

Szczecin 29.10.2021

Prof. dr hab. inż. Urszula NARKIEWICZ

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

## **OCENA**

Rozprawy doktorskiej **mgr Eweliny BORKOWSKIEJ**

**pt. "Fluoroalkilosilany jako modyfikatory powłok diamentopodobnych"**

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Michała Cichomskiego, prof. UŁ

Recenzja wykonana dla Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego

(pismo z dn. 22.09.2021 )

### **Wybór tematyki pracy**

Zjawisko tarcia w nanoskali jest niezmiernie interesujące pod względem badawczym i ma bardzo istotne znaczenie technologiczne. Jednym ze sposobów na zmniejszenie tarcia jest stosowanie różnego rodzaju powłok, w tym węglowych, spośród których znakomitymi właściwościami fizykochemicznymi charakteryzują się powłoki diamentopodobne. Celem pracy jest dalsza poprawa właściwości takich powłok poprzez zastosowanie modyfikatorów w postaci związków fluoroalkilosilanowych. Otrzymuje się w ten sposób powłoki Si-DLC, o wielu możliwych zastosowaniach, tak przemysłowych, jak i w medycynie. Rozprawa doktorska mieści się zatem bardzo dobrze w obszarze najnowszych trendów w chemii nanomateriałów.

Praca została wykonana pod kierunkiem Pana dr hab. Michała Cichomskiego, prof. UŁ, znakomitego specjalisty w zakresie morfologii i tribologii nanomateriałów.

### **Cel i zakres rozprawy**

Autorka postawiła tezę, że poprzez zastosowanie związków fluoroalkilosilanowych jako modyfikatorów dla powłok diamentopodobnych uzyska znaczącą poprawę właściwości tribologicznych tych ostatnich. W tym celu otrzymała powłoki o różnej zawartości krzemu (do 32% at.), stosując różne metody wprowadzania modyfikatora oraz modyfikatory o różnej długości łańcucha węglowego. Zbadano właściwości fizykochemiczne otrzymanych powłok, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości tribologicznych.

### **Strona edytorska i merytoryczna rozprawy**

Rozprawa liczy 143 strony i odwołuje się do 166 pozycji literaturowych, z których większość pochodzi z ostatnich lat, co również świadczy o aktualności podejmowanej w pracy tematyki badawczej.

Autorka zamieszcza na początku rozprawy wykaz używanych w niej skrótów, co stanowi dobry zwyczaj i nie wymaga ponownego wyjaśnienia znaczenia skrótów w tekście.

Edycja pracy jest staranna, chociaż zdarzają się nieścisłości i niezręczności językowe. I tak na przykład tytuł podrozdziału 6.2.5 sformułowano jako „Trwałość wytworzonych struktur na czynniki środowiskowe” zamiast „Odporność ... na czynniki...” albo „Wpływ czynników środowiskowych na trwałość ...”.

Opisując sposób wytwarzania powłok DLC domieszkowanych krzemem Doktorantka stosowała metan i tetrametylosilan, nazywając konsekwentnie tylko ten drugi prekursorem, podczas gdy prekursorami były oba związki –  $\text{CH}_4$  i TMS.

W nagłówku Tabeli 6 zamiast „Stosunek przepływu mieszaniny TMS/ $\text{CH}_4$ ” powinno być po prostu „Stosunek przepływu TMS/ $\text{CH}_4$ ”.

Zamiast „krótsze związki” i „dłuższe związki” (str. 94, 95), trzeba pisać o związkach o krótszych czy dłuższych łańcuchach węglowych.

W opisie metody XPS nieprecyzyjne jest zdanie "Promieniowanie rentgenowskie znajduje się pomiędzy promieniowaniem UV i promieniowaniem gamma ( $\gamma$ )."

Co oznacza liczba porządkowa w Tabeli 7, gdzie przedstawiono pomiary grubości powłok metodą SEM? Kolejne przekroje? Jeżeli tak, to dla jakiej próbki zostały wykonane? W tekście nie ma żadnego odniesienia do tej tabeli. Na rysunku 28 przedstawiono porównanie grubości powłok zmierzonej przy użyciu elipsometrii i XRR, dlaczego nie umieszczono tu również informacji z mikroskopii skaningowej? Jak przedstawia się porównanie pomiarów grubości powłok wykonanych tymi trzema metodami?

W streszczeniu pracy doktorantka pisze, że wytworzono powłoki o różnej zawartości krzemu (0-32% Si), nie precyzując, czy chodzi o stężenie procentowe, czy może molowe/atomowe. Ta sama uwaga dotyczy również dalszej części rozprawy, tak w przypadku opisu doniesień literaturowych, jak badań własnych. Oznaczenie „% at.” pojawia się tylko w opisie osi wykresów.

Po uzasadnieniu wyboru tematyki pracy Doktorantka opisuje aktualny stan wiedzy w zakresie powłok diamentopodobnych – ich budowy, klasyfikacji, metod otrzymywania oraz zastosowań, ze szczególnym uwzględnieniem tribologicznych. Ostatni fragment tej części rozprawy jest poświęcony wpływowi modyfikatorów na strukturę i właściwości powłok

diamentopodobnych. Istotny dla rozprawy wniosek wypływający z tej części przeglądu literatury to przewaga krzemu nad innymi modyfikatorami, umożliwiającą najszerszy zakres poprawy właściwości użytkowych powłok węglowych do różnych zastosowań. Kolejny rozdział części literaturowej rozprawy dotyczy bardzo istotnego dla wybranej tematyki pracy procesu samoorganizacji.

W trakcie realizacji rozprawy Doktorantka stosowała techniki eksperymentalne adekwatne do zaplanowanych zadań badawczych, takie jak spektroskopia Ramana, spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), mikroskopia sił atomowych (AFM) i skaningowa, spektroskopia w podczerwieni (FTIR), elipsometria spektroskopowa, niskokątowa analiza promieniowania rentgenowskiego (XRR, zwana raczej refleksometrią rentgenowską – X-Ray Reflectometry) oraz najważniejsze w tej pracy testy tribologiczne. Badano ponadto zwilżalność powierzchni otrzymywanych powłok oraz właściwości reologiczne roztworów stosowanych w pracy oraz ich napięcie powierzchniowe.

Autorka potrafiła dokonać starannej selekcji otrzymanych wyników eksperymentalnych, dzięki czemu rozprawa nie jest zanadto rozbudowana. Czasem jednak ta oszczędność jest zbyt daleko posunięta, jak w przypadku metody XPS, której opisowi poświęcono sporo miejsca w pracy, a przy opisie wyników skwitowano ją tylko jednym zdaniem – „Stężenia krzemu wyznaczono za pomocą spektroskopii fotoelektronów XPS.” oraz przedstawiono wyniki na rysunku 26. Tymczasem, skoro już przeprowadzono pomiary przy użyciu tej metody, można było w pracy pokazać widma XPS oraz nie ograniczać się do wyników analizy ilościowej, ale przeprowadzić też analizę jakościową, która dostarczyłaby interesujących informacji na temat chemii powierzchni i wiązań pomiędzy krzemem, tlenem i węglem. Ponadto, głębokość analizy XPS jest rzędu kilku nanometrów, a Autorka pisze, że przy pomocy tej metody oznaczała chemiczny skład ilościowy warstw o grubości do 200 nm, co stanowi duże uproszczenie, tym bardziej, że skład tej naskórkowej warstwy powierzchniowej prawdopodobnie różni się znacznie od objętości warstwy.

Doktorantka stosowała w pracy dwa sposoby nanoszenia modyfikujących związków fluoroalkilosilanowych na powłoki DLC – z fazy ciekłej oraz z gazowej. Dokonała przy tym doboru optymalnych warunków modyfikacji, takich, jak czas prowadzenia procesu, ciśnienie, potencjał autopolaryzacji, stosowany rozpuszczalnik i jego stężenie. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wytworzenie kilkunanometrowych warstw fluorosilanowych na powłokach Si-DLC powoduje obniżenie wartości współczynnika tarcia, przy czym najniższe wartości uzyskano dla układu 32% at. Si-DLC/FDTS HVPD, czyli dla próbki o największej zawartości krzemu modyfikowanej fluorosilanem o większej długości łańcucha naniesionym z fazy gazowej pod obniżonym ciśnieniem.

**Ocena końcowa**

Pani mgr Ewelina Borkowska w pełni zrealizowała zamierzony cel badawczy, opracowując technologię otrzymywania powłok diamentopodobnych modyfikowanych związkami fluoroalkilosilanowymi o znacznie lepszych właściwościach tribologicznych od wyjściowych powłok. Autorka w spójny i logiczny sposób opisała zaplanowane i zrealizowane eksperymenty, wyciągając z nich prawidłowe wnioski. Za najbardziej interesującą i wartościową część rozprawy uważam tę poświęconą badaniom tribologicznym, a za największe osiągnięcie rozprawy uważam jej nowatorski charakter oraz wysoki potencjał tak naukowy, jak i aplikacyjny.

Warto również zauważyć, że Pani Ewelina Borkowska jest współautorką 7 artykułów z IF i 31 wystąpień konferencyjnych.

Podsumowując, ponieważ przedłożona do recenzji praca doktorska w przewodzie doktorskim Pani mgr Eweliny Borkowskiej w dziedzinie nauki chemiczne, dyscyplinie chemia, spełnia w mojej opinii wymogi określone w art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz.882 i 1311), wnioskuję zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Urszula Narkiewicz

