

Warszawa, 29 września 2023 r.

Prof. dr hab. inż. Mateusz Śmietana  
Politechnika Warszawska  
Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych  
Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki  
ul. Koszykowa 75  
00-662 Warszawa  
Tel. 22 234 6364  
Fax. 22 234 6063  
e-mail: [Mateusz.Smietana@pw.edu.pl](mailto:Mateusz.Smietana@pw.edu.pl)

### RECENZJA

**rozprawy doktorskiej pt. „Laser modification of the titania-based electrodes for energy conversion” autorstwa pana mgr inż. Jakuba Wawrzyniaka**

wykonana na wniosek Zastępcy Dyrektora ds. naukowych Instytutu Maszyn Przepływowych  
Polskiej Akademii Nauk z dnia 12.07.2023 r.

Rozprawa doktorska pana mgr inż. Jakuba Wawrzyniaka wpisuje się w dynamicznie rozwijany na świecie obszar badawczy dotyczący opracowania materiałów, w tym również nanostrukturyzowanych, na potrzeby energetyki. Należy stwierdzić, że tematyka rozprawy jest aktualna i istotna z punktu widzenia rozwoju nauk, w szczególności w ich zakresie inżynierijsko-technicznym. Podstawą przygotowania rozprawy są cztery wieloautorskie (5-8 współautorów) publikacje, gdzie na podstawie oświadczeń współautorów dołączonych do rozprawy, można ustalić, że p. Wawrzyniak jest autorem wiodącym. Prace zostały opublikowane w liczących się w środowisku naukowym czasopismach, których współczynnik wpływu (ang. *impact factor*) jest w zakresie 3,874-6,147, zaś liczba punktów MEiN w zakresie 100-140. Każda z publikacji jest podstawą odrębnego rozdziału. Publikacje zostały uzupełnione krótkim wstępem, zaś cały cykl niezależnym, również krótkim podsumowaniem. Rozprawa została przygotowana w całości w języku angielskim.

W rozprawie nie została zdefiniowana w sposób tradycyjny teza, którą Autor dowiódłby w ramach realizacji prac badawczych. Zamiennie, zdefiniowany został cel pracy jako wytworzenie materiału elektrodowego na potrzeby efektywnego rozkładu wody i w konsekwencji wytwarzania wodoru na potrzeby energetyki. Autor skupił się w szczególności na optymalizacji procesu wytworzenia nanorurek ditlenku tytanu z wykorzystaniem metody anodyzacji folii tytanowej oraz modyfikacji otrzymanych nanorurek z wykorzystaniem wiązki lasera impulsowego o nanosekundowej długości impulsu. Następnie, do poprawy właściwości istotnych z punktu widzenia realizacji celu rozprawy, zastosowano cienkie pokrycia uzyskanych nanostruktur wybranymi metalami. Ponadto, Autor przyjął za cel analizę na gruncie nauk podstawowych mechanizmów fizycznych i chemicznych związanych z poszczególnymi elementami realizacji prac w ramach rozprawy. Rozprawa ma bardzo syntetyczny charakter, przez co z punktu widzenia czytelnika

trudno jest odnaleźć szerszy kontekst realizacji badań i ich zakres. Fakt ten powoduje, że lektura rozprawy jest trudna, szczególnie w zakresie ustalenia, że Autor w sposób konsekwentny i przemyślany zmierzał do osiągnięcia wyznaczonego celu.

Rozprawa ma charakter doświadczalny i jest poświęcona przede wszystkim zagadnieniom z zakresu nanotechnologii i elektrochemii. Analizując szczegółowo jej treść można stwierdzić, że pierwsza część rozprawy (Rozdział 1) obejmuje problematykę wytwarzania nanorurek ditlenku tytanu z wykorzystaniem metody anodyzacji. W ramach wstępu do artykułu dotyczącego wpływu geometrii nanorurek jako krytycznego czynnika wpływającego na ich właściwości optyczne i fotochemiczne, Autor przedstawił krótki opis właściwości ditlanku tytanu i jego nanostruktur, w szczególności istotnych w ich zastosowaniach elektrochemicznych. Ponadto, przedstawiony został opis mechanizmu powstawania nanorurek podczas anodyzacji. Opis ten nie jest w moim przekonaniu pełny. Zabrakło przede wszystkim odniesienia do innych materiałów i pełnego uzasadnienia wyboru materiału do realizacji zamierzonego celu. Następnie, we wstępie do pierwszej z publikacji w ramach cyklu, zawarto spostrzeżenia, że dotychczasowe prace, gdzie inni autorzy podejmują próbę korelacji między geometrią nanostruktur i ich właściwościami, są rzadkie i trudne do interpretacji ze względu na przyjęcie do analizy wielu parametrów wejściowych. Autor zauważa siedem kluczowych parametrów metody wytwarzania, które mają wpływ na wzrost nanorurek i w konsekwencji wybiera szczególne ich wartości, jedynie przyjmując za zmienne potencjał i czas procesu. Za istotne geometryczne parametry wyjściowe procesu Autor przyjmuje z kolei długość nanorurek, odległość między nimi oraz średnicę. Bardzo syntetyczny charakter wstępu nie utwierdza czytelnika w przekonaniu, że wybór parametrów wejściowych, a także przyjętego zakresu zmian wybranych z nich, był w pełni świadomy. Zastanawia w szczególności wybór czasu procesu (2 i 5 godzin) jako parametru, który okazują się nie wnosić istotnych różnic. Jeśli wybór tego parametru jest uzasadniony w punktu widzenia osiągnięcia celu, to z pewnością powinien być wybrany inny zakres/wartości gwarantujące zmienność parametrów wyjściowych. Celowy wydaje się z kolei wybór potencjału jako parametru wejściowego, co jak potwierdza praca stanowiąca podstawę Rozdziału 1, pozwoliło na uzyskanie materiału elektrodowego o różnej nanostrukturze i w konsekwencji kolejne jego badania. Udział Autora w tej pracy, zgodnie z opisem w treści artykułu (str. 11 artykułu) polegał na przeprowadzeniu badań i weryfikacji wyników oraz uczestnictwie w przygotowaniu tekstu. Udział ten został w oświadczeniu doprecyzowany i poszerzony także o plan eksperymentu, optymalizację składu elektrolitu, wytworzenie nanostruktur, a także badania z wykorzystaniem spektroskopii Ramana i UV-Vis oraz metod elektrochemicznych. Autor odpowiadał za opis właściwości fizycznych nanostruktur i ich powierzchni. Przygotował również większość materiału ilustracyjnego, większość treści pracy i odpowiedzi na recenzje. Dyskusja wyników była głównie wsparta przez dwie inne osoby z grona współautorów, zaś pozostali współautorzy byli odpowiedzialni za analizy w zakresie wykorzystanych technik pomiarowych. Należy zauważyć, że podobny podział zadań dotyczy również kolejnych publikacji ujętych w ramach cyklu.



Nanostruktury  $\text{TiO}_2$  wytworzone na bazie doświadczeń opisanych w Rozdziale 1 posłużyły następnie jako przedmiot modyfikacji z wykorzystaniem wiązki lasera. Modyfikacja ta została opisana w Rozdziale 2. W pracy wykorzystano laser impulsowy, o czasie impulsu sięgającym nanosekund, co pozwoliło na termiczną modyfikację nanostruktur. Efektem było selektywne zamknięcie nanorurek na obszarze poddanym naświetleniu, bez zmiany ich cylindrycznego kształtu od strony podłoża, czyli też ich separacji. Efekt ten potwierdzono dla określonych zakresów gęstości energii promieniowania i dla wybranych długości fali. Zauważono, że modyfikacja wpłynęła na właściwości fizyczne nanomateriałów. Należy podkreślić, że mając na uwadze zachowanie cylindrycznej struktury, uzyskane wyniki są oryginalne i jak zauważają autorzy artykułu, pozwalają na liczne zastosowania. W przypadku tej również wieloautorskiej pracy, Autor rozprawy był odpowiedzialny za badania spektrometryczne oraz przygotowanie tekstu i materiału ilustracyjnego, a zgodnie z oświadczeniem dodatkowo także kluczowe elementy tej pracy, czyli wytworzenie nanomateriałów i ich modyfikację laserową.

Zdobyte umiejętności i doświadczenie pozwoliły na dalsze modyfikacje nanostruktur, w tym z udziałem cienkich warstw wybranych metali osadzonych przed modyfikacją laserową struktur. Rozdział 3 poświęcono wykorzystaniu niklu w celu poprawy efektywności elektrolizy wody z udziałem takiej, potencjalnie taniej, elektrody. Wstęp do trzeciej z prac jest ponownie bardzo skrótowy. Czytelnik nie dowiaduje się z niego jakie parametry elektrody są istotne z punktu widzenia planowanych zastosowań. Nie jest też jasne dlaczego wybór metalu na tym etapie padł na nikiel i dlaczego jako jego grubość wybrano 5 nm. Wyniki prac są jednak bardzo interesujące i pozwoliły na uzyskanie elektrody pracującej długoterminowo stabilnie i efektywnie. Szkoda, że autor nie pokusił się o porównanie wyników uzyskanych na tym etapie do innych materiałów elektrodowych. Udział Autora rozprawy w przygotowaniu artykułu, podobnie jak w przypadku tego ujętego w Rozdziale 2, obejmował realizację wybranych badań spektrometrycznych i elektrochemicznych, a także przygotowanie materiału ilustracyjnego i zgodnie z oświadczeniem również większości tekstu.

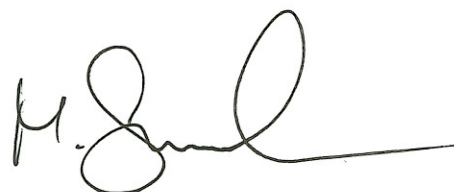
Prace związane z wykorzystaniem cienkiej warstwy innych metali, w tym przypadku również miedzi, kobaltu i żelaza, zostały opisane w Rozdziale 4. Jak wcześniej, również tutaj dobór materiałów i grubości warstw nie został uzasadniony. Prace zmierzały do wytypowania materiałów pozwalających na poprawę efektywności elektrolizy wody. Ten cel został osiągnięty, ale tylko częściowo. Została zauważona poprawa aktywności fotokatalitycznej i dla wybranych materiałów zaproponowano opis obserwacji odpowiadający modelowi złącza p-n. Wkład Autora rozprawy w powstanie pracy obejmował zakres podobny do poprzednich prac oraz dodatkowo opis mechanizmu działania układu.

Mając na uwadze rozprawę jako całość, należy zauważyć, że dobór wykorzystanych metod badawczych jest poprawny, a wyniki oryginalne i przydane z punktu widzenia nauk inżynierijsko-technicznych. Jednakże zdawkowa forma opisu towarzyszący cyklowi publikacji pozostawia czytelnika z szeregiem pytań, szczególnie w zakresie dokonywanych przez Autora

wyborów. Zdecydowanie brakuje szerszego kontekstu, którego oczekuje się od rozpraw doktorskich. Przede wszystkim wybory dotyczące zakresu wykorzystanych parametrów metod i procesów są niewystarczająco uzasadnione. Podobnie jeśli chodzi o uzupełnienie teoretyczne. Czytelnik z pewnością bardziej doceniłby osiągnięcia i uznał jako istotne, gdyby Autor zestawiał je z danymi literaturowymi dla innych materiałów i ich struktur, a także metod otrzymywania. Takiego porównania zabrakło nie tylko we wstępie, ale przede wszystkim w podsumowaniu.

Zaawansowanie merytoryczne treści publikacji stanowiących postawę do przygotowania rozprawy, wraz z deklaracją udziału Autora w przygotowaniu tych publikacji, pozwala przypuszczać, że pan mgr inż. Jakub Wawrzyniak posiadał umiejętności w zakresie metodyki i metodologii prowadzenia badań naukowych. Jestem przekonany, że współautorstwo pozostałych naukowców o wyśmienitym dorobku i pozycji w środowisku naukowym zagwarantowało wysoką jakość publikacji. Tej jakości nie dorównuje jednak materiał uzupełniający jedynie autorstwa p. Wawrzyniaka. Podobne spostrzeżenia dotyczą oryginalności dorobku. Osiągnięcia, szczególnie w zakresie selektywnej modyfikacji nanostruktur  $\text{TiO}_2$  i poprawy ich parametrów do zastosowań elektrochemicznych, są oryginalne, ale są też wspólnym osiągnięciem zespołu. Oryginalny wkład Autora rozprawy jest więc trudny do oceny, w szczególności biorąc pod uwagę skromny materiał uzupełniający będący jedynie Jego autorstwa.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa ma charakter eksperymentalny i obejmuje oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Autor wykazał dostateczną wiedzę teoretyczną dotyczącą dyscypliny naukowej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Mając to na uwadze, mimo istotnych braków, uznaję rozprawę za zadawalająco spełniającą wymagania zgodne z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023 poz. 742). Na tej podstawie wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Maszyn Przepływowych PAN o dopuszczenie pana mgr inż. Jakuba Wawrzyniaka do dalszych etapów postępowania.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, flowing letters that appear to be 'M. S. J.' followed by a long horizontal stroke.