

Prof. dr hab. inż. Andrzej Zieliński
Ul. Kurpiowska 11 B/4
81-554 Gdynia
Profesor Emeritus Politechniki Gdańskiej

Recenzja pracy doktorskiej
mgr inż. Wiktorii Lipińskiej

pod tytułem: Fabrication of gold, copper and titanium nanostructures obtained during thermal processing and their characteristics

przygotowanej pod kierunkiem: dr hab. inż. Katarzyny Siuzdak, profesora IMP PAN

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Maszyn Przepływowych im. Roberta Szewalskiego PAN w Gdańsku. Podstawa prawna recenzji to art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.).

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera cztery elementy:

1. Ocenę wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria mechaniczna;
2. Ocenę wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora;
3. Ocenę wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego;
4. Wniosek o wyróżnienie wraz z merytorycznym uzasadnieniem.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Tematem rozprawy są zgodnie z jej tytułem sposoby wytwarzania nanostruktur złota, miedzi i tytanu. W węższym ujęciu rozprawa prezentuje nową metodę wytwarzania bimetalicznych nanocząstek AuCu na nanostrukturyzowanym podłożu tytanu i ditlenku tytanu. Jest to bardzo aktualny temat, dotyczący rozwoju nowych materiałów elektrodowych umożliwiających zastosowanie w urządzeniach do fotogeneracji prądu w świetle widzialnym, rozkładu wody na tlen i wodór oraz utleniania alkoholi wykorzystywanych w ogniwach paliwowych. Podstawą rozprawy jest cykl sześciu publikacji, pokazanych w manuskrypcie. Rozprawa liczy 237 stron, w tym 53 rysunki i 11 tabel. Jest napisana w języku angielskim, co nie jest częste, choć dzięki temu istnieje zwiększona szansa na zapoznanie się z nią naukowców spoza Polski.

Rozprawę rozpoczyna strona tytułowa, podziękowania, wykaz grantów pomocnych w finansowaniu badań oraz spis treści. Warto podkreślić, że badania doktorantki znalazły wsparcie dzięki projektom NCN PRELUDIUM „Ordered mosaic of the bimetallic Au-Cu nanoparticles onto the conductive substrate – fabrication and properties” oraz Solaris National Synchrotron Radiation Centre “The effect of atmosphere on AuCu structure properties during rapid thermal treatment”.

Pierwsze trzy rozdziały rozprawy to Abstract, jego tłumaczenie na polski i obszerna lista skrótów. Nie mam uwag co do tych rozdziałów.

Rozdział czwarty nosi nazwę Introduction i jest poświęcony zwięzłej prezentacji stanu wiedzy w zakresie tematyki rozprawy, stanowiąc kompendium podobnych wstępów w sześciu artykułach stanowiących fundament rozprawy. Rozdział liczy osiem stron i omawia w pierwszym podrozdziale materiały funkcjonalne, głównie nanomateriały i ich zastosowanie w konwersji energii, uzasadniając przekonywująco wybór do badań nanostruktur złota i miedzi. W drugim podrozdziale doktorantka charakteryzuje półprzewodniki o konduktancji typu p i n, w tym właściwości optyczne nanotlenku tytanu, jego domieszkowanie dla poprawy aktywności fotoelektrochemicznej, a bardziej szczegółowo domieszkowanie tlenkami miedzi. Całość oparta jest na 51 cytowaniach. Nie mam uwag co do tej części rozprawy uznając ją za ważną o tyle, że pozwala ona zrozumieć i zaakceptować wybór materiałów do badań.

W rozdziale piątym doktorantka prezentuje cele i zakres badań. Za główny cel pracy doktorskiej uznaje ona wytwarzanie i charakterystykę nanostruktur złota, miedzi i tytanu z uwzględnieniem zmian morfologii, struktury, właściwości optycznych, aktywności elektrochemicznej i fotoelektrochemicznej materiału w zależności od parametrów przetwarzania. Zakres pracy obejmował: (1) wytworzenie uporządkowanej powierzchni tytanu z nanowgłębieniami (nanodołkami) poprzez anodowanie elektrochemiczne i trawienie chemiczne oraz modyfikację warstwami AuCu z wykorzystaniem napylania w polu magnetycznym i wyżarzania w piecu muflowym lub piecu do szybkiego wyżarzania termicznego, (2) wytwarzanie warstwy nanorurkowego tlenku tytanu poprzez utlenianie elektrochemiczne i następnie modyfikację warstwami AuCu w sposób, jak poprzednio, (3) badanie wpływu zmian pomiędzy bimetalicznymi warstwami AuCu, Au i Cu o różnej kolejności warstw, a monometalicznymi odpowiednikami Au lub Cu na właściwości materiałów, (4) badania wpływu temperatury, szybkości wyżarzania, czasu wyżarzania i rodzaju atmosfery na morfologię i właściwości nanostruktur AuCu osadzonych we wgłębieniach Ti oraz nanorurkach TiO_2 , (5) analiza metodami fizycznymi nanostruktur AuCu osadzonych na Ti/ TiO_2 , (6) badania właściwości optycznych podłoży Ti/ TiO_2 modyfikowanych AuCu, (7) charakterystyka elektrochemiczna i fotoelektrochemiczna nanomozaiki AuCu otrzymanej na nanowgłębieniach Ti i nanorurkach TiO_2 , (8) analiza aktywności elektrochemicznej i fotoelektrochemicznej, zwłaszcza reakcji wydzielania tlenu, reakcji wydzielania wodoru, generowania fotoprądu i utleniania alkoholu wspomaganego światłem.

Rozdział szósty liczący aż 43 strony i zawierający 136 cytowań poświęcony jest prezentacji metod stosowanych w pracy. Omawia on kolejno: (1) metody wytwarzania nanomateriałów przez elektrochemiczne anodowanie prowadzące do powstania struktur nanorurkowych i nanowgłębień, napylanie w polu magnetycznym i obróbkę cieplną, (2) techniki stosowane w charakterystyce morfologii powierzchni takie, jak mikroskopia elektronowa skaningowa (SEM), mikroskopia sił atomowych (AFM), mikroskopia elektronowa transmisyjna (TEM), spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), (3) techniki stosowane w badaniach właściwości optycznych, ściśle spektrofotometria w ultrafiolecie (UV-vis), (4) techniki używane do badań właściwości strukturalnych, jak dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia Ramana, rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS), metoda oparta na promieniowaniu synchrotronowym, rentgenowska spektrometria absorpcyjna (XAS), (5) techniki elektrochemiczne i fotochemiczne, jak woltametria cykliczna, woltametria liniowa, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, pomiary wydajności konwersji fotonu do elektronu, (6) teoria gęstości funkcjonalnej. Najważniejsze akcenty w tym rozdziale to wykazanie, dlaczego doktorantka stosowała te, a nie inne sposoby modyfikacji powierzchni i metody jej charakterystyki. Do pominięcia, moim zdaniem, była widoczna w wielu podrozdziałach

poświęconych technikom badawczym podręcznikowo ujęta historia ich rozwoju. Mimo tej drobnej uwagi uznaję za istotne wykazanie, wytworzenie nanostrukturizowanej powierzchni tytanu i jego warstwy tlenkowej może zostać uzyskane poprzez utlenianie elektrochemiczne z równoczesnym roztwarzaniem dla uzyskania warstwy nanorurkowej, zaś przez trawienie tej ostatniej warstwy – warstwy z nanowgłębieniami, zwanymi także nanodołkami. Zgadza się, iż nanoszenie nanozłota i nanosrebra przy pomocy napyłania w polu magnetycznym jest dobrym wyborem. Imponuje ogromna liczba technik badawczych wymienionych wcześniej. Wyjątkowe jest zwłaszcza zastosowanie synchrotronu. Uznaję, że doktorantka w tym rozdziale w przekonujący sposób uzasadniła i scharakteryzowała wszystkie aspekty zastosowanej procedury badawczej. Mam jednak kilka uwag wymagających wyjaśnienia lub uzupełnienia:

Uwaga 1. Doktorantka zastosowała krótkoczasowe wyżarzanie do uzyskania przemiany ditlenku tytanu z formy bezpostaciowej do krystalicznej. Co było w tym przypadku powodem ograniczenia czasu wyżarzania, co wiąże się wszak z niebezpieczeństwem niepełnej przemiany w anatazy lub rutyl?

Uwaga 2. Na jakiej podstawie doktorantka w swoim planie badań ujęła zastosowanie synchrotronu, drogiego przecież instrumentu, czego oczekiwała?

Uwaga 3. Omawiając metodologię chemii kwantowej doktorantka nie przytoczyła żadnego odnośnika do literatury, poświęcając tej metodzie zaledwie dwa zdania, przy czym w tym punkcie brak wyjaśnienia, do czego to podejście będzie stosowane.

Ponadto, w tym rozdziale pojawia się kilka niepoprawności językowych, i tak:

- Strona 26: *fluorite ions*. Prawidłowo: fluoride ions.
- Strona 28: brak wskazania odnośnika w podpisie pod rysunkiem – zapewne [66].
- Strona 30: *When the water content increases, TiO_2 starts to dissolve on the top of nanotubes*. Prawidłowo: to dissolve.
- Strona 35: *decrease of diffusion*. Dyfuzja nie może się zmniejszać, jedynie szybkość dyfuzji lub masa dyfundującej substancji maleje.
- Strona 35-36: *saturation of diffusion*. Dyfuzja nie może ulagać nasyceniu, czy chodzi o osiągnięcie stałej szybkości dyfuzji, czy o spadek szybkości do zera?
- Strona 36: *Grains size*. Poprawnie: Grain size.
- Strona 37: *annealer*. Poprawnie: annealing.
- Strona 51: *high binding energy side*. Poprawnie: high binding energy side.

Wyniki stanowiące rozdział siódmy zawarte są na 138 stronach. Zawierają one sześć artykułów i ich rozwinięte omówienia obejmujące istotne fragmenty publikacji, w tym wstępy literaturowe, wyniki badań i ich dyskusje oraz wnioski, w tym liczne rysunki i tabele. Te sześć artykułów będących podstawą pracy doktorskiej to publikacje wieloautorskie z liczbą autorów odpowiednio 6, 5, 5, 11, 5, 5, a głównie obok doktorantki jej promotorka oraz trzy inne osoby zaangażowane w ten problem badawczy. Doktorantka jest zawsze pierwszą autorką. Wszystkie publikacje znajdują się na liście JCR, przy czym ich łączna liczba punktów MNiSW to 810 (średnia 165 pkt.), zaś Impact Factor łącznie wynosi 41,7 (średnia 6,95). To wskaźniki bardzo wysokie, niesłychanie rzadko spotykane przeze mnie w ocenie prac doktorskich i dorobku doktorantów.

W pierwszym artykule (*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*) doktorantka wraz z zespołem prezentują oryginalny sposób wytwarzania nanomozajki AuCu na platformie tytanu z nanowgłębieniami metodą anodowania chemicznego, następczego trawienia, napyłania w polu magnetycznym złota i miedzi do uzyskania warstw o grubości 5 lub 10 nm i obróbki cieplnej w temperaturze 450°C lub 600°C. Tak wytworzone warstwy badano w aspekcie ich właściwości optycznych, strukturalnych (ściśle formy, w jakiej pierwiastek był obecny w warstwie), elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych. Dokonano

wyznaczyć widm refleksyjności warstw oraz charakterystyki stanów chemicznych złota i miedzi za pomocą XPS. Wyznaczono metodami woltametrii cyklicznej i liniowej zależności gęstości prądu od potencjału w świetle białym i przy braku światła. Scharakteryzowano proces redukcji tlenu za pomocą woltametrii liniowej. Stwierdzono, że największe wydzielanie tlenu (*oxygen evolution reaction OER*) występuje w przypadku warstw 5 nm Au/5 nm Cu, przy czym miedź stanowiła warstwę zewnętrzną. Bimetaliczne nanostruktury AuCu wykazywały 30-krotnie lepsze właściwości fotoelektrochemiczne w ciemności i 15-krotnie w świetle widzialnym. Właściwości elektrochemiczne i fotoelektrochemiczne przypisano obecności stopu AuCu i związków miedzi na powierzchni elektrody oraz maksimum pasma absorpcji przy długości fali 470 nm.

W artykule drugim (*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*) przedstawiono wyniki wstępnych badań aktywności fotoelektrochemicznej dla elektrody AuCu w warunkach wolnego wyżarzania (*MF – Muffle Furnace*) udowadniając, iż aktywność taka jest widoczna dla światła białego, natomiast przy szybkim wyżarzaniu (*Rapid Thermal Treatment – RTA*) elektrody 5Au5Cu na tytanie z nanowgłębieniami istotna aktywność fotoelektrochemiczna pojawia się, ale nie w świetle białym. Celem w badań było określenie wpływu zmian temperatury wyżarzania od 100°C do 600°C podczas szybkiej obróbki cieplnej (wysoka szybkość nagrzewania 45°C/s i krótkie wygrzewanie) stopu 10AuCu, jak też cienkich warstw 5Au/5Cu i 5Cu/5Au osadzonych na podłożu tytanowym z nanowgłębieniami na ich właściwości. Badano morfologię, właściwości optyczne i strukturalne oraz aktywność fotoelektrochemiczną. Postawiono hipotezę, że osadzanie różnych sekwencji warstw Au i Cu lub warstwy bimetalicznego stopu AuCu, a także zastosowanie różnych temperatur wyżarzania pozwoli na dostosowanie składu i rozkładu Au i Cu w nanocząstkach, co przełoży się na wartości fotoprądu. Wykazano, że szybka obróbka termiczna wpływa pozytywnie na generowanie fotoprądu w szerokim zakresie potencjałów. Największą zawartość tlenków miedzi uzyskano przy wyżarzaniu w temperaturze 300°C, przy czym widoczny był w tym przypadku dla nanostrukturyzowanych elektrod AuCu unikalny pik utleniania przy -0,17 V przy świetle widzialnym i w ultrafiolecie. Elektroda 10AuCu wyżarzona w tej temperaturze uzyskała przy tym piku gęstość prądu 11-krotnie większą od niewyżarzonej. Z kolei nanocząstki AuCu po wyżarzaniu w temperaturze 600°C posiadają szerokie pasmo absorpcji od 300 nm do 1000 nm, jak też najwyższą wartość fotoprądu w paśmie UV.

W kolejnym artykule (*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*) opisano próby prowadzące do uzyskania aktywności fotoelektrochemicznej nanocząstek AuCu nie tylko w świetle widzialnym przy -0,17 V oraz w ultrafiolecie od ok. -0,8 V do +0,8 V, ale w szerszym oknie potencjału. W tym celu proces napyłania w polu magnetycznym i wyżarzania termicznego podzielono na dwa etapy: (1) napyłanie i wyżarzanie warstwy Au w temperaturze 600°C, a następnie (2) osadzanie warstwy Cu i obróbka cieplna w temperaturze 300°C. Taką procedurę wybrano w celu sprawdzenia koncepcji, zgodnie z którą złoto stanowi jądro, zaś miedź i jej tlenki są płaszczem je otaczającym. Badania wykonano przy dwóch wartościach czasu wygrzewania po napyleniu złota, 1 minuta i 4 h, a także dwóch wartościach czasu nagrzewania, 30°C/s oraz 0,67°C/s. Stwierdzono, że przy zastosowaniu 1-minutowej obróbki cieplnej elektrody bimetaliczne AuCu charakteryzowały się wyraźnie zdefiniowanym pasmem odbicia w porównaniu do materiałów wyżarzanych przez 4 godziny. Najcenniejsza konkluzja to stwierdzenie, iż optymalne jest zastosowanie powolnego nagrzewania, które pozwala uzyskać wartości fotoprądu większe, w stosunku do próbki nagrzewanej szybko, 80-krotnie większe w świetle widzialnym i 3-krotnie wyższe w ultrafiolecie.

W czwartym artykule (*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*) przedstawiono wyniki badań wpływu atmosfery wyżarzania w 600°C przez 30 min przy szybkości nagrzewania 40°C/s na morfologię, właściwości strukturalne i optyczne nanostruktur AuCu, w tym wykorzystując promieniowanie synchrotronowe. Nanostruktury wyżarzano w powietrzu, w próżni, argonie i wodorze. Najwyższą aktywność fotoelektrochemiczną w zakresie światła widzialnego uzyskano dla nawodorowanej elektrody AuCu. Badania promieniowania synchrotronowego pozwoliły wyróżnić trzy strefy, dwie warstwy i rdzeń, przy czym w warstwie górnej o grubości 2-3 nm stwierdzono największą ilość tlenku Cu₂O. Uwodornienie, jak tłumaczy doktorantka, ma pozytywny wpływ na aktywność fotoelektrochemiczną w świetle widzialnym nanostruktur AuCu na nanorurkowej warstwie ditlenku tytanu ze względu na efektywną konfigurację akceptor-donor materiału podłoża TiO₂/Ti domieszkowanego nanostrukturą AuCu.

W następnym artykule (*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*) cele badań były takie, jak uprzednio, ale chodziło o porównanie efektów fotoelektrochemicznych przy zmianie temperatury wyżarzania z 600°C na 450°C przy równoczesnym przedłużeniu czasu obróbki cieplnej z 30 min do 1 h. W tym badaniu stwierdzono, przeciwnie do uprzedniego artykułu A4, największy wzrost fotoprądu po wyżarzaniu w atmosferze argonu, w świetle widzialnym i ultrafiolecie przy -0,17 V. Wykazano na podstawie spektrometrii UV-vis silniejszą absorpcję promieniowania świetlnego w zakresie od 400 nm do 650 nm. Co bardzo interesujące, analiza XPS ujawniła powstanie unikalnego stopu CuAuTi po wyżarzaniu w argonie. Istotne jest stwierdzenie, że w badanej elektrodzie pojawienie się niewielkiej ilości tlenków miedzi w formie nanocząsteczek tworzy w tym półprzewodniku typu n dodatkowe heterozłącze p-n zwiększające fotoaktywność w świetle widzialnym.

W ostatnim artykule (*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*) zajęto się stwierdzeniem, czy struktury bimetaliczne AuCu osadzone na nanorurkowej warstwie ditlenku tytanu wykazują aktywność w kierunku utleniania alkoholu, a także utleniania wspomaganego światłem białym. Badano nanostruktury AuCu w formie cienkich warstw lub nanocząstek osadzonych na nanorurkowej warstwie ditlenku tytanu. Wykazano, że elektrody AuCu były elektrokatalitycznie aktywne zarówno w stosunku do glikolu etylenowego, jak i gliceryny. Największą gęstość prądu uzyskano w roztworze gliceryny dla elektrody wytwarzanej przez osadzanie nanocząstek.

Podsumowując stwierdzam, że wszystkie uzyskane wyniki zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach po uzyskaniu pozytywnych recenzji. Mam kilka uwag co do treści ich omówienia sporządzonego przez doktorantkę:

Uwaga 4. Dotyczy wszystkich artykułów. Proszę o wyjaśnienie terminu “annealing rate”? Czy jest to, zgodnie z polską terminologią, szybkość nagrzewania? Wyżarzanie jest standardowo prowadzone w stałej temperaturze, nie można mówić więc o jego szybkości, czy nie poprawniej byłoby *heating rate*?

Uwaga 5. Dotyczy artykułu A2. W jakiej atmosferze prowadzono wyżarzanie?

Uwaga 6: Dotyczy artykułu A3. Co było powodem zastosowania w planie badań aż tak znacznie różnych szybkości wygrzewania i czasu wyżarzania warstwy złota? Czy nie pojawiały

się zmiany powierzchni w formie spękań tytanu i odrywania nanocząstek złota w przypadku zastosowania drastycznie szybkiego nagrzewania, czy takie obserwacje były prowadzone?

Uwaga 7. Dotyczy artykułu A4. Jaki był powód zmiany szybkości nagrzewania z 30°C/s na 40°C/s, w porównaniu do procedury przedstawionej w artykule A3?

Uwaga 8. Dotyczy artykułu A4. Proszę o przedstawienie modelu tłumaczącego, dlaczego wyżarzanie w wodorze prowadzi do wzrostu aktywności elektrochemicznej, co takiego zachodzi na powierzchni lub w warstwie wierzchniej – adsorpcja, absorpcja, dyfuzja, zmiana siły wiązań itp. Przytoczone w opisie artykułu zdanie (*Hydrogenation has positive effect on photoelectrochemical activity under visible light of AuCu nanostructures on TiND due to the efficient acceptor-donor configuration of AuCu doped TiO₂/Ti platform material*) ma ogólny charakter i mówi o efekcie, nie przyczynie.

Uwaga 9. Dotyczy artykułu A4. W artykule we wnioskach znajduję najpierw informację, iż dla nawodorowanego tytanu z nanowgłębieniami i nanostrukturą AuCu miedź nie występuje we wnętrzu (rdzeniu) materiału, zaś dla utlenionego – występuje. Proszę o wyjaśnienie, skąd taka różnica; osobiście spodziewałbym się, że ośrodek utleniający spowoduje tak znaczne utlenienie miedzi, że jej dyfuzja w formie atomowej stanie się znikomo mała, tymczasem jest odwrotnie.

Uwaga 10. Dotyczy artykułu 5. Doktorantka pisze w Introduction “*In the article A5 thin AuCu layers deposited on TiO₂ nanotubes were rapidly thermal annealed at 450 °C with heating rate of 40 °C/s in various atmospheres such as air, vacuum, argon and hydrogen. In the article A5 the same variety of annealing atmospheres (air, vacuum, argon, hydrogen) as well as the heating rate of 40 °C/s as in article A4 were chosen. However, the temperature was changed to 450 °C*”. Rozumiem, że ten fragment powinien brzmieć “*In the article A4 thin AuCu layers deposited on TiO₂ nanotubes were rapidly thermal annealed at 600 °C with heating rate of 40 °C/s in various atmospheres such as air, vacuum, argon and hydrogen. In the article A5 the same variety of annealing atmospheres (air, vacuum, argon, hydrogen) as well as the heating rate of 40 °C/s as in article A4 were chosen. However, the temperature was changed to 450 °C*”; moje poprawki zostały podkreślone.

Uwaga 10. Dotyczy artykułu A5. Doktorantka pisze w Conclusions “*SPR effect from AuCu NPs enhances ability of light absorption*”. Ani w Conclusions w artykule, ani w jego wcześniejszym opisie nie znajduję rozwinięcia tego skrótu, może znanego specjalistom, ale ja proszę o pełną nazwę SPR.

Uwaga 11: Dotyczy artykułu A5. Badania wykazały pojawienie się fazy międzymetalicznej CuAuTi, wykazanej na podstawie wyników analizy XPS, po wyżarzaniu w argonie. Jednakże wcześniej, w artykule A2, taka faza występowała po wyżarzaniu w powietrzu (jak zakładam, bo brak takich danych, patrz uwaga 5), czy w tych badaniach nie obserwowano jej po wyżarzaniu w powietrzu, czy nie prowadzono badań XPS w tym przypadku?

Rozdział ósmy to wnioski (Conclusions) wypływające z wykonanych i zaprezentowanych w cyklu sześciu publikacji badań, choć jego treść wskazuje, iż jest to także podsumowanie. To, co najcenniejsze, to wskazanie na istotną nowość, jaką jest opracowanie procesu wytwarzania nanocząstek AuCu na tytanie z nanowgłębieniami i na nanorurkowej warstwie ditlenku tytanu poprzez anodowanie folii tytanowej, trawienie chemiczne, napyłanie w polu magnetycznym cienkich warstw złota, miedzi i stopu AuCu, a następnie wyżarzanie w różnych temperaturach, szybkościach nagrzewania, czasie wyżarzania i atmosferze, w jakiej prowadzony był ten proces. Do zalet tego sposobu wytwarzania doktorantka zaliczyła jego opłacalność, powtarzalność, dobrą adhezję i odporność na pękanie. Wykonane przy zastosowaniu bardzo wielu metod badania morfologii, właściwości optycznych i strukturalnych oraz aktywności elektrochemicznej i fotoelektrochemicznej pozwoliły stwierdzić, że wytworzone elektrody AuCu charakteryzują się zwiększoną absorbancją i znacznym zwiększeniem aktywności w świetle widzialnym. Wytwarzane elektrody są aktywne w

procesie rozszczepiania wody i utleniania alkoholu, wspomaganego światłem widzialnym, co pozwala na przewidywanie ich zastosowania w ogniwach słonecznych, ogniwach paliwowych i produkcji zielonej energii. Całkowicie zgadzam się z zamieszczonymi stwierdzeniami uznając opisane osiągnięcia za nowatorskie, ważne dla nauki i praktyki. Mam jedną tylko uwagę:

Uwaga 12. Doktorantka pisze „*Complex study of nanomaterials composition allowed to interpretate light-matter interactions*”. Proszę o rozwinięcie tego stwierdzenia, w szczególności jak skład nanomateriałów pozwalał na interpretację oddziaływań światło – materia, i o jakich oddziaływaniach tu mowa.

Rozdział 9 ilustruje dorobek naukowy doktorantki. Składa się on z 15 artykułów w czasopiśmie naukowych i 12 referatów konferencyjnych. Doktorantka wymienia także m.in. dwa staże naukowe w Marsylii we Francji oraz w Gdyni, udział w czterech projektach badawczych, współautorstwo patentu, udział w dwóch wydarzeniach popularno-naukowych, ukończenie ośmiu kursów, siedem nagród. To imponujący dorobek jak na ten etap rozwoju naukowego.

Rozdział 10 zawiera oświadczenia współautorów publikacji. Nie mam żadnych uwag uznając wkład doktorantki za dominujący i uprawniający ją do uznania wyników za podstawę rozprawy doktorskiej, nie negując przy tym ważnej roli wszystkich pozostałych współautorów.

Rozdział 11 i ostatni to spis cytowanej bibliografii zawierający aż 234 publikacje, co także jest ewenementem w rozprawach doktorskich.

3. Wniosek końcowy

Przedstawiona wcześniej charakterystyka rozprawy pozwala na ocenę, czy spełnia ona warunki stawiane tego rodzaju opracowaniom.

Stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska potwierdza niezbitą ogólną wiedzę teoretyczną doktorantki w dyscyplinie inżynieria mechaniczna. Jest to widoczne we wszystkich elementach rozprawy. Przegląd literatury zwięźle, ale wystarczająco omawia stan wiedzy w zakresie tematyki rozprawy, przedstawiony bardzo obszernie w sześciu publikacjach, które doktorantka uznała za przesłankę do swojego wniosku o stopień doktora. W szczególności przegląd prezentuje materiały funkcjonalne, głównie nanomateriały możliwe do zastosowania w konwersji energii, dalej półprzewodniki o konduktancji typu p i n, w tym właściwości optyczne nanotlenku tytanu i możliwości jego domieszkowania dla poprawy aktywności fotoelektrochemicznej. O jej wiedzy świadczy wyczerpujące omówienie wielu technik badawczych: fizycznych, mechanicznych, elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych. O opanowaniu tych zagadnień świadczy także ich właściwe zastosowanie w określeniu celów pracy, planowaniu badań, ich samodzielnemu wykonaniu w przeważającej większości przypadków, właściwej interpretacji wyników, jak też umiejętnej dyskusji, od analizy do syntezy.

Jestem zdania, że rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez doktorantkę. W szczególności podstawę ku temu dają: opracowanie i analiza obecnego stanu wiedzy, określenie celów badawczych i planu badań, wykonanie ogromnej liczby eksperymentów przy parametrach procesowych i metodach badawczych umiejętnie dobieranych w zależności od uprzednio uzyskiwanych wyników, wreszcie w ogromnym stopniu samodzielna analiza poczynionych obserwacji i pomiarów oraz rzetelna naukowa ich dyskusja i wnioskowanie. Sześć artykułów stanowiących bazę rozprawy są dziełami współautorskimi, ale doktorantka jest zawsze pierwszą autorką, zaś rola pozostałych współautorów, zgodnie z ich oświadczeniami, to wykonanie badań metodami SEM, XRD, AFM, XPS, XAS, metodami optycznymi. Odnosić należy istotny wkład prof. Siuzdak będącej promotorką przewodu w określeniu celów pracy, planu badań, przygotowaniu publikacji. Jednak niezaprzeczalny jest wkład doktorantki w preparatykę nanostruktur, badania

elektrochemiczne i fotoelektrochemiczne, badania UV-vis, wreszcie współudział w badaniach morfologii.

Konkluduję wreszcie, że rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Świadczą o tym nowe nanostruktury warstwowe AuCu, wytwarzane na tytanie z nanowgłębieniami lub na nanorurkowej warstwie ditlenku tytanu, ich szczegółowa charakterystyka w aspekcie morfologii, aktywności elektrochemicznej i fotoelektrochemicznej stanowiąca zbiór bardzo wartościowych wyników o istotnym znaczeniu dla inżynierii mechanicznej, choć nie tylko, bowiem badania te są interdyscyplinarne. Doceniam zaprojektowanie wieloetapowego sposobu wytwarzania elektrod, od utleniania przez trawienie chemiczne, napyłanie w polu magnetycznym atomów złota i miedzi, dwuetapowe wyżarzanie, bardzo krótkie i długie, przy stosowaniu szybkiego lub wolnego nagrzewania, użycie wielu atmosfer ochronnych, w tym wodoru i argonu. Badania te doprowadziły do oryginalnej w skali światowej koncepcji nowych, bardziej wydajnych elektrod do ogniw solarnych i paliwowych, ale także utleniania alkoholi. Końcowy efekt został uzyskany po badaniach wielu zmiennych procesowych, w tym stanu powierzchni, sekwencji wytwarzania nanostruktur, temperatury, czasu, szybkości nagrzewania i atmosfery stosowanej w obróbce cieplnej. Otrzymane rozwiązanie nie jest znane w skali światowej.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria mechaniczna.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny, szeroki zakres, aktualność tematyki, proekologiczne znaczenie, zaliczam rozprawę do kategorii wybitnie dobrej i zasługującej na wyróżnienie. W szczególności za elementy uzasadniające mój wniosek uznaję opracowanie innowacyjnego sposobu wytwarzania nanostruktur warstwowych na bazie zastosowania i analizy wpływu wielu zmiennych procesowych, bardzo wyrafinowaną charakterystykę wytwarzanych nanostruktur oraz ich właściwości przy pomocy licznych technik badawczych, a jako końcowy efekt uzyskanie cennych materiałów dla potrzeb energetyki proekologicznej. Publikacja wyników badań w formie sześciu artykułów w czasopismach naukowych o uznanej międzynarodowej pozycji potwierdza międzynarodową rangę tej pracy. Na tej podstawie wnioskuję o uznanie rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Wiktorii Lipińskiej za wyróżniającą się.

/Andrzej Zieliński/

Gdynia, dnia 22 kwietnia 2024 r.