

dr hab. inż. Katarzyna Arkusz, prof. UZ
Dyrektor Instytutu Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej
Wydział Nauk Inżynieryjno-Technicznych
Uniwersytet Zielonogórski
ul. Licealna 9
65-417 Zielona Góra

Zielona Góra, 13.03.2025 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Dujearic-Stephane Kouao

**pt. „*Processing and diagnostics of semitransparent photoelectrodes
based on titania for energy conversion applications*”**

pod kierownictwem promotora: dr hab. inż. Katarzyny Siuzdak, prof. IMP PAN.

1. Podstawa wykonania recenzji

Recenzję sporządzono na podstawie pisma nr RN-421-6/24 z dnia 15.01.2025 r. Z-cy Dyrektora ds. naukowych Instytutu Maszyn Przepływowych PAN Pana dr hab. inż. Grzegorza Żywicy, prof. IMP PAN z prośbą o opracowanie recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Dujearic-Stephane Kouao pt. „*Processing and diagnostics of semitransparent photoelectrodes based on titania for energy conversion applications*” (umowa o dzieło nr 16.01/D/1 z dnia 16.01.2025 r.).



2. Formalna charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dujearic-Stephane Kouao została opracowana zgodnie z nowymi wytycznymi wynikającymi ze znowelizowanej Ustawy z dn. 20 lipca 2018 r. – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. z 2023r., poz. 742 z późniejszymi zmianami).

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska pt. „*Processing and diagnostics of semitransparent photoelectrodes based on titania for energy conversion applications*” składa się z 292-stronicowego autoreferatu, który obejmuje streszczenia w języku polskim (rozdział 1) i angielskim (rozdział 2), wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń (rozdział 3), wprowadzenie (rozdział 4), cel i hipotezy badawcze (rozdział 5), metodykę badań (rozdział 6), opis uzyskanych wyników (rozdział 7), a całość podsumowano wnioskami (rozdział 8). Ponadto do autoreferatu w rozdziale 9 dołączono wykaz osiągnięć Doktoranta, w rozdziale 10 oświadczenia współautorów zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych stanowiący rozprawę doktorską. Ostatni rozdział 11 to spis literatury obejmujący 200 pozycji bibliograficznych.

3. Struktura i zawartość rozprawy doktorskiej

Rozdział wprowadzający do rozprawy doktorskiej („*Introduction*”) liczący 30 stron przedstawia kompleksowe i dobrze ustrukturyzowane omówienie stanu wiedzy z zakresu półprzezroczystych fotoelektrod opartych na nanorurkach ditlenku tytanu (TNT). Doktorant rozdział ten rozpoczyna od przedstawienia globalnego kontekstu energetycznego, podkreślając pilną potrzebę przejścia na odnawialne źródła energii w obliczu zmian klimatycznych. Szczególną uwagę poświęca potencjałowi energii słonecznej, wskazując na wyzwania związane z jej efektywnym pozyskiwaniem i konwersją. W dalszej części Autor szczegółowo omawia właściwości TiO_2 , koncentrując się na jego potencjale w zastosowaniach fotowoltaicznych i fotoelektrochemicznych. Podkreśla możliwość modyfikacji TiO_2 w celu zwiększenia jego aktywności w zakresie światła widzialnego oraz możliwość uzyskania różnorodnych nanostruktur o kontrolowanej morfologii. Doktorant przedstawia różne formy nanostruktur TiO_2 , ze szczególnym uwzględnieniem nanorurek. Omawia ich unikalne właściwości, takie jak duża powierzchnia właściwa i efektywny transport ładunku, które czynią je atrakcyjnymi dla zastosowań w urządzeniach fotoelektrochemicznych. Następnie Autor szczegółowo opisuje proces anodowania jako główną metodę wytwarzania nanorurek TiO_2 . Omawia różne generacje elektrolitu stosowanego w tym procesie oraz mechanizmy wzrostu nanorurek, w tym teorię rozpuszczania wspomaganego zewnętrznym polem (*field-assisted dissolution theory*) i model pęcherzyków tlenowych (*oxygen bubble model*). Doktorant wyjaśnia koncepcję półprzezroczystych fotoelektrod, ich zalety w kontekście urządzeń fotoelektrochemicznych oraz metody ich wytwarzania. Omawia również strategie zwiększania wydajności konwersji energii w tych materiałach. W dalszej części Autor opisuje różne metody modyfikacji nanorurek TiO_2 , w tym domieszkowanie heteroatomami oraz dekorowanie powierzchni metalami szlachetnymi i innymi materiałami, takimi jak MXeny ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$). W tej części

pracy mgr inż. Dujearic-Stephane Kouao wykazał dogłębną znajomość tematyki badawczej i umiejętność krytycznej analizy literatury, co pozwoliło na jasne określenie luk badawczych i sformułowanie oryginalnych celów pracy i hipotez badawczych.

W Rozdziale 5 („*Objective and Hypothesis*”) Doktorant przedstawia główny cel pracy jakim jest optymalizacja materiałów półprzezroczystych do zastosowań w urządzeniach solarnych i czujnikach optoelektrochemicznych. Badania prowadzone przez Doktoranta koncentrują się na tworzeniu nanorurek ditlenku tytanu w procesie anodowania warstwy tytanu naniesionej metodą magnetronowego rozpylania na szkło ITO.

Hipotezy rozprawy zostały sformułowane w kontekście możliwości realizacji określonych celów badawczych i stanowią istotny element pracy, ukierunkowując proces analizy oraz weryfikacji założeń teoretycznych i empirycznych. Doktorant precyzuje następujące hipotezy badawcze:

Hipoteza 1: Optymalizacja warunków anodowania umożliwi wytworzenie półprzezroczystych, uporządkowanych nanorurek ditlenku tytanu o różnej gęstości upakowania, powstałych z warstwy tytanu napylonej na przezroczyste podłoże zbudowane z przewodzącego tlenku.

Hipoteza 2: Skuteczna kontrola morfologii nanorurek wytworzonych po obu stronach płaskiego podłoża zapewni efektywne i sekwencyjne pochłanianie światła.

Hipoteza 3: Możliwe jest wytworzenie jednorodnych, półprzezroczystych warstw nanorurek ditlenku tytanu o różnej gęstości upakowania z dobrze rozproszonymi heteroatomami w ditlenku tytanu poprzez anodowanie stopów tytanu. Uzyskane półprzezroczyste materiały wykazują lepsze właściwości pochłaniania światła w porównaniu z warstwami rurowymi bez modyfikacji.

Hipoteza 4: Możliwe jest zwiększenie efektywności konwersji fotonów na prąd (IPCE) anodowej warstwy nanorurkowej poprzez jej funkcjonalizację za pomocą obrobionych laserowo MXenów.

Cele i hipotezy są ambitne i dobrze sformułowane, odzwierciedlając aktualne trendy w dziedzinie materiałów półprzezroczystych i ich zastosowań w technice solarnych i czujnikach. Hipotezy są logicznie uzasadnione i stanowią solidną podstawę dla badań eksperymentalnych.

Rozdział 6 opisuje metodykę badawczą, w tym szczegółowy opis stosowanych technik i procedur eksperymentalnych. Doktorant w sposób systematyczny i kompleksowy przedstawił kolejne etapy procesu badawczego, poczynając od przygotowania próbek, poprzez techniki nanoszenia warstw, aż po ich charakterystykę i analizę wyników. Szczególną uwagę poświęcono metodzie magnetronowego rozpylania, podkreślając jej zalety, takie jak wysoka powtarzalność oraz możliwość kontrolowania parametrów osadzania warstw. Precyzyjnie opisano warunki osadzania warstw TiO_x oraz Ti na ITO, a także przeprowadzono dogłębną analizę morfologii i struktury uzyskanych powłok. Autor przedstawił szczegółowe procedury

anodowania, omawiając zastosowaną aparaturę oraz warunki prowadzenia procesów elektrochemicznych, co świadczy o staranności w planowaniu badań.

Na wysoką wartość naukową tej części pracy wpływa również rozbudowany opis metod analitycznych, takich jak mikroskopia elektronowa (SEM, TEM), spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS), dyfrakcja rentgenowska (XRD) czy spektroskopia Ramana. Autor nie tylko wskazał zastosowane techniki, ale także szczegółowo wyjaśnił ich zasadę działania i interpretację wyników, co świadczy o jego głębokim zrozumieniu stosowanych metod badawczych. Dodatkowo omówiono zaawansowane techniki elektrochemiczne, w tym spektroskopię impedancyjną oraz analizy fotoelektrochemiczne, umożliwiające ocenę właściwości funkcjonalnych badanych materiałów.

Istotnym aspektem przedstawionej metodyki badawczej jest szeroka współpraca międzynarodowa i interdyscyplinarna. Badania były realizowane we współpracy z zespołami naukowymi z Uniwersytetu Południowoczeskiego w Czeskich Budziejowicach oraz Uniwersytetu Karola w Pradze, które specjalizują się w osadzaniu warstw metalicznych i tlenkowych na różnych podłożach. Charakterystyka próbek została przeprowadzona z udziałem specjalistów z Politechniki Gdańskiej, Instytutu Fotonowego w Polsce, Centrum NanoBioMedycznego Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz Politechniki Rzeszowskiej. Współpraca ta umożliwiła dostęp do zaawansowanej aparatury badawczej i zapewniła wysoką jakość prowadzonych analiz.

Podsumowując, metodyka badawcza została przedstawiona w sposób kompleksowy, precyzyjny i zgodny z najwyższymi standardami naukowymi. Mgr inż. Dujearic-Stephane Kouao wykazał się umiejętnością systematycznego planowania i realizacji badań oraz dogłębną znajomością stosowanych technik analitycznych, a także aktywnie uczestniczył w międzynarodowej współpracy naukowej, co stanowi istotny atut tej części rozprawy.

W rozdziale 7. Doktorant opisuje wyniki badań opublikowanych w cyklu pięciu powiązanych tematycznie publikacjach naukowych stanowiących podstawę w postępowaniu o nadanie stopnia doktora nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria mechaniczna. Powiązane tematycznie publikacje opublikowane zostały w latach 2022-2024, cztery publikacje przedstawiają wyniki badań własnych Doktoranta, jedna publikacja jest pracą przeglądową współtworzoną przez Doktoranta. W czterech publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem i również autorem korespondencyjnym. Wszystkie prace były recenzowane i wydane w czasopismach indeksowanych w bazach Web of Science (WoS) i Scopus i są to następujące pozycje literaturowe:

A1) Kouao, D.-S.; Grochowska, K.; Siuzdak, K. The Anodization of Thin Titania Layers as a Facile Process towards Semitransparent and Ordered Electrode Material. *Nanomaterials* 2022, 12 (7), 1131.

IF = 5,30 / 100 pkt MNiSW. Liczba cytowań (WoS): 6.

A2) Kouao, D.-S.; Hanuš, J.; Kylián, O.; Simerova, R.; Sezemsky, P.; Stranak, V.; Grochowska, K.; Siuzdak, K. Double-Sided Semitransparent Titania Photoelectrode with Enhanced Light Harvesting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2024, 197, 114390.



IF = 16,79 / 200 pkt MNiSW. Liczba cytowań (WoS): 1.

A3) Hanková, A.; Kuzminova, A.; Hanuš, J.; Sezemsky, P.; Simerova, R.; Stranak, V.; Grochowska, K.; Kouao, D.-S.; Siuzdak, K.; Procházka, M.; Košutová, T.; Kylián, O. TiO₂/Ag Nanostructured Coatings as Recyclable Platforms for Surface-Enhanced Raman Scattering Detection. *Surfaces and Interfaces* 2022, 35, 102441.

IF = 6,20 / 70 pkt MNiSW. Liczba cytowań (WoS): 6.

A4) Kouao, D.-S.; Hanuš, J.; Kylián, O.; Simerova, R.; Sezemsky, P.; Stranak, V.; Grochowska, K.; Siuzdak, K. Photoelectrochemical and Electrochemical Activity of Anodic Semitransparent Aligned and Spaced Titania Nanotubes Formed out of Titanium–Silver Alloys. *ACS Applied Nano Materials*. 2024, 7 (2), 1548–1561.

IF = 5,90 / pkt MNiSW. Liczba cytowań (WoS): 1.

A5) Kouao, D.-S.; Grochowska, K.; Stranak, V.; Sezemsky, P.; Gumieniak, J.; Kramek, A.; Karczewski, J.; Coy, E.; Hanus, J.; Kylian, O.; Sawczak, M.; Siuzdak, K. Laser-Treated MXene as an Electrochemical Agent to Boost Properties of Semitransparent Photoelectrode Based on Titania Nanotubes. *ACS Nano* 2024, 18 (14), 10165–10183.

IF = 17,1 / 200 pkt MNiSW. Liczba cytowań (WoS): 2.

Łączny współczynnik oddziaływania publikacji zgodnie z obowiązującym w roku publikacji *Journal Citation Reports* tych pięciu prac wynosi 51,29, prace te były cytowane przez innych naukowców 16 razy, średni IF wynosi 10,26 a średnie cytowanie 3. Należy podkreślić, że na tym etapie kariery jest to wynik ponadprzeciętny oraz, że trzy prace zostały opublikowane w 2024, zatem czas dojrzewania tych publikacji, a tym samym ich cytowalność jest dopiero przed nami. Należy również podkreślić, że zgodnie z obowiązującą listą czasopism, prace opublikowano w czasopismach przypisanych do dyscypliny naukowej, w której prowadzone jest postępowanie o nadanie stopnia doktora, tj. inżynierii mechanicznej.

Liczba współautorów we wszystkich publikacjach wynosi 3-12, do autoreferatu dołączono oświadczenia autorów wraz z opisem ich wkładu w każdą z prac. Z oświadczeń współautorów prac (rozdział 10) składających się na jednotematyczny cykl publikacji wynika, że mgr inż. Dujearic-Stephane Kouao:

- przeprowadził większą część opublikowanych wyników badań w pięciu pracach (A1, A2, A3, A4, A5),
- dokonał analizy uzyskanych wyników w czterech pracach (A2, A3, A4, A5),
- przygotowywał manuskrypt i odpowiedzi do recenzentów w czterech pracach, (A1, A2, A4, A5).

Analizując treść załączonych artykułów naukowych, w sekcjach wkład autorów (*Author contribution*) mgr Dujearic-Stephane Kouao wskazany jest jako **autor koncepcji badań** w dwóch pracach (A1, A2), czego nie uwzględniono w oświadczeniach.

Pomimo, iż w oświadczeniach nie wskazano procentowego udziału każdego ze współautorów publikacji, uwzględniając opis przeprowadzonych zadań można jednoznacznie stwierdzić **dominującą rolę Doktoranta w powstanie** każdej z publikacji stanowiących podstawę w postępowaniu o nadanie stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych.

Analiza przedstawionych wyników badań w rozdziale 7 oraz ogólne wnioski z prowadzonych badań przedstawione w rozdziale 8 rozprawy doktorskiej zostaną dokładnie omówione w ocenie merytorycznej niniejszej recenzji.

Pan mgr inż. Dujeanic-Stephane Kouao po omówieniu wyników badań przedstawił swój dorobek naukowy (rozdział 9), który stanowi 10 publikacji (5 wchodzących w skład cyklu rozprawy doktorskiej), z czego 9 prac zostało opublikowanych w czasopiśmie indeksowanych w bazie JCR, 4 rozdziały w monografiach naukowych (jeden opublikowany, dwa zaakceptowane do publikacji, jeden zgłoszony), 13 wystąpień konferencyjnych, w tym 4 wystąpienia plakatowe i 9 wystąpień ustnych na ogólnopolskich i międzynarodowych konferencjach naukowych, zgłoszenie patentowe, udział w specjalistycznych szkoleniach, udział w projekcie badawczym. Aktywność naukowa, jak i poziom prowadzonych przez Doktoranta badań został nagrodzony wyróżnieniem za najlepszą prezentację plakatową podczas 2024 Fall Meeting of the European Materials Research Society.

Całość rozprawy nawiązuje do 200 pozycji literaturowych (rozdział 11), merytorycznie stosownie dobranych i nawiązujących do publikacji ostatnich lat.

Stwierdzam, że struktura i treść rozprawy doktorskiej mgr inż. Dujeanic-Stephane Kouao zostały starannie zaplanowane i logicznie uporządkowane. Praca zawiera wszechstronny przegląd literatury, jasno sformułowane cele oraz hipotezy badawcze, a także szczegółowy opis zastosowanej metodologii eksperymentalnej. Wprowadzenie dostarcza solidnych podstaw teoretycznych, ukazując dogłębną znajomość tematu przez Doktoranta oraz jego umiejętność krytycznej analizy literatury. Praca cechuje się spójnością, a kolejne rozdziały konsekwentnie prowadzą od założeń teoretycznych do wyników badań, które zostały opublikowane w renomowanych czasopiśmie naukowych.

4. Ocena merytoryczna i znaczenie naukowe rozprawy

Głównym celem badań opisanych w pracy doktorskiej autorstwa Pana mgr inż. Dujeanic-Stephane Kouao było opracowanie i optymalizacja metod wytwarzania półprzezroczystych elektrod opartych na nanorurkach ditlenku tytanu (TNT), które mogą być wykorzystane w aplikacjach związanych z konwersją energii słonecznej, fotoelektrochemią oraz sensoryką. Badania miały na celu poprawę wydajności fotoelektrochemicznej materiałów poprzez modyfikację ich struktury, morfologii oraz wprowadzenie dodatkowych składników, takich jak srebro (Ag) czy MXeny ($Ti_3C_2T_x$), które mogą zwiększyć ich aktywność fotokatalityczną i poprawić właściwości elektrochemiczne.

W pierwszym etapie badań (**publikacja A1**) Doktorant dokonał optymalizacji procesu anodowania cienkich warstw tytanu napyłonych na szkło ITO - szkło pokrytym tlenkiem cyny domieszkowanym indem. Celem prowadzonego procesu anodowania było wytworzenie z napyłonej warstwy tytanu nanorurek ditlenku tytanu, jako pionowo zorientowane nanostruktury ściśle do siebie przylegające (*aligned*) lub izolowane z widocznymi przerwami między nanorurkami (*spaced*). Optymalizację procesu anodyzacji Ti/ITO opisano zarówno

w publikacji A1, jak również w nieopublikowanych wynikach badań zawartych w autoreferacie. Dzięki szczegółowej analizie wpływu rodzaju elektrolitu, zawartości wody w elektrolicie, stężenia jonów fluorkowych oraz przyłożonego potencjału i czasu anodowania, Doktorant z sukcesem wytworzył nanorurki ditlenku tytanu o kontrolowanej gęstości upakowania na powierzchni Ti/ITO oraz wyznaczył najlepsze parametry procesu stosowane w dalszych etapach badań. Podczas optymalizacji tego procesu Doktorant rozwiązał wiele technologicznych problemów takich jak: brak przezroczystości próbek, delaminacja warstwy czy występowanie zjawiska nanotrawy (*nanograss*) charakterystycznego na TNT o dużej wysokości.

Najważniejszym efektem prowadzonych na tym etapie badań było określenie parametrów anodowania umożliwiających wytworzenie TNT na powierzchni Ti/ITO:

- o dużej gęstości upakowania, średnicy 91 ± 10 nm, wysokości $2,4 \pm 0,03$ μ m, tj. anodowanie w roztworze glikolu etylenowego (95% obj.) i wody (5% obj.) z dodatkiem 1 M H_3PO_4 i 0,27 M NH_4F w temperaturze 23°C i przy napięciu 60 V,
- o niskiej gęstości upakowania, tj. anodowanie w roztworze glikolu dietylenowego (93% obj.) i wody (7% obj.) z dodatkiem 0,15 M NH_4F and 0,5 M HF w temperaturze 40°C i przy napięciu 40 V.

Należy zaznaczyć, że zakres publikacji A1 jest zdecydowanie szerszy niż opisane w dysertacji osiągnięcia Doktoranta i obejmuje on między innymi optymalizację wysokości warstwy tytanu napylonej na ITO oraz inne podłoża takie jak FTO, Kapton, Spinel oraz optymalizację procesu anodowania w celu wytworzenia nanorurek ditlenku tytanu.

Drugi etap badań (**publikacja A2**) obejmował opracowanie i optymalizację procesu wytwarzania obustronnie anodowanych elektrod Ti/ITO, z uwzględnieniem różnych gęstości ich upakowania. Opracowana w ramach realizacji pracy doktorskiej metoda wytwarzania TNT na obu stronach podłoża Ti/ITO/Ti jest niezwykle nowatorska. Opracowane elektrody TNT/Ti/ITO/Ti/TNT poddano modyfikacji termicznej poprzez wygrzewanie w temperaturze 450°C przez jedną godzinę i potwierdzono przemianę struktury amorficznej TNT do anatazu. Doktorant wykazał, że elektroda pokryta z obu stron ściśle upakowanymi TNT charakteryzuje się dwukrotnie wyższą gęstością fotoprądu w porównaniu do elektrody pokrytej obustronnie TNT o mniejszej gęstości upakowania tj. $0,32 \times 10^{11}$ nanorurek na cm^2 , pomimo węższej przerwy energetycznej (3,26 eV) charakteryzującej nanorurki TNT o mniejszej gęstości upakowania w porównaniu TNT o większej gęstości upakowania (3,33 eV).

Dodatkowo, Doktorant opracował i zoptymalizował metodę anodowania światłowodów, skutecznie wytwarzając nanorurki ditlenku tytanu ściśle przylegające do siebie na całej powierzchni włókien. Te unikalne struktury wykazały obiecujące właściwości sensoryczne, z czułością na zmiany współczynnika załamania światła wynoszącą 260 nm/RIU, jednak badania te przeprowadzone zostały przez mgr inż. E.Pitułę, co Doktorant wyraźnie podkreślił w autoreferacie.



Trzeci etap badań (**publikacja A3**) obejmował opracowanie metody wytwarzania TNT na powierzchni tytanu domieszkowanego srebrem ($x = 1,7, 3,5$ and 5% wag.) napyłonych na szkło ITO. Doktorant potwierdził możliwość wytworzenia TNT o różnej gęstości upakowania oraz wykazał wpływ zawartości srebra na parametry geometryczne TNT. Tak przygotowane podłoże poddano analizie mikroskopowej, spektrofotometrycznej, spektrofotometrycznej oraz elektrochemicznej. Analiza EDS wykazała, że około 60% początkowej zawartości srebra pozostaje w warstwie TNT ściśle upakowanych, podczas gdy w przypadku TNT o mniejszej gęstości upakowania srebro było poniżej granicy wykrywalności. Doktorant wykazał, że TNT wytworzone na podłożu TiAg charakteryzują się zwiększoną fotokonwersją energii świetlnej, szczególnie w przypadku TNT ściśle upakowanych, w których początkowa zawartość srebra wynosiła 3,5%. Badania aktywności elektrochemicznej w obecności żelazicyjanku potasu w elektrolicie wykazały, że elektroda TNT/TiAg/ITO umożliwia rejestrację odwracalnej reakcji redoks, której nie obserwowano w przypadku TNT wytworzonych na powierzchni Ti/ITO, które wykazują wyłącznie właściwości półprzewodnikowe.

Czwarty etap badań (**publikacja A4**) obejmował przygotowanie trzech generacji elektrod na bazie nanorurek i nanocząstek TiO_2 wytwarzanych/osadzanych na powierzchni szkła ITO oraz domieszkowanymi nanowyspami srebra do zastosowań w roli podłoża czujników SERS (*Powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii ramanowskiej*). I generacja elektrod odejmowała napylenie warstwy Ti na powierzchnię ITO, wyżarzanie podłoża Ti/ITO oraz naniesienie nanowyp Ag. II generacja elektrod wytworzona została poprzez napylenie warstwy Ti na powierzchnię ITO, wytworzenie TNT na podłożu Ti/ITO, modyfikację termiczną i naniesienie nanowyp Ag. III generacja elektrod obejmowała naniesienie nanocząstek tytanu na powierzchnię ITO, modyfikację termiczną oraz naniesienie nanowyp Ag. Czulość każdej z elektrod określono w procesie detekcji metodą SERS organicznych zanieczyszczeń, takich jak błękit metylenowy. Największą intensywność sygnału detekcji błękitu metylowego zarejestrowano z użyciem elektrody I generacji tj. niemodyfikowanej warstwy Ti z naniesionymi nanowyspami srebra. Elektrody II generacji z warstwą nanorurek wykazały gorsze właściwości optyczne z uwagi na rozmieszczenie nanocząstek/nanowyp srebra. Jednakże, elektrody II generacji tj. Ag/TNT/ITO charakteryzowały się lepszą zdolnością do regeneracji pod wpływem promieniowania UV.

Ostatni etap badań (**publikacja A5**) dotyczył funkcjonalizacji nanorurek ditlenku tytanu (TNT) za pomocą heterostruktur $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$. Doktorant opracował nowatorską metodę, polegającą w pierwszej kolejności na wytworzeniu struktur $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ metodą ablacji laserowej, a następnie ich trwałego połączenia z warstwą TNT wytworzoną na szkło ITO dzięki hydrotermalnej metodzie wspomaganiej TiCl_4 . Pomiar IPCE zmodyfikowanych TNT wykazał wzrost wydajności konwersji fotonów na elektrony o rząd wielkości w porównaniu do niemodyfikowanych TNT. Zmiana ta wynika z poprawy zarówno właściwości elektrycznych, jak i optycznych próbki po funkcjonalizacji heterostrukturą $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$. Dodatkowo udowodniono, że wszystkie próbki wykazują dobrą fotostabilność

pod wpływem promieniowania widzialnego, bez znaczącego spadku wydajności do 300 sekund ekspozycji. Wyniki te wskazują na duży potencjał heterostruktur $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ jako nowego środka funkcjonalizującego, zwiększającego efektywność fotokonwersji w strukturach półprzewodnikowych o ograniczonej odpowiedzi fotoelektrycznej.

Największe osiągnięcia naukowe Doktoranta można podsumować w kilku kluczowych punktach, które wyróżniają jego pracę badawczą i stanowią znaczący wkład w dyscyplinie inżynieria mechaniczna i są to:

- opracowanie i optymalizacja metody anodowania Ti/ITO , umożliwiającej kontrolowaną syntezę półprzezroczystych nanorurek ditlenku tytanu (TNT) o różnych gęstościach upakowania, eliminując przy tym kluczowe problemy technologiczne, takie jak brak przezroczystości czy delaminacja warstwy.
- opracowanie nowatorskiej elektrody obustronnie anodowanej ($\text{TNT}/\text{Ti}/\text{ITO}/\text{Ti}/\text{TNT}$), charakteryzującej się dwukrotnie wyższą gęstością fotoprądu w porównaniu do konwencjonalnych struktur.
- opracowanie metody modyfikację TNT poprzez domieszkowanie tytanu srebrem (TiAg), co pozwoliło na zwiększenie efektywności konwersji energii świetlnej oraz aktywności elektrochemicznej tych struktur.
- zastosowanie nanorurek TiO_2 w roli elektrochemicznego podłoża dla powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii ramanowskiej (SERS), opracowując trzy generacje elektrod i wykazując ich zdolność do regeneracji pod wpływem promieniowania UV.
- opracowanie innowacyjnej metody funkcjonalizacji TNT heterostrukturami $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, co zwiększyło wydajność konwersji fotonów na elektrony o rząd wielkości oraz zapewniło wysoką fotostabilność elektrod.

Podsumowując, praca doktorska mgr inż. Dujearic-Stephane Kouao stanowi znaczący wkład w dyscyplinie inżynieria mechaniczna, szczególnie w kontekście rozwoju półprzezroczystych elektrod do zastosowań w fotokonwersji energii słonecznej i sensorach optoelektrochemicznych. Doktorant wykazał się dużą samodzielnością badawczą, umiejętnością planowania i realizacji złożonych eksperymentów oraz interpretacji wyników. Praca zawiera liczne innowacyjne rozwiązania, które mogą znaleźć zastosowanie w praktyce, szczególnie w dziedzinie elektroniki noszonej i sensorów środowiskowych. Wyniki badań zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, co potwierdza ich wysoką jakość i znaczenie dla rozwoju nauki. Otrzymane rezultaty mogą również wzbudzić zainteresowanie dalszą eksploracją zarówno samego MXene, jak i heterostruktur $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ jako materiałów wolnych od metali szlachetnych do zastosowań fotoelektrochemicznych. Badania te otwierają nowe perspektywy dla projektowania innowacyjnych materiałów hybrydowych, zdolnych do efektywnego wykorzystania energii promieniowania słonecznego w procesach konwersji energii i detekcji optycznej.



5. Uwagi krytyczne

Pomimo wysokiej wartości naukowej i licznych osiągnięć, praca doktorska ma pewne aspekty, które można poddać krytycznej ocenie. Poniżej przedstawiono uwagi/sugestie, które mogą stanowić wskazówki do dalszego rozwoju badań lub poprawy jakości pracy:

1. Parametry geometryczne TNT. Opracowana w publikacji A1 metodyka wytwarzania TNT ściśle upakowanych (a-TNT) skutkowała wytworzeniem warstw o średnicy 91 ± 10 nm, wysokości $2,4 \pm 0,03$ μ m, (anodowanie w roztworze glikolu etylenowego (95% obj.) i wody (5% obj.) z dodatkiem 1 M H_3PO_4 i 0,27 M NH_4F w temperaturze 23°C i przy napięciu 60 V). Stosując jednakowe parametry anodowania i jednakowe podłoże w publikacji A2 uzyskano TNT o średnicy 51 ± 10 nm i wysokości $1,2 \pm 0,026$ μ m, w publikacji A3 uzyskano TNT o średnicy ~ 70 nm (brak informacji) i wysokości 1.6 μ m.
 - a. Co jest przyczyną ww. różnic w parametrach geometrycznych, stosując jednakowe warunki formowania TNT?
 - b. Dlaczego w publikacji A5 zastosowano inne parametry anodowania i badano TNT o innych parametrach geometrycznych?
2. Właściwości mechaniczne. Praca skupia się głównie na właściwościach optycznych, elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych materiałów, ale brakuje szczegółowej analizy wpływu modyfikacji (np. dodatku srebra lub heterostruktur $Ti_3C_2T_x/TiO_2$) na właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość na zginanie, ścieranie czy odporność na pękanie. W przypadku zastosowań w elektronice noszonej, gdzie materiały są narażone na mechaniczne obciążenia, te parametry są istotne. Czy Doktorant podjął próbę określenia właściwości mechanicznych, lub jakich zależności się spodziewa po zastosowanych modyfikacjach powierzchniowych?
3. Wpływ środowiska. Doktorant nie przedstawił badań dotyczących wpływu środowiska (np. wilgotności, temperatury, obecności zanieczyszczeń) na właściwości opracowanych materiałów. W przypadku zastosowań w sensorach środowiskowych czy ogniwach słonecznych, takie badania są kluczowe, ponieważ środowisko pracy może znacząco wpływać na wydajność i trwałość materiałów. Czy Doktorant prowadził badania w tym zakresie?

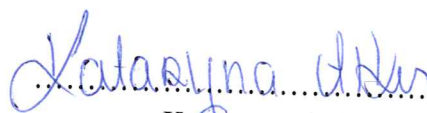
Wskazane powyżej aspekty mogą stanowić kierunki dalszych badań, które pozwolą na jeszcze lepsze zrozumienie właściwości opracowanych materiałów oraz ich potencjału aplikacyjnego. Warto podkreślić, że większość z tych uwag dotyczy aspektów, które mogą być rozwijane w przyszłych projektach badawczych, co świadczy o potencjale dalszego rozwoju tej tematyki.

6. Wniosek końcowy

Po zapoznaniu się z treścią recenzowanej rozprawy doktorskiej pt. „*Processing and diagnostics of semitransparent photoelectrodes based on titania for energy conversion applications*” autorstwa mgr inż. Dujearic-Stephane Kouao stwierdzam, że stanowi ona istotny przyczynek naukowy do opracowania oryginalnych metod wytwarzania półprzezroczystych elektrod opartych na nanorurkach ditlenku tytanu (TNT) oraz ich modyfikacji za pomocą srebra (Ag) i heterostruktur $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$, co znacząco poprawia ich właściwości fotoelektrochemiczne i fotokatalityczne. Pomimo uwag jedynie natury polemicznej, uważam, że praca została przygotowana czytelnie i niezwykle starannie. Wyniki badań są unikatowe i bardzo ciekawe, a ich zastosowanie w konwersji energii słonecznej, fotoelektrochemii oraz sensoryce otwiera nowe perspektywy badawcze. Imponujący jest wachlarz zastosowanych metod badawczych, obejmujących m.in. optymalizację anodowania, domieszkowanie srebra oraz funkcjonalizację heterostrukturami, które zostały przeprowadzone w sposób spójny i kompleksowy. Opracowane nowatorskie elektrody, w tym struktury obustronnie anodowane oraz TNT na światłowodach, stanowią istotny wkład w rozwój zaawansowanych materiałów fotoelektrochemicznych. Całość pracy świadczy o dużej wiedzy i umiejętnościach badawczych Doktoranta oraz o wysokiej wartości naukowej rozprawy.

Stwierdzam, iż przedstawiona praca doktorska Pana mgr inż. Dujearic-Stephane Kouao spełnia wymogi zawarte w Ustawie z dn. 20 lipca 2018 r. – *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. z 2023r., poz. 742 t.j. z późniejszymi zmianami) w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych i dyscyplinie inżynieria mechaniczna oraz wnioskuje o przyjęcie tej Rozprawy i dopuszczenie Pana mgr inż. Dujearic-Stephane do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk.

Uwzględniając w ocenie wysoką merytoryczną i poznawczą wartość pracy w wymiarze naukowych oraz staranne jej przygotowanie pod względem redakcyjnym dodatkowo wnioskuje o nadanie wyróżnienia tej rozprawie.


.....
Katarzyna Arkusz

