



Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Lewandowska

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Krystyny Miki

pt.

Synteza nanostrukturalnych warstw tlenku cynku metodą anodowego utleniania oraz charakterystyka ich właściwości do zastosowań fotoelektrochemicznych

wykonanej pod opieką naukową prof. dr hab. Grzegorza Sulki (promotora) oraz dr hab.

Leszka Zaraski (promotora pomocniczego)

Uwagi ogólne o tematyce rozprawy

Kurczące się zasoby paliw kopalnych, a w szczególności związane z ich spalaniem zanieczyszczenie środowiska i zmiany klimatyczne zmuszają do poszukiwania alternatywnych źródeł czystej energii. Prace i badania w tym zakresie prowadzone są wielowątkowo i dotyczą takich zagadnień jak, rozwój fotowoltaiki i innych źródeł energii odnawialnej czy technologii wodorowych. Właśnie w ten kontekst produkcji ekologicznego wodoru w procesie fotoelektrochemicznego rozkładu wody wpisuje się recenzowana rozprawa doktorska. Jest to więc temat niezwykle aktualny, podejmujący aktualne wyzwania społeczne i technologiczne.

Produkcja wodoru w procesie fotoelektrochemicznego rozkładu wody wymaga zastosowania odpowiednich materiałów półprzewodnikowych o określonej charakterystyce struktury elektronowej (odpowiedniej szerokości przerwy wzbronionej i odpowiedniego położenia krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego względem potencjałów reakcji wydzielania wodoru). Wybór padł na tlenek cynku ze względu na fakt, że jest on tani i można go otrzymać w wielu formach: nanocząstek o różnych kształtach czy warstw powierzchniowych o różnej morfologii. W recenzowanej pracy skupiono się na metodach elektrochemicznych, a konkretnie utlenianiu anodowym cynku, które jest metodą względnie prostą, nie wymagającą kosztownej aparatury i łatwo skalowalną do skali przemysłowej. Taki dobór materiału badawczego i techniki jego wytwarzania jest w pełni uzasadniony.

Doktorantka postawiła sobie 6 celów szczegółowych, których nie będę w tym miejscu przytaczać, a które nie budzą wątpliwości.

Najważniejsze wyniki i ocena merytoryczna pracy

Recenzowana rozprawa jest zbiorem 4 publikacji opatrzonym około 50-stronicowym komentarzem, na który składają się krótka część literaturowa, w której doktorantka omawia podstawowe zagadnienia związane z ZnO, a szczególności jego nanostrukturami, metody elektrochemiczne otrzymywania nanostruktur ZnO, wodór jako paliwo oraz zagadnienia związane z fotoelektrochemicznym rozkładem wody; omówienie wykorzystywanych technik badawczych oraz dość szczegółowe omówienie wyników badań będących przedmiotem publikacji. W zbiorze 4 publikacji, jedna jest rozdziałem przeglądowym dotyczącym metod wytwarzania nanostrukturalnych form ZnO i ich zastosowań w monografii naukowej wydanej przez Elsevier pod redakcją naukową prof. Sulki, promotora rozprawy, a 3 pozostałe to artykuły naukowe opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych – 2 w czasopiśmie *Electrochimica Acta*, a 1 w *Applied Surface Science* (obydwa czasopisma mają współczynnik wpływu powyżej 7). Już fakt opublikowania wyników badań w takich czasopismach świadczy o ich dużej wartości naukowej.

Do pracy zgodnie z wymaganiami dołączone są oświadczenia współautorów o ich wkładzie w powstanie publikacji. Łącznie z doktorantką to 15 osób. Promotor i promotor pomocniczy brali udział w planowaniu badań, interpretacji wyników oraz korekcie manuskryptu, pozostałe osoby przeprowadzały specjalistyczne pomiary (kąąt zwilżania, spektroskopia Ramana, XPS, fotoluminescencji, XRD, termogravimetria, BET, UV-Vis) i były autorami odpowiednich fragmentów publikacji. Wkład doktorantki w powstanie artykułów to synteza ZnO w różnych formach strukturalnych, badania SEM otrzymanych materiałów, pomiar i interpretacja wyników XRD, UV-Vis, fotoprądów, pomiarów fotoelektrochemicznych, opracowanie obszernych części manuskryptów i odpowiedzi na uwagi recenzentów. Doktorantka była autorem korespondencyjnym artykułów zawierających wyniki eksperymentalne. Oświadczenie wydają się bardzo rzetelne i nie umniejszają ani nie powiększają roli żadnego ze współautorów. Zwraca jednak uwagę, że jedno z nich, dr Roberta Sochy z Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, pochodzi z 2019 roku (pozostałe z 2023) i dotyczy co prawda jednej z prac doktorantki, ale także dwóch innych, w których doktorantka nie jest współautorem.

Oczywiście można zadać sobie pytanie, czy przy tak dużej liczbie współautorów rola doktorantki była wystarczająca. Należy jednak pamiętać, że nawet przy tradycyjnych rozprawach doktorskich nie wszystkie badania są wykonywane przez doktoranta, a specjalistyczne pomiary wykonywane są przez osoby specjalizujące się w tych badaniach, często z innych grup badawczych. Uważam więc, że wkład doktorantki był tutaj najważniejszy. To ona (oczywiście w porozumieniu i pod opieką promotorów) określiła problem badawczy i przedstawiła jego kompleksowe rozwiązanie, co jest wymogiem

stawianym rozprawom doktorskim, korzystając oczywiście z pomocy specjalistów, aby scharakteryzować strukturę i właściwości użytkowe otrzymanych nanostruktur.

Program badawczy obejmował syntezę ZnO w postaci nanoporowatych warstw o ciemnym zabarwieniu oraz nanodrutów. Pierwszemu zagadnieniu poświęcone są 2 publikacje w czasopiśmie *Electrochimica Acta*, a drugiemu jedna w czasopiśmie *Applied Surface Science*. Ważnym aspektem prowadzonych prac był dobór parametrów wytwarzania nanostruktur ZnO, w tym składu roztworu oraz warunków anodyzacji i określenie ich wpływu na morfologię i skład chemiczny otrzymanych nanostruktur. Do charakterystyki otrzymanych nanostruktur wykorzystano szerokie spektrum technik badawczych już wcześniej wymienionych przeze mnie. W pierwszym artykule z serii skupiono się na wytwarzaniu nanoporowatych warstw ZnO w roztworze NaOH przy dwóch różnych potencjałach 2 i 4 V. Otrzymane warstwy miały morfologię gąbki i bezpośrednio po syntezie były silnie zdefektowanym ZnO. Zastosowane wyżarzanie w temperaturze 200°C znacząco poprawiło krystaliczność otrzymanych warstw. Miały one hydrofilowy charakter i charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą oraz silną absorpcją światła widzialnego, co czyniło je obiecującymi materiałami z punktu widzenia zastosowań fotokatalicznych i fotoelektrokatalicznych. Ten ostatni wątek został podjęty w drugiej publikacji dotyczącej ciemnych warstw ZnO, gdzie analizowano wpływ warunków wytwarzania na morfologię warstw oraz ich przydatność jako anody w procesie fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Za najlepsze uznano warstwy o grubości 1,6 µm, a aktywność fotoelektrochemiczna wzrasta po wyżarzaniu. W pracy tej pokazano także, że dla dłuższych czasów anodyzacji można w roztworze NaOH otrzymać ZnO w formie nanodrutów, czego wcześniej nie raportowano w literaturze. Jednak ta forma ZnO nie wpłynęła za znaczącą poprawę właściwości fotoelektrochemicznych.

Wątek wytwarzania nanodrutów ZnO podjęto w trzeciej pracy. Wykorzystano do ich wytworzenia również utlenianie anodowe cynku, ale w roztworach na bazie węglanów i wodorowęglanów. Wykazano wpływ pH roztworu na morfologię i sposób narastania nanodrutów, które bezpośrednio po anodyzacji zbudowane były z wcześniej nieznanego kompleksu. Zastosowana obróbka cieplna spowodowała rozpad prekursora i powstanie czystego ZnO. Otrzymane formy ZnO w postaci nanodrutów charakteryzowały się jednak względnie niską aktywnością fotoelektrochemiczną, ale wskazano na ich potencjał jako materiał sensoryczny.

Podsumowując, pracę uważam za wartościową i moja jej ocena jest w pełni pozytywna. Mam jednak drobne uwagi. Ograniczę je jednak do części poprzedzającej cykl artykułów, które już przeszły surowy proces recenzyjny w czasopismach. Po pierwsze, wydaje mi się, że źle się stało, że jednym z elementów zbioru publikacji jest artykuł przeglądowy dotyczący metod wytwarzania nanostrukturalnych form ZnO i ich zastosowań. Trochę inaczej bowiem pisze się artykuł przeglądowy, a trochę inaczej opisuje stan wiedzy w zakresie tematyki rozprawy doktorskiej. W efekcie zabrakło mi wyeksponowania nie tylko tego, co już wiadomo, ale właśnie czego nie wiadomo i jaki wkład w rozwój wiedzy ma przynieść

prezentowana rozprawa doktorska. Doktorantka ogranicza się jedynie do bardzo ogólnikowego stwierdzenia, że „nie wszystkie aspekty zostały przebadane w sposób wyczerpujący”. Czytelnik chciałby wiedzieć, jakie to aspekty i co to właściwie znaczy, że nie wyczerpująco. W konsekwencji cele rozprawy nie wynikają bezpośrednio z przeglądu stanu wiedzy. Uważam, że tę część pracy można było napisać lepiej.

Podobnie dla czytelnika, który nie jest bezpośrednio związany z tematyką rozprawy (a tak jest w moim przypadku), brakuje jakiegoś zdania wprowadzającego, dlaczego zdecydowano się na warstwy ZnO o ciemnym zabarwieniu. Czy było to celowe działanie czy przypadkowy wynik eksperymentu? Takie naświetlenie kontekstu badań znalazło się natomiast w opisie poprzedzającym omówienie wyników dla nanodrutów ZnO.

W opisie wyników zabrakło mi także choćby krótkiego akapitu porównującego właściwości fotoelektrochemiczne otrzymanych nanostruktur ZnO z badaniami innych autorów lub wynikami dla TiO₂. Czy otrzymany materiał jest konkurencyjny także pod względem właściwości, nie tylko prostoty syntezy i ceny.

Opinia końcowa

W opinii końcowej chciałabym stwierdzić, że uważam recenzowaną pracę za bardzo wartościową pod względem naukowym, podejmującą nowe wyzwania i odkrywającą nowe fakty naukowe i je interpretującą. Doktorantka przedstawiła oryginalne rozwiązania problemów badawczych i wniosła wkład w zrozumienie mechanizmów wzrostu nanostruktur ZnO o różnej morfologii, zależności pomiędzy parametrami syntezy a strukturą i morfologią ZnO oraz jego właściwościami fotoelektrochemicznymi. Opanowała także szereg metod badawczych materiałów. Z pełnym przekonaniem mogę więc stwierdzić, że rozprawa doktorska pt. **„Synteza nanostrukturalnych warstw tlenku cynku metodą anodowego utleniania oraz charakterystyka ich właściwości do zastosowań fotoelektrochemicznych”** spełnia wszystkie ustawowe warunki kwalifikujące ją jako rozprawę doktorską, a mgr inż. Krystyna Mika zasługuje na stopień doktora. Wnoszę więc o dopuszczenie jej do publicznej obrony i dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.



Warszawa, 11 października 2023