

dr hab. inż. Katarzyna Arkusz, prof. UZ
Kierownik Katedry Inżynierii Biomedycznej
Instytut Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej
Wydział Mechaniczny
Uniwersytet Zielonogórski
ul. Prof. Szafrana 4
65-516 Zielona Góra

Zielona Góra, 24.04.2024 r.

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr inż. Wiktorii Lipińskiej

**pt. „*Fabrication of gold, copper and titanium nanostructures
obtained during thermal processing and their characteristics*”**

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

Recenzję sporządzono na prośbę Dyrektora ds. naukowych Instytutu Maszyn Przepływowych PAN Pana dr hab. inż. Grzegorza Żywicy, prof. IMP PAN z dnia 19.03.2024 r.

1. Formalna charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Wiktorii Lipińskiej 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 t.j. z późniejszymi zmianami).

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska pt. „*Fabrication of gold, copper and titanium nanostructures obtained during thermal processing and their characteristics*” składa się z 237-stronicowego autoreferatu, który obejmuje krótkie 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 7 włączono treść sześciu powiązanych tematycznie publikacji opublikowanych w latach 2020-2023. We wszystkich publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem, a w pięciu 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) W. Lipińska, K. Grochowska, J. Karczewski, J. Ryl, A. Cenian, K. Siuzdak, Thermally tuneable optical and electrochemical properties of Au-Cu nanomosaic formed over the host titanium dimples, *Chemical Engineering Journal* 399 (2020) 125673.

IF= 13,273 / 200 pkt MNiSW / Liczba cytowań (WoS): 11

A2) W. Lipińska, K. Grochowska, J. Karczewski, J. Ryl, K. Siuzdak, Temperature controlled nanomosaics of AuCu bimetallic structure towards smart light management, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33 (2022) 19385.

IF = 2,8 / 70 pkt MNiSW / Liczba cytowań: 1

A3) W. Lipińska, A. Olejnik, J. Karczewski, K. Grochowska, K. Siuzdak, Annealing Rate as a Crucial Parameter Controlling the Photoelectrochemical Properties of AuCu Mosaic Core-Shell Nanoparticles, *Energy Technology* 11 (2023) 2201021.

IF= 3,8 / 100 pkt MNiSW / Liczba cytowań: 0

A4) W. Lipińska, Z. Bielan, A. Witkowska, J. Karczewski, K. Grochowska, E. Partyka-Jankowska, T. Sobol, M. Szczepanik, K. Siuzdak, Insightful studies of AuCu nanostructures deposited on Ti platform: Effect of rapid thermal annealing on photoelectrochemical activity supported by synchrotron radiation studies, *Applied Surface Science* 638 (2023) 158048.

IF = 6,7 / 140 pkt MNiSW / Liczba cytowań: 0

A5) W. Lipińska, K. Grochowska, J. Ryl, J. Karczewski, K. Siuzdak, Influence of Annealing Atmospheres on Photoelectrochemical Activity of TiO₂ Nanotubes Modified with AuCu Nanoparticles, *ACS Applied Materials and Interfaces* 13 (2021) 52967.

IF = 10,383 / 200 pkt MNiSW / Liczba cytowań: 9

A6) W. Lipińska, K. Grochowska, J. Karczewski, E. Coy, K. Siuzdak, Electrocatalytic oxidation of methanol, ethylene glycol and glycerine in alkaline media on TiO₂ nanotubes decorated with AuCu nanoparticles for an application in fuel cells, *Journal of Materials Science* 57 (2022) 13345.

IF = 4,5 / 100 pkt MNiSW / Liczba cytowań: 3

Po skorygowaniu (pogrubione wartości IF w powyższym zestawieniu), łączny współczynnik oddziaływania publikacji zgodnie z obowiązującym w roku publikacji *Journal Citation Reports* tych sześciu prac wynosi 41,456, prace te były cytowane przez innych naukowców 24 razy, średni IF wynosi 6,909 a średnie cytowanie 4. Należy podkreślić, że na tym etapie kariery jest to wynik ponadprzeciętny oraz, że dwie prace zostały opublikowane w 2023, zatem czas dojrzewania tych publikacji, a tym samym ich cytowalność jest dopiero przed nami.

Liczba współautorów we wszystkich publikacjach wynosi 4-8, 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. Wiktoria Lipińska była:

- autorką koncepcji prowadzonych badań w czterech pracach, (A2, A3, A4, A5),
- przeprowadziła większą część opublikowanych wyników badań w sześciu pracach (A1, A2, A3, A4, A5, A6),
- dokonała analizy uzyskanych wyników w sześciu pracach (A1, A2, A3, A4, A5, A6),

- przygotowywała manuskrypt i odpowiedzi do recenzentów w sześciu pracach, (A1, A2, A3, A4, A5, A6),

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

Pani mgr inż. Wiktoria Lipińska po omówieniu wyników badań przedstawiła swój dorobek naukowy (rozdział 9), który stanowi 15 publikacji (6 wchodzących w skład cyklu rozprawy doktorskiej) opublikowanych w czasopismach indeksowanych w bazie JCR, 12 wystąpień posterowych na ogólnopolskich i międzynarodowych konferencjach naukowych, zgłoszenie patentowe, udział w dwóch stażach naukowych, udział w czterech projektach badawczych. Aktywność naukowa, jak i poziom prowadzonych przez Doktorantkę badań został wielokrotnie zauważony przez różne gremia, o czym świadczy spis „Awards”. Wiktoria Lipińska oprócz aktywności naukowej działa również na rzecz propagowania wiedzy, co przedstawiła w podrozdziale „*Science popularization*” wykazując wygłoszone referaty popularyzatorskie naukę.

Całość rozprawy nawiązuje do 234 pozycji literaturowych (rozdział 11), merytorycznie stosownie dobranych i nawiązujących do publikacji ostatnich lat.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Wiktorii Lipińskiej została napisana przejrzysto, z niezwykłą starannością edytorską i terminologią w sferze zagadnień interdyscyplinarnych. Doktorantka wykazała bardzo dobre umiejętności analizowania i syntetyzowania wiedzy interdyscyplinarnej z obszaru nanotechnologii, inżynierii materiałowej, a przede wszystkim inżynierii mechanicznej, która dała Jej podstawę do sformułowania nowatorskiego programu badawczego o dużym znaczeniu poznawczym i aplikacyjnym.

2. Ocena merytoryczna pracy

Oceniana rozprawa doktorska przedstawia metodę syntezy bimetalicznych nanocząstek AuCu na nanostrukturyzowanym podłożu tytanu i ditlenku tytanu (TiO₂), metodą anodyzacji elektrochemicznej, trawienia chemicznego i rozpylania magnetronowego oraz możliwość ich zastosowania w roli materiałów elektrodowych. Bimetaliczne nanocząstki AuCu zostały osadzone na dwóch rodzajach materiałów nośnych, takich jak folia tytanowa pokryta nanodołkami lub nanorurkami TiO₂. Po optymalizacji procesu wytwarzania nanostruktur złota, miedzi i tytanu oraz zastosowaniu obróbki termicznej (uwzględniając temperaturę, czas, szybkość grzania, atmosferę gazową) Doktorantka dokonała szczegółowej charakterystyki morfologii, właściwości optycznych i strukturalnych, a także aktywności elektrochemicznej i fotoelektrochemicznej wytworzonych nanokompozytów.

We wprowadzeniu („*Introduction*”) liczącym 8 stron Doktorantka bardzo syntetycznie, a jednocześnie szczegółowo opisała podstawy teoretyczne i aktualny stan

wiedzy z zakresu nanomateriałów funkcjonalnych, koncentrując się na ich zastosowaniu w technologii energii elektrycznej, zwłaszcza w energetyce słonecznej. Doktorantka przedstawiła wpływ rozmiaru, kształtu, struktury i homogeniczności nanomateriałów na właściwości elektryczne i optyczne nanomateriałów oraz różne metody syntezy nanocząstek. Ponadto Doktorantka opisała procesy zachodzące w półprzewodnikach wykazujących przewodnictwo typu p i n oraz stosowane modyfikacje materiałów, w celu zwiększenia ich aktywności w zakresie światła widzialnego.

W rozdziale „*Aim and objectives*” Doktorantka sformułowała cel główny rozprawy doktorskiej jako: wytwarzanie i charakterystyka nanostruktur złota, miedzi i tytanu, uwzględniając zmiany w morfologii materiału, strukturze, właściwościach optycznych, elektrochemicznych oraz fotoelektrochemicznych w wyniku różnych parametrów obróbki. Wytworzone materiały były testowane jako fotoelektrody do fotogeneracji prądu w świetle widzialnym, rozkładu wody do tlenu i wodoru oraz procesach utleniania alkoholi wykorzystywanych w ogniwach paliwowych. Ponadto Doktorantka na podstawie celu głównego pracy opisała zakres badań, na podstawie których można domyślać się jakie były cele szczegółowe pracy doktorskiej.

W rozdziale szóstym „*Methods*” Doktorantka bardzo szczegółowo opisała metodykę badań oraz uzasadniła przyjęty w pracy plan badań. Rozdział ten stanowi rozwinięcie „*Introdution*” i na podstawie zawartego w nim przeglądu literatury wyjaśniono założenia do prac badawczych. W rozdziale tym Doktorantka opisuje metodę wytwarzania nanodołków Ti i nanorurek TiO_2 , metodę nanoszenia nanocząstek Au, Cu, CuAu, metodę modyfikacji termicznej oraz niezwykle mnogie metody charakterystyki otrzymanych nanomateriałów jakimi były: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), mikroskopia sił atomowych (AFM), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), (EDS), spektroskopia UV-Vis, (XRD), spektroskopia Ramana, spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS), promieniowanie synchrotronowe, woltamperometria cykliczna, woltamperometria z liniową zmianą potencjału, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS), wydajność konwersji foton-elektron, teoria funkcionau gęstości.

Należy w tym miejscu podkreślić mnogość zastosowanych metod badawczych, którymi Doktorantka posługiwała się podczas prowadzenia badań naukowych. Zdecydowaną większość pomiarów Doktorantka przeprowadzała samodzielnie, co opisano w rozdziale 6 określając udział Doktorantki w procesie przeprowadzania badań i ich interpretacji.

W rozdziale siódmym „*Results*” Doktorantka przedstawiła wyniki badań opublikowanych w każdej z prac składających się na jednotematyczny cykl publikacji. Sposób zaprezentowania każdej publikacji w postaci krótkiego wprowadzenia, opisu metodyki, uzyskanych wyników i syntetyczne wnioski znacząco ułatwia Czytelnikowi zapoznanie się z treścią prac i uwypukla osiągnięte rezultaty w aspekcie pracy doktorskiej. Dołączenie treści artykułów i materiałów dodatkowych do tego rozdziału zaburza jednak czytelność i subiektywnie sugeruję dołączyć je jako załączniki do autoreferatu.

W publikacji **A1** Doktorantka wytworzyła nanodołki tytanu, które następnie modyfikowano chemiczne poprzez osadzenie nanocząstek złota, nanocząstek miedzi oraz bimetaliczne nanocząstki AuCu rozmieszczonych w formie nanomozaiki, następnie poddanych modyfikacji termicznej. Potwierdzono najlepszą aktywność w reakcji wydzielania tlenu dla nanokompozytu bimetalicznych nanocząstek AuCu osadzonych na platformie nanodołków Ti. Dla materiałów tych wykazano znacznie wyższą gęstość prądu niż monometaliczna elektroda zbudowana z nanocząstek Au osadzonych na nanodołkach Ti (TiNDs).

W publikacji **A2** Doktorantka zbadała wpływ temperatury wygrzewania (100-600 °C) AuCu/TiND na aktywność fotoelektrochemiczną. Uzyskane wyniki badań potwierdziły, że szybka termiczna obróbka ma pozytywny wpływ na generację prądu fotoelektrycznego w szerokim zakresie potencjału. Nanocząstki AuCu osadzone na platformie Ti poddanej termicznej modyfikacji w 600 °C wykazują szerokie pasmo absorpcji od 300 nm do 1000 nm. Ponadto próbki wygrzewane w 600 °C charakteryzowały się najwyższym efektem fotoelektrycznym podczas oświetlania UV-vis, generującymi skuteczne pary e-h.

W artykule **A3** celem badań było osadzenie nanocząstek AuCu na nanodołkach Ti poprzez procesy rozpylania magnetotronowego i wygrzewania. Wyniki wykazały, że krótki czas wygrzewania, tj. 1 minuta, pozytywnie wpłynął na aktywność fotoelektrochemiczną struktur bimetalicznych AuCu na TiNDs. Elektroda AuCu/TiNDs wygrzewana przez 1 minutę uzyskiwała najwyższy fotoprąd przy +0.3 V pod światłem widzialnym i UV-Vis, około 80 i 3 razy wyższy niż TiNDs.

Artykuł **A4** opisuje proces wytwarzania elektrod AuCu/TiNDs szybko termicznie wygrzewanych w temperaturze 600 °C w różnych atmosferach. Wyniki wykazały, że termiczna obróbka w atmosferze wodoru pozwoliła uzyskać nanokompozyt AuCu/TiNDs aktywny pod wpływem oświetlenia światłem widzialnym, z fotoprądem około 27 razy wyższym niż dla TiNDs uwodorowanych.

W artykule **A5** skupiono się na nanocząstkach AuCu wytworzonych podczas szybkiego termicznego wygrzewania cienkich warstw stopu AuCu osadzonych na nanorurkach TiO₂ (TNTs). Stwierdzono, że modyfikowane AuCu/TNTs wygrzewane w atmosferze argonowej wykazywały najwyższy fotoprąd pod światłem widzialnym i UV-Vis, około 37 i 2 razy wyższy niż TNTs.

W artykule **A6** elektroda AuCu/TNTs wygrzewana w argonie w temperaturze 450 °C została zastosowana jako materiał aktywny w procesie elektrochemicznego utleniania alkoholu, przyspieszanego przez oświetlenie światłem widzialnym. Najwyższa gęstość prądu została zarejestrowana dla utleniania glicerolu.

Cel główny zawarty w autoreferacie znalazł swoje odpowiedniki w publikacjach wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Przedstawione przez Doktorantkę wyniki badań potwierdziły realizację celu głównego pracy oraz przedstawionego zakresu badań.

Największym osiągnięciem opisanych wyników jest udowodnienie unikalnych właściwości optycznych, elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych bimetalicznych



nanostruktur AuCu w porównaniu do ich monometalicznych odpowiedników. Poprzez kompleksowe badania nad procesem wytwarzania i charakterystyki tych nanostruktur na platformach TiNDs i TNTs, ustalono ich zdolność do zwiększenia absorpcji światła widzialnego oraz istotnego wzrostu aktywności fotoelektrochemicznej pod wpływem tego światła. To odkrycie stanowi istotny krok w kierunku efektywniejszych procesów fotokatalitycznych, co może mieć znaczący wpływ na rozwój technologii zrównoważonego rozwoju, takich jak produkcja energii słonecznej i elektroliza wody.

Całość pracy wskazuje na potencjał zastosowania uzyskanych materiałów w nowych technologiach konwersji energii słonecznej oraz produkcji efektywniejszych ogniw słonecznych i paliwowych, co stanowi istotny wkład w rozwój przemysłu energetycznego.

3. Wartość naukowa rozprawy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów, składającego się z sześciu oryginalnych publikacji naukowych, w których Doktorantka jest pierwszym autorem. Doktorantka podjęła się realizacji ambitnego interdyscyplinarnego zadania o charakterze eksperymentalnym. Badania dotyczą wytworzenia nanokompozytu składającego się z nanorurek ditlenku tytanu lub nanodołków tytanu domieszkowanych nanocząstkami złota, miedzi lub bimetalicznymi nanocząstkami AuCu.

W światowej literaturze pierwsze doniesienia dotyczące wytworzenia bimetalicznych nanocząstek AuCu opublikowano w 2003 roku, a do dnia 23.04.2024 r. opublikowano wyłącznie 114 prac naukowych związane z tą tematyką (dane na podstawie bazy *Web of Science*, słowa kluczowe „*bimetallic nanoparticles AuCu*”). Połączenie bimetalicznych nanocząstek AuCu z nanostrukturyzowanym podłożem TiO₂ stanowi jeszcze większą wartość naukową i nowość rozprawy doktorskiej.

Opracowane nanostruktury zostały poddane charakterystyce morfologicznej, optycznej, elektrochemicznej i fotokatalitycznej w celu określenia ich potencjalnego zastosowania w roli materiałów elektrodowych. Uzyskane wyniki potwierdziły aktywność wytworzonej elektrody w procesie rozszczepiania wody oraz utleniania alkoholu, wspomaganego oświetleniem światłem widzialnym. Podjęta w pracy tematyka badawcza dot. zastosowania ww. nanokompozytu w roli elektrody stanowi niezwykle pionierski kierunek badawczy. Zarówno tematyka badawcza, jak i wyniki badań prowadzonych przez Doktorantkę (opisane w rozdziale 2 niniejszej recenzji) stanowią oryginalny wkład naukowy i są cennym dodatkiem w zakresie modyfikacji powierzchniowej tytanu, wytwarzania bimetalicznych nanocząstek i ich zastosowania w ogniwach słonecznych, ogniwach paliwowych i produkcji zielonej energii.

Podjęta przez Doktorantkę tematyka związana z nanotechnologią, transformacją energetyczną stanowi niezwykle nowy i istotny społecznie temat badawczy.

Podsumowując tę część opinii stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska zawiera wartościowe wyniki zarówno o charakterze poznawczym, jak



i praktycznym i tym samym przyczynia się do rozwoju wiedzy w dyscyplinie inżynieria mechaniczna, a w szczególności w obszarze modyfikacji powierzchniowych tytanu i opracowaniu nowych nanomateriałów stosowanych w roli elektrod. Do najistotniejszych osiągnięć Doktorantki należą:

- Opracowanie technologii wytwarzania bimetalicznych nanocząstek AuCu i procesu ich osadzania na nanostrukturyzowanym podłożu tytanu i tlenku tytanu.
- Kompleksowa charakterystyka własności optycznych, strukturalnych, fizykochemicznych i elektrycznych kombinacji nanocząstek złota, nanocząstek miedzi, bimetalicznych nanocząstek AuCu, nanodołków Ti oraz nanorurek TiO₂ w różnych konfiguracjach tj. własności warunkujących zastosowanie wytworzonych nanokompozytów w roli elektrod wykorzystywanych w ogniwach paliwowych.

4. Uwagi szczegółowe i krytyczne

W tym punkcie przedstawiam pewne wątpliwości i uwagi krytyczne, które nasunęły się po przeczytaniu recenzowanej rozprawy. Najważniejsze z nich to:

- 1) W rozdziale 5 zdefiniowano cel główny pracy: *„Celem głównym pracy doktorskiej było wytworzenie i charakterystyka nanostruktur złota, miedzi i tytanu uwzględniając zmiany w morfologii i strukturze, we właściwościach optycznych i elektrochemicznych oraz w aktywności fotoelektrochemicznej na skutek różnych parametrów wytwarzania.”* (strona nr 23).
Tak zdefiniowany cel pracy wydaje się być zbyt ogólny i nie wskazujący jednoznacznie o jakie nanostruktury chodzi.
- 2) W pracy nie sformułowano żadnej hipotezy badawczej czy pytań badawczych. Hipotezy badawcze można odnaleźć w opublikowanych artykułach naukowych stanowiących cykl publikacji, jednak w autoreferacie powinna zostać zawarta zbiorcza hipoteza/y badawcza/e.
- 3) Jakie było kryterium wyboru parametrów morfologicznych nanorurek TiO₂ (średnica i wysokość) oraz nanodołków Ti (średnica). Jak zmiana tych parametrów może wpływać na właściwości fotokatalityczne?
- 4) Dlaczego Doktorantka używa określenia nanodołki tytanu, zamiast nanodołki ditlenku tytanu skoro w badaniach XRD (publikacja A3, str. 131 oraz publikacja A4, str. 151) potwierdzono obecność odmian krystalograficznych TiO₂: rutylu i anatazu?
- 5) W rozprawie doktorskiej nie zastosowano jednakowego oznaczenia nanodołków Ti, zamiennie używane jest TiND (np. str. 69) oraz TiNDs (str. 207)

Kwestie, które zostały omówione powyżej nie obniżają wartości naukowej rozprawy. Powinny być jednak uwzględnione w dalszej pracy naukowej czy też przy publikowaniu wyników badań. Przedstawione uwagi i pytania mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją pozytywną ocenę merytoryczną osiągnięć Doktorantki zaprezentowanych w dysertacji.

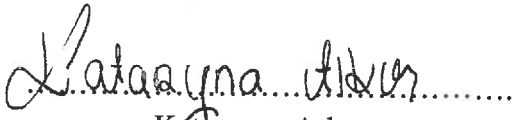
5. Wniosek końcowy



Po zapoznaniu się z treścią recenzowanej rozprawy stwierdzam, że stanowi ona istotny przyczynek naukowy do opracowania oryginalnej metody wytwarzania nanocząstek złota, miedzi i bimetalicznych nanocząstek AuCu oraz ich osadzania na powierzchni nanodołków Ti oraz nanorurek TiO₂ w celu poprawy właściwości fotokatalitycznych. Pomimo uwag, jedynie natury polemicznej, uważam, że praca jest przygotowana czytelnie i niezwykle starannie. Wyniki badań są unikatowe i bardzo ciekawe. Imponujący jest wachlarz zastosowanych metod badawczych, które zrealizowano w taki sposób, że wyniki badań uzupełniają się i ogólnie stanowią spójną całość.

Stwierdzam, iż przedstawiona praca doktorska Pani mgr inż. Wiktorii Lipińskiej 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 wnioskuję o przyjęcie tej Rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Wiktorii Lipińskiej 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 wnioskuję o nadanie wyróżnienia tej rozprawie.


Katarzyna Arkusz