



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Kraków, 19.09.2023 r.

Dr hab. inż. Piotr Batys
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk
e-mail: piotr.batys@ikifp.edu.pl
tel: 12 6395 126

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Michała Chodkowskiego

pt. **“Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych powłok i powierzchni hydrofobowych oraz funkcjonalnych z uwzględnieniem zastosowania techniki modyfikacji plazmą”**

Promotor: dr hab. Konrad Terpiłowski, prof. UMCS

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr Michała Chodkowskiego pt. “Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych powłok i powierzchni hydrofobowych oraz funkcjonalnych z uwzględnieniem zastosowania techniki modyfikacji plazmą” została przygotowana pod kierunkiem promotora dr hab. Konrada Terpiłowskiego, prof. UMCS w Katedrze Zjawisk Międzyfazowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Rozprawa jest przygotowana w zakresie dyscypliny naukowej chemia należącej do dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych. Oceniana praca, sporządzona została w klasycznej formie opracowania naukowego o łącznej objętości 135 stron. Składa się z 6 rozdziałów, w tym spisu literatury obejmującego 162 pozycje oraz spisu dorobku i aktywności naukowej Doktoranta, poprzedzonych streszczeniami w języku polskim i angielskim. Praca zaopatrzona jest również w przydatny wykaz stosowanych skrótów, symboli i jednostek.

Praca poświęcona jest otrzymywaniu powłok i powierzchni funkcjonalnych oraz badaniu wpływu aktywacji podłoża plazmą w celu poprawienia ich właściwości hydrofobowych. Tematyka niniejszej pracy doktorskiej dobrze wpisuje się w trend badań naukowych, mających na celu modyfikacje powierzchniowe materiałów, pozwalające nadać im pożądane właściwości użytkowe. Badania opisane w pracy doktorskiej dotyczą w szczególności powierzchni szklanych, tj. powierzchni o ogromnym znaczeniu praktycznym. W czystej postaci szkło posiada właściwości hydrofilowe, jednak jego modyfikacje w celu nadawania jego powierzchni właściwości hydrofobowych są wysoce pożądane ze względów użytkowych. Uważam zatem, że zagadnienia badawcze podjęte przez Doktoranta, mające charakter badań podstawowych, są nie tylko interesujące naukowo, lecz bardzo aktualne i ważne ze względu na możliwość ich wykorzystania w praktyce. Z tego względu, wybór tematyki pracy doktorskiej uważam za w pełni uzasadniony.

Niniejsza rozprawa podzielona jest na dwie główne części, literaturową i eksperymentalną. Rozpoczyna się krótkim wstępem, w którym jasno przedstawiono motywację oraz cel badań.



Część literaturowa liczy jedynie 14 stron i podzielona jest na 5 podrozdziałów, w których Autor przedstawia podstawowe informacje dotyczące zwilżalności powierzchni ciał stałych, swobodnej energii powierzchniowej, hydrofobizacji i funkcjonalizacji powierzchni, wytwarzania powłok polisiloksanowych oraz technologii plazmowej do modyfikacji powierzchni. W moim odczuciu, ta część pracy powinna być obszerniejsza i w lepszy sposób wprowadzić czytelnika w tematykę przedstawionych badań. Podrozdziały 2.3, 2.4, oraz 2.5, napisane zostały w sposób ogólnikowy i niewyczerpujący. Wydaje mi się również, że ostatni paragraf w rozdziale 2.1 powinien znajdować się raczej na początku podrozdziału 2.3. W części literaturowej zabrakło m.in. opisu pozostałych metod zastosowanych w rozprawie a także parametrów chropowatości, stosowanych w kolejnych rozdziałach do charakterystyki powierzchni. Większość z zastosowanych parametrów nie jest powszechnie używanych; podanie wzorów na ich obliczanie wraz z krótkim komentarzem znacznie ułatwiło by zrozumienie i interpretację uzyskanych wyników.

Część eksperymentalna rozpoczyna się od strony 32 przejrzystym wykazem materiałów i odczynników używanych w rozprawie. W kolejnym podrozdziale przedstawione są metody i techniki badawcze, wraz ze szczegółowym opisem użytego sprzętu oraz warunków, w których zostały przeprowadzone, co umożliwia odtwarzalność przeprowadzonych badań. Do zrealizowania badań zawartych w rozprawie doktorskiej, zostały użyte następujące techniki i metody badawcze: modyfikacja powierzchni plazmą niskotemperaturową, pomiary kąta zwilżania, wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej, profilometria optyczna, skaningowa mikroskopia elektronowa, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w zakresie podczerwieni z transformatą Fouriera, spektroskopia fotoakustyczna w zakresie podczerwieni z transformatą Fouriera, badania stabilności i procesu żelowania, analiza rozkładu wielkości cząstek, badania zdolności transmisyjnych spektroskopią UV/Vis, badania termogravimetryczne oraz dyfraktometria rentgenowska. Nie zostało jednak sprecyzowano, które z wymienionych badań zostały wykonane samodzielnie przez doktoranta, w szczególności, że niektóre z wymienionych technik, tak jak np. skaningowa mikroskopia elektronowa czy rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, są bardzo zaawansowane i wymagają wykwalifikowanego operatora.

Podrozdział 3.3 części eksperymentalnej zatytułowany „Hydrofobizacja powierzchni szklanych modyfikowanych plazmą niskotemperaturową przy użyciu heksametylodisilazanu” rozpoczyna się przedstawieniem wyników bardzo szczegółowych badań dotyczących zmian kąta zwilżania w funkcji czasu aktywacji plazmą powierzchni płytek szklanych, które następnie poddawane były procesowi hydrofobizacji. Zastosowana przez Doktoranta metoda modyfikacji podłoża plazmą niskotemperaturową znacząco wpływa na właściwości hydrofobowe otrzymanych filmów a obserwowane zmiany zależą od czasu aktywacji. Ponadto Doktorant był w stanie powiązać zaobserwowane zmiany ze zmianą swobodną energii powierzchniowej oraz ilością wprowadzonych grup hydroksylowych. Podrozdział ten został dopełniony dogłębną analizą topograficzną otrzymanych próbek pozwalającą wyjaśnić zależności pomiędzy strukturą warstw a ich właściwościami.

W podrozdziale 3.4, pt. „Otrzymywanie powłok polisiloksanowych na podłożach szklanych oraz efekt ich hydrofobizacji heksametylodisilazaniem”, Doktorant opisuje proces wytwarzania powłok polisiloksanowych na podłożach szklanych a następnie bada wpływ szeregu parametrów,



takich jak dodatkowe suszenie, metoda hydrofobizacji, wygrzewanie oraz prędkość wynurzania, na właściwości hydrofobowe otrzymywanych powłok. Dla wybranych warunków, Doktorantowi udaje się otrzymać powłoki charakteryzujące się kątem zwilżania około 95° , co jest znakomitym wynikiem w porównaniu do powłok niemodyfikowanych. W dalszej części tego podrozdziału, Doktorant wytłumaczył otrzymane wyniki podstawieniem grup hydroksylowych grupami metylowymi, co zostało zweryfikowane przy użyciu metody FTIR-PAS. Na koniec, Doktorant wykazał, że zastosowanie powłoki tylko w niewielkim stopniu zmieniają transmitancję próbek, w porównaniu do niemodyfikowanego podłoża szklanego, co może mieć istotny wpływ na ich potencjalne zastosowanie w praktyce.

Podrozdział 3.5, pt. „Otrzymywanie powłok polisiloksanowych domieszkowanych mikro i nanocząstkami na podłożach szklanych aktywowanych plazmą niskotemperaturową” rozpoczyna się od opisu syntezy modyfikatora (mikro i nanocząstek krzemionki) oraz procesu powlekania podłoża szklanych. W tym podrozdziale Autor skupił się na trzech rodzajach podłoża szklanego: niemodyfikowanym, modyfikowanym plazmą argonową oraz modyfikowanym plazmą powietrzną. Doktorant porównał właściwości hydrofobowe otrzymanych powłok a następnie wykonał analizę powierzchni z zastosowaniem metod profilometri, FTIR-PAS, SEM, oraz XPS. Poza wyraźną zmianą w histerezie kąta zwilżania dla próbki modyfikowanej plazmą powietrzną, Doktorant wykazał, że w takich układach modyfikacja plazmą nie wpływa na właściwości powierzchniowe w tak znaczący sposób jak w innych układach badanych w niniejszej pracy.

W kolejnym podrozdziale, 3.6 pt. „Otrzymywanie powłok polisiloksanowych domieszkowanych modyfikowanymi nanorurkami węglowymi na podłożach szklanych aktywowanych plazmą niskotemperaturową”, Doktorant bada właściwości powłok polisiloksanowych otrzymanych metodą zol-żel domieszkowanych hydrofobizowanymi nanorurkami, w funkcji sposobu aktywacji podłoża oraz prędkości wynurzania. Dodatkowo, zbadana została próbka, w której podłoże zostało pokryte metodą wylewania. Następnie przeprowadzono skrupulatną analizę właściwości powierzchniowych oraz struktury otrzymanych filmów. Doktorant zaobserwował, że największe różnice wynikają z zastosowanej metody nakładania warstwy; film otrzymany metodą wylewania posiada znacznie lepsze właściwości hydrofobowe. Różnice w kątach zwilżania pomiędzy próbkami przygotowanymi metodą zanurzeniową są niewielkie.

W ostatnim podrozdziale 3.7, pt. „Hydrofobizacja powierzchni polioksymetylenu plazmą niskotemperaturową wytworzoną z heksafluorku siarki”, w odróżnieniu od poprzednich rozdziałów, Doktorant nie używa podłoża szklanego a modyfikuje bezpośrednio powierzchnię polioksymetylenu. Autor przeprowadza optymalizację parametrów procesu modyfikacji plazmą wytworzoną z heksafluorku siarki, takich jak czas modyfikacji, natężenie przepływu gazu oraz moc generatora plazmy. Badania wykonane przez doktoranta prowadzą do wyznaczenia optymalnych parametrów procesu modyfikacji. Na uwagę zasługuje fakt, że w niektórych przypadkach udało się uzyskać powierzchnię superhydrofobową. Następnie porównano reprezentatywne próbki za pomocą analizy XPS, SEM oraz profilometrii co pozwoliło wytłumaczyć zaobserwowane właściwości superhydrofobowe i samoczyszczące. Według mnie, ten podrozdział jest najciekawszy i dostarcza cennych informacji o zastosowaniu prostej i niedrożej techniki do wytwarzania powierzchni superhydrofobowych. Ze względu na dalsze



możliwości optymalizacji, przedstawione przez Doktoranta wyniki stanowią dobry punkt wyjściowy do bardziej szczegółowych badań.

Biorąc pod uwagę zakres prac eksperymentalnych oraz przebadanych parametrów i wariantów, należy stwierdzić, że praca doktorska zawiera szereg bardzo interesujących i ważnych wyników, zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i możliwości wykorzystania ich w praktyce. Do najważniejszych, oryginalnych osiągnięć uzyskanych w pracy zaliczam:

1. Opracowanie metody modyfikacji podłoża szklanych plazmą niskotemperaturową, która znacząco poprawia właściwości hydrofobowe powierzchni.

2. Wykazanie, że stosunkowo prosta i tania metoda modyfikacji plazmą niskotemperaturową może prowadzić do otrzymywania powierzchni polioksymetyleno o trwałych właściwościach superhydrofobowych i samoczyszczących.

Doktorant, dzięki opracowaniu powtarzalnych procedur precyzyjnej kontroli stopnia hydrofobowości powierzchni ciała stałego i wnikliwej analizie wyników, udowodnił, że modyfikacja plazmą stanowi obiecującą i przyjazną dla środowiska alternatywną metodę modyfikacji właściwości powierzchniowych. Sformułowanie tych wniosków było możliwe dzięki umiejętnemu doborowi metod badawczych, który świadczy o wysokim poziomie umiejętności Doktoranta.

Podczas czytania rozprawy nasunęło mi się również kilka uwag, wątpliwości i pytań:

1. Na stronie 28, Doktorant napisał, że zakres optymalnych prędkości wynurzania to 20 – 80 mm/min, podczas gdy wartość krytyczna wynosi 50 mm/min. Dlaczego wartości prędkości powyżej wartości krytycznej, wciąż uznawane są za optymalne?

2. Na stronie 41, Doktorant napisał, że dyfraktogramy SAXS otrzymano w zakresie kątowym od 6° do 95°. Przyjmuje się jednak, że pomiary techniką SAXS (Small-angle X-ray Scattering), zgodnie z nazwą, wykonuje się w zakresie małych kątów ~0-10°.

3. Na stronie 46, Doktorant napisał, że wydłużenie czasu obróbki plazmowej spowodowało zwiększenie kąta zwilżania wody (Rys. 5- 10). Jednak charakter zmian na większości z wymienionych rysunków nie jest monotoniczny; można zauważyć spadek wartości cofającego kąta zwilżania przy aktywacji plazmą powyżej 600s. Czy wiadomo, jaka może być przyczyna spadku kąta zwilżania podczas dłuższej aktywacji plazmą?

4. Wyniki analizy chropowatości próbek (np. Tabela 1, 2 oraz 3, na stronie 50) były podane z dokładnością do 0,1 nm. Jaka była rozdzielczość użytego do badań profilometru?

5. Na stronie 60, Doktorant napisał, że zerowa transmitancja warstwy żelowej świadczy o utworzeniu się nieprzezroczystego ośrodka o dużej gęstości i lepkości. W jaki sposób na podstawie transmitancji można wnioskować o gęstości lub lepkości warstwy?

6. Na stronie 60, Doktorant napisał, że wskaźnik polidispersyjności (PDI) równy 0,9 świadczy o wąskim zakresie rozkładu średnicy cząstek. Według literatury, wskaźniki PDI < 0,1



charakteryzuje cząstki monodispersyjne, natomiast $PdI > 0,7$ wskazują na bardzo szeroki rozkład średnicy cząstek.

7. Na stronie 62, Doktorant napisał, że hydroliza TEOS w środowisku kwaśnym prowadzi do otrzymania liniowego polimeru zamiast rozgałęzionych struktur (nanocząstek krzemionki). Czy otrzymywanie rozgałęzionych struktur nie wpływałoby korzystnie na właściwości hydrofobowe otrzymywanych powłok, poprzez dodatkowe rozwinięcie powierzchni? Dlaczego preferowane były gęste i gładkie filmy uzyskane z liniowego polimeru?

8. Na stronie 71, Doktorant napisał, że najbardziej hydrofobową powierzchnię uzyskano na nośniku aktywowanym plazmą argonową, podczas gdy wartości kątów zwilżania dla tej metody otrzymywania są w granicach błędu pomiarowego w porównaniu do powierzchni nieaktywowanej.

9. Czy do modyfikacji powierzchni plazmą, stosowana była zarówno plazma tlenowa jak i plazma powietrzna? Początkowo wydaje się, jakby te sformułowania były stosowane zamiennie, np. porównanie Tabel 7, 8 i 9 oraz dyskusja na stronach 71 i 80. Natomiast na stronie 80, Doktorant napisał, że ilość wprowadzonych grup hydrofilowych w czasie aktywacji plazmą powietrzną jest znacznie mniejsza w porównaniu z działaniem plazmy tlenowej, co powoduje zdezorientowanie czytelnika.

10. Rozdział 3.6. Najlepsze właściwości hydrofobowe wykazywała próbka pokrywana metodą wylewania. Czy Doktorant rozważał dalsze badania z wykorzystaniem tej metody nakładania warstwy?

11. Na Rysunku 37, różnice pomiędzy kątami zwilżania dla próbek 1-7 są niewielkie, w zasadzie mieszczą się w granicach błędu pomiarowego. Co zatem skłoniło Doktoranta do tak szczegółowej analizy chropowatości powierzchni tych próbek, przedstawionej na kolejnych stronach? Analiza taka byłaby w pełni uzasadniona w przypadku próby wyjaśnienia różnic zaobserwowanych pomiędzy właściwościami poszczególnych próbek. Przedstawiona w rozprawie szczegółowa analiza sugeruje natomiast brak szczególnego związku pomiędzy parametrami chropowatości (dla próbek 1 – 7) a ich właściwościami hydrofobowymi.

12. Na stronie 92, Doktorant napisał, że niższe wartości gęstości szczytów powierzchni (S_{as}) wskazują na obecność pojedynczych i ostrych niejednorodności, podczas gdy inne powłoki mają bardziej wygładzone wierzchołki. Jak, na podstawie gęstości liczbowej szczytów, można wnioskować o tym czy są one ostre czy wygładzone?

13. Na stronie 93, Doktorant napisał, że pierwiastki takie jak Mo czy Fe to prawdopodobnie zanieczyszczenia pozostałe po procesie syntezy lub wprowadzone podczas analizy. Czy próbki przed badaniem metodą SEM były napyłane?

14. Mam pewne wątpliwości co do obecności nanorurek węglowych w warstwie polisiloksanowej (strony 93 - 95). Na stronie 92, Doktorant wskazuje, że grubość otrzymanych powłok jest znacznie mniejsza niż $1 \mu m$. Na kolejnych stronach Doktorant napisał, że nanorurek nie zaobserwowano bezpośrednio na powierzchni za pomocą metody SEM oraz że analiza XRD nie wykazała obecności nanorurek „bezpośrednio na powierzchni powłoki”. Jednocześnie

zaobserwowano obecność pików przy $2\theta = 32^\circ$ oraz 66° , charakterystycznych dla krzemionki, tłumacząc je powstawaniem nanocząstek krzemionki. Biorąc pod uwagę skład badanej warstwy, grubość penetracji metody XRD w zastosowanym przedziale kątowym powinna być znacznie większa niż grubość warstwy, a zaobserwowane piki pochodzą prawdopodobnie od szklanego podłoża. Dodatkowo, stosunkowo gładkie mapy wysokości próbek 1 – 6 (Rysunek 8) nie wskazują na to, że w warstwie znajdują się obiekty (nanorurki), których długość, wg. Rysunku 40, jest porównywalna lub większa niż grubość otrzymanej warstwy. W przypadku próbki nr. 8, wyraźnie widać na powierzchni obiekty przypominające nanorurki, co nie jest zaskoczeniem, biorąc pod uwagę metodę nanoszenia (wylewanie). Podsumowując, zaprezentowane w rozprawie wyniki badań nie wskazują jednoznacznie na obecność nanorurek w warstwie w próbkach 1 - 6. Czy obecność nanorurek w warstwie była weryfikowana innymi metodami?

15. W rozdziale 3.7 przeprowadzono optymalizację procesu modyfikacji powierzchni polioksymetylenu plazmą niskotemperaturową. Wyniki wskazują, że powłoki o najlepszych właściwościach hydrofobowych uzyskiwano stosując czasy modyfikacji 300 i 600 s, natężenie przepływu gazu $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ oraz moc generatora plazmy 25 i 50 W. Pierwsza seria optymalizacji (wpływ czasu modyfikacji, Rysunek 45) jednoznacznie wskazała, że zastosowanie czasu modyfikacji 300 lub 600 s znacząco zwiększa hydrofobowość otrzymanych powierzchni. Nie rozumiem zatem, dlaczego do optymalizacji pozostałych parametrów (natężenia gazu oraz mocy generatora) użyto czasu modyfikacji równego 60 s, który, jak sam Doktorant wskazuje, był nieefektywny. Dodatkowo, spodziewałem się, że po wyznaczeniu optymalnych warunków modyfikacji, Doktorant pokusi się o przygotowanie próbki właśnie w takich warunkach, np. czas modyfikacji 300 s, natężenie przepływu gazy $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ oraz mocy generatora plazmy 25 W, co mogło by skutkować otrzymaniem powierzchni o jeszcze lepszych właściwościach hydrofobowych.

16. Wniosek sformułowany przez Doktoranta na stronie 109, dotyczący wyższości parametrów powierzchniowych nad parametrami liniowymi w opisie topografii powierzchni, wydaje się być zbyt trywialny. Parametry powierzchniowe liczone są z całej powierzchni próbki a nie jej liniowego fragmentu, zatem, ze statystycznego punktu widzenia, są dokładniejsze. W zasadzie, konfrontując właściwości otrzymanych powłok (Rysunek 37) z parametrami chropowatości powierzchni (Tabela 11), można stwierdzić, że parametry liniowe, R_a oraz R_q , wydają się być w zupełności wystarczające do wytłumaczenia znaczących różnic we właściwościach hydrofobowych badanych próbek.

Dodatkowo, poniżej przedstawiam drobne uwagi edytorskie, które udało mi się zauważyć podczas recenzowania niniejszej pracy doktorskiej:

1. Tabele 5 i 6 mogły zostać scalone, tj., prędkości wynurzania zawarte w Tabeli 5 mogły zostać zamieszczone w dodatkowej kolumnie Tabeli 6, co ułatwiło by analizę otrzymanych wyników.

2. Część wyników zamieszczonych w rozprawie została już opublikowana, jednak w podpisach pod rysunkami zabrakło odnośników do oryginalnych prac.

3. Na Rysunku 39 brakuje skali oraz legendy. Jest on również znacznie mniej czytelny niż rysunek zamieszczony w oryginalnej publikacji [Fig. 8, *Appl. Sci.* 2021, 11(19), 9256].



Uwagi krytyczne i dyskusyjne zawarte w recenzji nie obniżają oceny merytorycznej rozprawy, mogą natomiast być pomocne Autorowi przy przygotowaniu fragmentów swojej rozprawy do publikacji oraz planowania przyszłych badań.

Na podkreślenie zasługuje również działalność naukowa Doktoranta, który, oprócz 8 publikacji w dobrych czasopismach, znajdujących się na liście JCR, które dotychczas cytowane były przez innych autorów 13 razy (dane z bazy *Scopus* na dzień 19.09.2023). Doktorant wygłosił również 8 referatów oraz przedstawił 32 plakaty na międzynarodowych konferencjach naukowych.

Podsumowując, przedstawiona przez Pana mgr Michała Chodkowskiego praca doktorska pt. „Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych powłok i powierzchni hydrofobowych oraz funkcjonalnych z uwzględnieniem zastosowania techniki modyfikacji plazmą” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, zaś Autor dysertacji wykazał się wiedzą i umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, zarówno w zakresie planowania i wykonania doświadczeń, jak i interpretacji wyników badań eksperymentalnych. Stwierdzam, że rozprawa Pana mgr Michała Chodkowskiego spełnia warunki określone obowiązującą ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym, wobec czego wnoszę do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. Balty