóre skróty pochodzące z języka angielskiego, np.: FIB (z ang. Focused Ion

Beam) to raczej „skupiona wiązka jonów” aniżeli „*skaningowy mikroskop jonowy*”, SPM (z ang. Scanning Probe Microscop) to „mikroskop z sondą skanującą” a nie „*mikroskop sondy skanującej*”, PEO (z ang. Plasma Electrolytic Oxidation) to „plazmowe utlenianie elektrochemiczne” a nie „*anodyzacja plazmowa*”;

- dość powszechnie stosowane jest sformułowanie „*anodyzacja elektrochemiczna*” (str. 6 i dalsze). Moim zdaniem nie jest to najszcześniejsze sformułowanie bo w samym słowie „anodyzacja” zawarty jest kontekst procesu elektrochemicznego. Zalecałbym stosowanie „anodyzacja” albo „utlenianie elektrochemiczne”. W pracy przewijają się dość często także inne sformułowania typu „*materiał podłożowy*” (np. str. 8 i dalsze), które zastąpiłbym raczej „podłożem” albo „substratem”, „*mechaniczna modyfikacja (znakowanie)*” (str. 12), które zastąpić można „mechanicznym odciskaniem” oraz kalki z języka angielskiego jak np. z „*warstwa barierowa*” (str. 8 i dalsze) zamiast „warstwa zaporowa”, „*trawiant*” (str. 36) zamiast wytrawiacz;
- przy opisie zależności średnicy porów od napięcia anodyzacji na str. 56 Autorka odwołuje się do rys. 39. Jednakże na rys. 39 takiej zależności nie ma i prawdopodobnie chodzi tutaj o rys. 40;
- podpis rys. 17 na str. 24 jest niepełny. Określenie „równowaga” może dotyczyć rozmaitych problemów i procesów, więc warto doprecyzować, że dotyczy to równowagi fazowej;
- jako producenta pieca laboratoryjnego podano firmę Nobotherm (str. 29 i 64) zamiast prawdopodobnie Nabertherm;
- na rys. 64 (str. 79) zaprezentowano widmo odbiciowe badanych materiałów, natomiast podpis pod rysunkiem sugeruje raczej widmo absorpcyjne.

Oczywiście nie zamierzam tutaj wymieniać szczegółowo wszystkich tych drobnych błędów, bo nie wpływają one na ostateczny odbiór pracy i jej ocenę. Niemniej jednak w kwestii dotyczącej uwag merytorycznych chciałbym poruszyć kilka spraw, na które oczekiwałbym ustosunkowania się Doktorantki:

1. Na str. 7 zauważyłem opis: „*Mianowicie w pierwszym podejściu jon M^{n+} może przejść z podłoża do elektrolitu. Innymi słowy metal umieszczony w elektrolicie będzie ulegał ciągłej korozji.*” To uogólnione stwierdzenie nie jest w każdym przypadku prawdziwe bowiem procesy korozji mogą skutkować wytworzeniem warstwy na powierzchni metalu, która nie jest rozpuszczalna w środowisku korozyjnym. Raczej powinno się tutaj użyć określenia „roztwarzanie” zamiast „korozji”.
2. W tekście pracy na str. 24 znalazłem błędnie zapisane równania chemiczne (równanie 1.2, 1.4 i 1.5) oraz źle zbilansowane (równanie 1.4).
3. Podana na str. 29 procedura przygotowania 20% roztworu kwasu siarkowego(VI) sugeruje użycie 54,5 ml H_2SO_4 (96%) na 500 ml roztworu co oznacza, że stosowano roztwór o stężeniu 10,5%. Prosiłbym o informację o stężeniu roztworu kwasu siarkowego(VI) używanego do anodyzacji.
4. Na str. 43 Doktorantka podczas omawiania krzywych zarejestrowanych na rys. 28

sugeruje, że w przypadku anodyzacji stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl_3 nie jest obserwowany III etap w przeciwieństwie do anodyzacji glinu (patrz. rys. 3 str. 10). Moim zdaniem, z uwagi na bardzo szybki proces narastania warstwy tlenkowej nie zarejestrowano raczej etapu I i II, a III i IV jest reprezentowany krzywą przedstawioną na rys. 28.

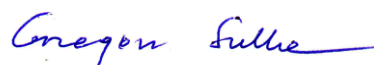
5. Wybór elektrolitu do badań przedstawiony w rozdziale 8.2 wymaga komentarza i dyskusji. W przypadku anodyzacji glinu stosowany typ kwasu jest ściśle powiązany z oknem napięć w jakim można go stosować aby uzyskać jak najlepiej uporządkowane struktury nanoporów. Dla kwasu siarkowego(VI) ten zakres potencjałów waha się w granicy 15 – 25 V, przy czym optymalne napięcie to 25 V. Dlaczego nie zastosowano tego napięcia podczas anodyzacji stopu FeAl_3 , w którym zawartość glinu jest duża? Drugą wątpliwość rodzi się rozpatrując anodyzację przeprowadzoną w roztworach kwasu szczawiowego i fosforowego(V). Dlaczego w przypadku tych kwasów zamiast 20 V nie wybrano napięć optymalnych dla tychże kwasów, czyli odpowiednio 40 V i 195 V? Właściwie bez przeprowadzenia eksperymentów, bazując na danych dla anodyzacji glinu można oczekiwać, że przy zastosowanym napięciu 20 V w roztworze kwasu szczawiowego lub fosforowego(V) otrzyma się mało uporządkowane struktury porów.
6. Omawiając wyniki zawarte w tabeli 6 na str. 50 pojawia się stwierdzenie, że wraz ze wzrostem przykładanego napięcia anodyzacji maleje gęstość porów, co w samej naturze nie jest zaskakujące. Zaskakujący jest natomiast sposób w jaki Doktorantka tłumaczy ten efekt. Zmniejszająca się gęstość porów może być zdaniem Doktorantki wynikiem lokalnego wzrostu temperatury podczas anodowania, który wpływa na przyspieszenie roztwarzania chemicznego tlenku. Moim zdaniem efekt ten jest ściśle powiązany z rozkładem natężenie pola elektrycznego na dnie porów – to tłumaczy także np. powstawanie rozgałęzień w porach (zwiększenie gęstości porów) przy zmniejszeniu napięcia w trakcie anodyzacji glinu.
7. Na str. 55 przy opisie korelacji szybkiej transformaty Fouriera (rys. 39b) z uporządkowaniem nanoporów Doktorantka stwierdza, że „... obraz transformaty Fouriera... w formie dość intensywnego okręgu świadczy o wysokim stopniu uporządkowania uzyskanych nanoporów”. Nie mogę w pełni zgodzić się z tym stwierdzeniem. Jeśli mielibyśmy do czynienia z uporządkowaną strukturą z heksagonalnym układem nanoporów to w obrazie transformaty Fouriera obserwowano by jedynie sześć kropek w narożach sześciokąta foremnego.
8. Analizując widma XPS wysokiej rozdzielczości (rys. 61 str. 76) dla glinu Doktorantka wprawdzie dokonała dekonwolucji pików na składowe A – D, ale nie przypisała im wiązań. Moim zdaniem praca zyskałaby także na wartości gdyby pokuszono się o analizę widm szczegółowych dla żelaza i tlenu, których w pracy nie zaprezentowano.
9. W jaki sposób można tłumaczyć obserwowany spadek zawartości żelaza w próbkach poddanych wygrzewaniu w porównaniu do tych niewygrzewanych? Taką tendencję obserwowano dla każdego ze stosowanych napięć anodyzacji (Tabele 11 i 12 str. 77).

10. Z przedstawionego wykresu Tauca (str. 79) można się domyślać, że w obu typach materiałów (niewygrzewanych i wygrzewanych) obserwuje się przerwę energetyczną prosta a nie skośną. Czy weryfikowano wykresy Tauca dla przerwy skośnej? Jaki typ przerwy wzbronionej w spinelu FeAl_2O_4 sugerują doniesienia literaturowe?
11. Na rys. 66 (str. 80) oraz w tabeli 13 (str. 81) można zaobserwować spadek przerwy wzbronionej wraz ze wzrastającym napięciem anodyzacji. Czym Doktorantka wytłumaczy obserwowany efekt?

Wnioski końcowe

Praca doktorska Pani mgr inż. Pauliny Chilimoniuk dotyczy aktualnego i ważnego zagadnienia z obszaru syntezy nanostrukturalnych materiałów na drodze elektrochemicznego utleniania stopów. Materiały te mogą mieć potencjalne znaczenie w procesach elektrochemicznego rozkładu wody i generowania tzw. „czystej energii”. Doktorantka przedstawiła zwięźle uzyskane wyniki i przedyskutowała je w świetle dostępnych doniesień literaturowych. Przedstawione przeze mnie uwagi krytyczne nie wpływają na pozytywny odbiór pracy Pani mgr inż. Pauliny Chilimoniuk. Część z postawionych przeze mnie pytań i komentarzy można potraktować jako sugestie i zachętę do podjęcia dalszych pogłębionych badań.

Uważam, że spełnione są wymagania wynikające z *Ustawy o stopniach i tytule naukowym* z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ustaw z dnia 16 kwietnia 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Pauliny Chilimoniuk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Kraków, 12 listopad 2019 roku

Grzegorz Sulka