

Lublin, 15.06.2023 r.

Dr hab. inż. Jarosław Bieniaś
Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
Katedra Inżynierii Materiałowej

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Łukasza Haryńskiego
nt. „Scalable modifications of optical and electronic properties of TiO₂ nanotubes for
solar electrochemistry”

Recenzja wykonana została na zlecenie z-cy Dyrektora ds. naukowych Instytutu Maszyn Przepływowych im. Roberta Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk dr hab. inż. Grzegorza Żywicy z dnia 12 kwietnia 2023 roku.

I. Charakterystyka ogólna pracy

Recenzowana rozprawa, wykonana pod opieką promotora w osobie dr hab. inż. Katarzyny Siuzdak prof. IMP PAN, dotyczy aktualnego trendu w inżynierii mechanicznej, a mianowicie modyfikacji warstwy wierzchniej z wytworzoną warstwą nanorurek tlenków metali celem podwyższenia właściwości i nadania jej nowych cech funkcjonalnych.

Praca przedłożona jest w postaci opracowania liczącego 132 strony, w którym jako podstawę rozprawy doktorskiej Doktorant przedstawił cykl powiązanych tematycznie publikacji pt. „Scalable modifications of optical and electronic properties of TiO₂ nanotubes for solar electrochemistry”. Praca doktorska napisana jest w języku angielskim.

Treść pracy zawarta jest w sześciu rozdziałach, z których pierwszy stanowi wprowadzenie, drugi cel i zakres rozprawy doktorskiej, a pozostałe prezentują eksperyment (materiały, metody wytwarzania i metodykę badań) przewodnik po publikacjach, pełnotekstowe artykuły naukowe oraz podsumowanie i wnioski końcowe. Praca opatrzona jest streszczeniem w języku angielskim i polskim, wykazem ważniejszych skrótów i symboli oraz danymi osobowymi i osiągnięciami Doktoranta, oświadczeniami o wkładzie poszczególnych autorów oraz wykazem literatury. Układ pracy jest logiczny, prezentacja metodyki badań i wyników czytelna, poprawna graficznie i edycyjnie.

W skład cyklu wchodzi 4 artykuły naukowe oznaczone odpowiednio Paper 1 – Paper 4 opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych. Z 4 artykułów stanowiących rozprawę doktorską pierwszy opublikowano w ACS Applied Materials & Interfaces (IF 9,229), drugi w Progress in Solid State Chemistry (IF 8,389), a kolejne dwa w Optical Materials (IF 3,754). Publikacje ukazały się w latach 2020-2022. Sumaryczny Impact Factor publikacji stanowiących rozprawę doktorską wynosi 25,126. Publikacje naukowe stanowią prace wieloautorskie, które opracowano w zespołach składających się z 4 lub 5 badaczy. Doktorant ocenia swój wkład w powstanie poszczególnych prac wieloautorskich na poziomie kolejno: 60%, 25%, 40%, 50%. Praca doktorska zawiera również stosowne oświadczenia współautorów określające ich wkład w powstanie poszczególnych artykułów naukowych stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Udział merytoryczny Doktoranta w przedstawionych artykułach naukowych dotyczy koncepcji i metodologii badań, wytworzenia materiałów, prowadzenia badań eksperymentalnych, opracowania i interpretacji wyników badań, a także opracowywania i korekcie manuskryptów.

II. Ocena merytoryczna

Kształtowanie warstwy wierzchniej metali celem uzyskania określonych właściwości fizykochemicznych, odpowiedniej topografii czy morfologii powierzchni stanowi jedną z najbardziej aktualnych i istotnych kwestii w badaniach naukowych. Możliwość modyfikacji charakterystyk mechanicznych i fizycznych warstwy wierzchniej metali poprzez różnorodne metody obróbki powierzchni pozwala na otrzymanie kontrolowanych warstw tlenkowych, co czyni je niezwykle interesującymi zarówno pod względem poznawczym jak i aplikacyjnym. Metody kształtowania warstwy wierzchniej są w dalszym ciągu przedmiotem licznych badań podstawowych i prac rozwojowych. Postęp w nanotechnologii otworzył nowe perspektywy dla materiałów o najwyższych właściwościach, do których można zaliczyć materiały modyfikowane nanorurkami TiO_2 . Duży potencjał ma wytwarzanie nanorurek TiO_2 poprzez anodowanie tytanu. Jakkolwiek, wytworzone tą metodą nanorurki TiO_2 wykazują niepożądane właściwości optyczne i elektronowe w aspekcie konwersji energii słonecznej na elektryczną.

Przedstawiona do oceny praca skupia się na kształtowaniu warstwy wierzchniej metalu, w szczególności modyfikacji struktury krystalicznej nanorurek TiO_2 w aspekcie poprawy ich fotoaktywności wpisując się w nurt poszukiwań sposobów podwyższenia wybranych właściwości warstwy wierzchniej metali poprzez zastosowanie różnorodnego typu nanostruktur. Wiadomym jest, że materiały zmodyfikowane nanotechnologicznie mają

ogromny potencjał w zastosowaniach technicznych m.in. sektorze energetycznym. Tematykę badawczą Doktoranta należy uznać jako aktualną i istotną.

W pierwszym rozdziale rozprawy doktorskiej podzielonym na odpowiednie podrozdziały Autor zarysował ogólne informacje na temat przedmiotu badań tj. modyfikacji powierzchni tytanu poprzez wytworzenie warstwy nanorurek TiO_2 w procesie anodowania tytanu. W szczególności wskazał na właściwości, które decydują o ich zastosowaniach technicznych w układach fotoelektrochemicznych. Doktorant przedstawił również, że jednym z interesujących kierunków badań jest zoptymalizowana elektrochemiczna obróbka tytanu poprzez anodowanie tytanu pozwalająca na wytworzenie wysoce uporządkowanej struktury nanorurek TiO_2 . Cechy geometryczne nanorurek można precyzyjnie dostosować za pomocą parametrów procesu anodowania, co może przyczynić się do efektywności metody pod względem kosztowności. Autor przedstawia również w wystarczającym stopniu negatywne uwarunkowania związane z komercyjnym wykorzystaniem nanorurek TiO_2 w układach fotoelektrochemicznych (szeroka przerwa energetyczna, skośne przejście ditlenku tytanu). W kolejnych podrozdziałach przedstawiono istotne informacje dotyczące sposobów uzyskania odpowiednich właściwości elektronowych poprzez wprowadzenie defektów strukturalnych w wyniku obróbki laserowej oraz metod powodujących utworzenie heterozłącza.

W mojej ocenie rozdział ten jest bardzo istotny w punktu widzenia wprowadzenia czytelnika w problematykę podjętej tematyki badawczej przez Doktoranta i stanowi bardzo dobre uzasadnienie potrzeby systematycznych badań w tematyce rozprawy.

Głównym celem rozprawy doktorskiej było opracowanie metod modyfikacji nanorurek TiO_2 w celu poprawy fotoodpowiedzi, a także charakterystyka otrzymanych materiałów. Doktorant realizował cel poprzez wprowadzenie defektów w strukturze nanorurek TiO_2 (wytworzonych uprzednio w procesie anodowania tytanu) przy użyciu impulsowej obróbki laserowej w układzie wyposażonym w homogenizator wiązki i zmotoryzowany stół oraz poprzez utworzenie heterozłącza z cienkimi warstwami tlenków chromu, molibdenu i wolframu z wykorzystaniem technologii rozpylania magnetronowego.

Zakres badań obejmował :

- dobór optymalnych parametrów wiązki laserowej w kierunku skalowalnej modyfikacji powierzchni z nanorurkami TiO_2 ,
- badanie wpływu modyfikacji laserowej na morfologię, strukturę krystaliczną, właściwości optyczne i elektronowe oraz fotoodpowiedź nanorurek TiO_2 ,

- opracowanie metody pozwalającej na wyznaczenie wykładnika Tauc'a i odpowiednich typów przejść w nanorurkach TiO_2 połączonych z tlenkami chromu, molibdenu i wolframu,
- badanie właściwości optycznych, struktury pasmowej i fotoodpowiedzi nanorurek TiO_2 połączonych z tlenkami Cr, Mo i W,
- zaprojektowanie i wykonanie układu eksperymentalnego do badań fotoelektrochemicznych.

Na podkreślenie zasługują nie tylko kwestie badań związane z wytwarzaniem i modyfikacją warstw nanorurek TiO_2 , ale także wszechstronne i adekwatne badania właściwości wytworzonych nowatorskich materiałów funkcjonalnych z wykorzystaniem najnowocześniejszych technik badawczych pozwalających na pełną charakterystykę wytworzonych materiałów. Należy podkreślić wykorzystanie m.in.: spektroskopii Ramana, metody XPS, spektroskopii UV-vis, spektroskopii impedancyjnej oraz testów fotoelektrochemicznych, które Doktorant samodzielnie wykonywał lub analizował otrzymane wyniki.

Podstawę rozprawy doktorskiej stanowią cztery artykuły naukowe wyszczególnione w rozdziale 4. Przedstawione w cyklu tematycznym publikacje odnoszą się do określonego przez Doktoranta celu naukowego. Oczywista jest również istotna rola Doktoranta w prowadzeniu badań, które stanowiły podstawę podjętych opracowań naukowych. Najbardziej istotnymi z punktu widzenia rozprawy doktorskiej są rozdziały 5 i 6. W rozdziałach tych Doktorant omawia poszczególne artykuły naukowe należące do cyklu publikacji oraz przedstawia podsumowanie i wnioski wynikające przeprowadzonych badań. Recenzowana rozprawa doktorska została podzielona merytorycznie na dwie części w zależności od tematyki badawczej zawartej w poszczególnych publikacjach naukowych.

Pierwsza część rozprawy doktorskiej, na którą składają się dwie pierwsze publikacje [Paper 1], [Paper 2] dotyczy metody modyfikacji struktury krystalicznej nanorurek TiO_2 przy użyciu impulsowej wiązki promieniowania laserowego, prowadzącej w końcowym efekcie do wzrostu fotoaktywności. Wykazano kontrolowaną degradację struktury wraz ze wzrostem fluencji wiązki powodującej wzrost fotoaktywności nanorurek TiO_2 o 45%. Według Autora związane jest to z zaproponowaną optymalizacją obróbki laserowej w układzie z homogenizatorem oraz zmotoryzowanym stolikiem przesuwным umożliwiającym modyfikację ściśle określonej i dowolnie dużej powierzchni bez konieczności stosowania ciekłych mediów. Doktorant wskazuje, że tematyka rozprawy doktorskiej i otrzymane wyniki badań mogą stanowić podstawę do szerszej komercjalizacji technologii laserowej w zakresie modyfikacji materiałów funkcjonalnych.

W drugiej części rozprawy doktorskiej, którą stanowią dwie kolejne publikacje naukowe [Paper 3], [Paper 4] przedstawiono wyniki badań właściwości optycznych i elektronowych nanorurek TiO_2 wraz z osadzonymi cienkimi warstwami tlenków Cr, Mo w wyniku zastosowania technologii rozpylania magnetronowego, po poddaniu obróbce termicznej. W ramach prowadzonych prac naukowych, w tym rozważań teoretycznych opracowano usystematyzowaną metodę, pozwalającą wyznaczyć wykładnik w równaniu Tauca oraz odpowiadające mu przejścia elektronowe. Stanowiło to podstawę do wyjaśnienia wpływu poszczególnych warstw tlenków metali na badane właściwości. Wykładnik wyznaczono w oparciu o eksperymentalne dane absorpcyjne bez konieczności stosowania dodatkowych założeń odnośnie badanego materiału, takich jak szerokość pasma wzbronionego, co jak podkreśla Doktorant jest istotnym osiągnięciem recenzowanej rozprawy. Ponadto, opracowana metoda wyznaczania wykładnika Tauca oraz odpowiadającego mu przejścia elektronowego (lub przejść elektronowych) może znaleźć szerokie zastosowanie w szczegółowej analizie właściwości optycznych i fotoelektrochemicznych materiałów funkcjonalnych.

Oceniając całość przeprowadzonych badań i otrzymanych rezultatów należy stwierdzić, że osiągnięty został cel pracy – zoptymalizowana obróbka laserowa nanorurek TiO_2 w układzie z homogenizatorem wiązki oraz zmotoryzowanym stolikiem przesuwным, a także utworzenie heterozłącza z tlenkami chromu wykorzystując technologię rozpylania magnetronowego, pozwalają na otrzymanie materiału charakteryzującego się wyższą fotoaktywnością w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek TiO_2 , co wykazano wytwarzając doświadczalne materiały funkcjonalne i określając ich wybrane właściwości.

Podjęta przez Doktoranta tematyka badawcza jest aktualnym zagadnieniem naukowym, na duże znaczenie poznawcze, a także praktyczne. Rezultaty przeprowadzonych badań mogą stanowić podstawę do opracowania technologii wdrożenia obróbki laserowej i napyłania magnetronowego celem modyfikacji warstwy wierzchniej tytanu z wytworzonymi nanorurkami.

Przedstawione w rozprawie doktorskiej publikacje stanowią cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych i wskazują na oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, co w mojej opinii wnosi znaczny wkład w aktualny stan wiedzy.

Mając na uwadze fakt, że podstawę rozprawy doktorskiej stanowi cykl publikacji naukowych poddanych procesowi recenzji oraz opublikowanych zgodnie z wymaganiami poszczególnych wydawnictw nie wnoszę uwag do strony edycyjnej pracy oraz terminologii. Pragnę ponadto podkreślić, że przedłożona rozprawa doktorska jest przygotowana w sposób

wyróżniający się. W mojej opinii może ona stanowić wzorzec dla rozpraw doktorskich przygotowywanych w oparciu o cykl publikacji naukowych.

III. Uwagi dyskusyjne i szczegółowe

Czytając pracę nasuwają się pewne uwagi o charakterze dyskusyjnym, z których najważniejsze przedstawiono poniżej. Uwagi te nie mają jednak istotnego wpływu na wysoką jakość recenzowanej rozprawy doktorskiej. Mają one charakter dyskusji naukowej w przedstawionej tematyce i mogą być uwzględnione w przyszłych badaniach naukowych.

1. W mojej opinii praca ma charakter interdyscyplinarny: w dyscyplinie inżynieria mechaniczna i inżynieria materiałowa. Które zdaniem Doktoranta aspekty przedstawionej rozprawy doktorskiej i prowadzonych badań można zaliczyć do dyscypliny inżynieria mechaniczna ?
2. Doktorant wielokrotnie wskazuje, że zaproponowana metoda jest nową skalowalną metodą modyfikacji nanorurek TiO_2 i może być stosowana na „dużą skalę” (w domyśle recenzenta w warunkach przemysłowych). Czy były prowadzone badania w zakresie możliwości wykorzystania tej metody w warunkach innych niż laboratoryjne? Czy według wiedzy doktoranta podobne metody są stosowane poza skalą laboratoryjną ?
3. Czy Doktorant wytwarzał i modyfikował warstwy nanorurek TiO_2 na stopach tytanu ?
4. Czy opracowana przez Doktoranta metoda wyznaczenia wykładnika Tauca może wykazywać ograniczenia w zastosowaniu ?

IV. Wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską mgr. inż. Łukasza Haryńskiego pt. „Scalable modifications of optical and electronic properties of TiO_2 nanotubes for solar electrochemistry” oceniam bardzo wysoko, a jej wyniki jako oryginalne w obszarze naukowym, o możliwym dużym potencjale aplikacyjnym. Praca mieści się w zakresie dyscypliny inżynieria mechaniczna. Postawiony cel został osiągnięty – opracowanie metod modyfikacji nanorurek TiO_2 w celu poprawy fotoodpowiedzi z charakterystyką otrzymanych materiałów.

Doktorant wykazał się wiedzą teoretyczną niezbędną do realizacji tematu, zwłaszcza w zakresie modyfikacji warstwy wierzchniej nanorurkami TiO_2 , umiejętnością właściwego zaplanowania eksperymentów, doboru metod badawczych do ich realizacji, umiejętnością

wnioskowania, a więc posiada predyspozycje do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Rozprawa spełnia wymagania ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 ze zm.) i wnioskuję o dopuszczenie mgr. inż. Łukasza Haryńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, reading "Józef Białucha". The signature is written in a cursive style with a large, looping initial 'J'.