



Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pracownia Elektroanalizy Chemicznej
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel: (22) 5526200
Fax: (22) 5526434
E-mail: pkulesza@chem.uw.edu.pl

2 września 2016 roku

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ PANA MGR MARCINA KOBIELUSZA

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr Marcina Kobiulusza zatytułowana „Aktywacja cząsteczek C_1 w układach fotokatalitycznych. Wpływ struktury elektronowej na przebieg procesu” została wykonana w Zespole Fizykochemii Koordynacyjnej i Bionieorganicznej, w Grupie Fotokatalizy na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Wojciecha Macyka jako promotora. Praca ta była realizowana w ramach projektu badawczego TEAM przyznanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej, a także *EIT KIC InnoEnergy Project on New Materials for Energy Systems*.

Tematyka pracy obejmuje opis przygotowania oraz szeroką charakterystykę fizykochemiczną (w tym fotoelektrochemiczną i spektroskopową) nowych katalitycznych materiałów fotowoltaicznych do reformingu parowego metanu, a także do redukcji tlenku węgla(IV) i wody. Istotnym osiągnięciem pracy było opracowanie alternatywnej spektroelektrochemicznej metody pomiarowej umożliwiającej wyznaczenie gęstości niezajętych stanów elektronowych w wybranych półprzewodnikach takich jak tlenek tytanu(IV), tlenek cynku(II) czy siarczek cynku(II). Podjęte przez Pana mgr Marcina Kobiulusza badania z pogranicza elektrochemii, fotochemii, chemii nanomateriałów i chemii powierzchni zmierzające do rozwinięcia metodologii otrzymywania oraz lepszego zrozumienia działania różnych materiałów fotokatalitycznych są bardzo ważne zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i też ze względu na konieczność poszukiwania nowych koncepcji w energetyce słonecznej, w tym do foto-indukowanego generowania paliw.

Praca doktorska Pana mgr Marcina Kobiulusza składa się z następujących rozdziałów: *Wykazu skrótów*, (1) *Aktualnego stanu wiedzy* (części literaturowej opisującej szeroko materiały półprzewodnikowe, w tym w ich zastosowanie w fotokatalizie), (2) *dyskusji mechanizmów reakcji i wykorzystania Cząsteczek C_1 w fotokatalizie*, (3) *Celu*, (4) *Materiałów i metod* (metodyki badań oraz procedur pomiarowych i syntetycznych), (5) *Wyników i dyskusji* (części eksperymentalnej), (6) *Podsumowania i wniosków, Bibliografii i opisu*

Dorobku naukowego, a także *Streszczenia pracy* (w języku angielskim). Należy podkreślić, że część literaturowa pracy, czyli prezentacja aktualnego stanu wiedzy obejmuje bardzo staranny opis właściwości elektronowych i optycznych półprzewodników, ich zachowania się na granicy faz z ciekłym elektrolitem oraz fotostabilności, właściwości fotoelektrochemicznych, problemu rekombinacji nośników ładunku, wydajności procesów fotokatalitycznych i parametrów charakteryzujących stan powierzchni i strukturę elektronową, a także dyskusję właściwości fotoelektrochemicznych i charakterystyki redoks materiałów półprzewodnikowych. Wiele uwagi poświęca też Autor dyskusji procesów fotochemicznych i fotofizycznych zachodzącym w kryształach półprzewodników. Ponadto Autor w części literaturowej dokonuje krytycznego przeglądu metod wyznaczania gęstości stanów. Następnie Pan mgr Kobielski definiuje cel pracy: opracowanie zmodyfikowanej metody spektroeletrochemicznej umożliwiającej precyzyjne określenie energetyki pasm fotokatalizatorów heterogenicznych bez zaniechania istnienia innych stanów elektronowych, a także zbadanie wpływu struktury elektronowej zaproponowanych fotokatalizatorów (wybranych tlenków i siarczków metali przejściowych) na aktywność fotokatalityczną w reakcjach, w których uczestniczą tlenek węgla(IV), woda i metan. W części dotyczącej metodyki badań zostały opisane podstawy teoretyczne i procedury związane z wykorzystaniem diagnostycznych metod fotoelektrochemicznych, a także analitycznych (chromatograficznych). Zostały też opisane odczynniki chemiczne oraz procedury eksperymentalne.

W części obejmującej opis wyników i ich dyskusję, Autor proponuje nową metodę opartą o pomiar spektroeletrochemiczny umożliwiającą wyznaczenie gęstości niezajętych stanów elektronowych w półprzewodnikach typu TiO_2 , ZnO czy ZnS posiadających potencjalne właściwości katalityczne w wybranych reakcjach fotoelektrochemicznych. Znaczną część pracy poświęconej wynikom badań własnych zajmuje dość szczegółowa – i w moim odczuciu istotna z punktu widzenia poznawczego - dyskusja oraz ocena analizy przydatności zaproponowanej metody spektroeletrochemicznej. Dyskusja ta jest poparta wynikami ważnych eksperymentów diagnostycznych, w tym fotoelektrochemicznych. W dalszej części, doktorant wskazuje na znaczenie wielkości powierzchni właściwej, obecności wakancji w sieci krystalicznej oraz na możliwość modyfikacji powierzchni, w tym metalami, oraz na wpływ tych parametrów na obecność i energie stanów elektronowych. Następnie Pan Marcin Kobielski koncentruje się na opracowaniu nowych fotokatalizatorów

do reformingu parowego metanu oraz do redukcji tlenku węgla(IV) i fotorozkładu wody. W części końcowej pracy, Autor dokonuje zwięzłego podsumowania oraz załącza *Bibliografię*. Praca obejmuje 140 stron, w tym szereg rysunków, schematów i tabel oraz 165 odnośników literaturowych.

Przechodząc do oceny układu i techniki pisania pracy, należy stwierdzić, że rozprawa jest napisana bardzo starannie, Pan mgr Marcin Kobielski poprawnie definiuje obiekt i cele pracy oraz opisuje znaczenie naukowe i praktyczne podjętego tematu dla energetyki i konwersji energii słonecznej. Ponadto Autor wprowadza bardzo przejrzyste czytelnika w problematykę badań związanych z przygotowaniem, optymalizacją działania i zastosowaniami nanostrukturalnych półprzewodników, w tym tlenkowych i siarczkowych. W odczuciu recenzenta, literaturowa część pracy uwzględnia najważniejsze zagadnienia i najnowsze osiągnięcia w zakresie fotoelektrochemii i fotokatalizy z wykorzystaniem półprzewodników. Dalej Pan Kobielski dokonuje starannego opisu warunków eksperymentalnych, a także sposobu przygotowania i charakteryzowania materiałów półprzewodnikowych w celu uzyskania pożądaných właściwości fotowoltaicznych.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem pracy było opracowanie precyzyjnej spektroelektrochemicznej metody pomiarowej umożliwiającej wiarygodne wyznaczenie gęstości niezajętych stanów elektronowych w wybranych materiałach półprzewodnikowych. Należy podkreślić, że Pan Marcin Kobielski wykonał również systematyczne badania zmierzające do optymalizacji takich procesów fotokatalitycznych jak reforming parowego metanu, rozkład wody czy redukcja tlenku węgla(IV). Dość ciekawe wydają się być obserwacje dotyczące fotoaktywności i poziomu dolnej krawędzi pasma przewodnictwa rutylu, a także wysokiej aktywności tlenku tytanu pokrytego platyną.

Uzyskane przez Pana mgr Kobielskiego wyniki pozwalają wyciągnąć ważne wnioski odnośnie przydatności układów półprzewodnikowych w procesach fotokatalitycznych. Należy zaznaczyć, iż praca doktorska Pana Kobielskiego prezentuje znaczną ilość wyników poprzednio nieznaných w literaturze naukowej. Uważam, że praca jest opracowana starannie, a wyniki są opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem. Stronę edytorską pracy oceniam również wysoko. Recenzent nie ma wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone sumiennie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się do wniosków.

Po przeczytaniu pracy, pojawia się kilka uwag krytycznych lub pytań odnośnie sposobu prezentacji czy dyskusji wyników, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony pracy.

- (1) W części teoretycznej podczas dyskusji wpływu elektrolitu, pojawia się pogląd dotyczący penetracji sieci krystalicznej półprzewodników jonami o niewielkim promieniu jonowym (przykładowo Li^+ czy Na^+). Czy Autor miał na myśli promienie solwatowane (hydratowane) czy odnoszące się do próżni? W przypadku jonów metali alkalicznych te wartości mogą być drastycznie różne. W tym kontekście energie hydratacji/solwatacji mają też istotne znaczenie?
- (2) Odwołując się do klasycznych definicji katalizy chemicznej a nawet elektrokatalizy, czy zawsze można mówić o fotokatalizie w przypadku fotoelektrochemicznego „indukowania” procesów redoks z wykorzystaniem materiałów półprzewodnikowych? Czy w niektórych przypadkach może być to niespecyficzne przeniesienie ładunku na granicy faz półprzewodnik/reagent wywołane naświetleniem.
- (3) W trakcie obrony pracy oczekiwałbym krytycznej oceny uzyskanych przez siebie wyników na tle dostępnej literatury naukowej.
- (4) Co można powiedzieć o powtarzalności działania zaproponowanych układów fotoelektrochemicznych?

Pomimo moich powyższych uwag, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałbym wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy doktoranta, podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo pozytywnie. W tym kontekście chciałbym zwrócić uwagę wysoką jakością merytoryczną pracy, a w szczególności na to, że praca zawiera bardzo dobrze (precyzyjnie, krytycznie oraz z uwzględnieniem licznych i ważnych pozycji literaturowych) opracowaną część literaturową oraz istotne elementy nowości naukowej w dziedzinie wytwarzania, charakterystyki i optymalizacji właściwości układów fotoelektrochemicznych otrzymanych z wykorzystaniem fotoelektrod półprzewodnikowych. Ponadto Pan Marcin Kobielski odwołuje się skutecznie do współczesnych osiągnięć w dziedzinie chemii materiałów półprzewodnikowych uzyskiwanych na poziomie nanostrukturalnym, prezentuje i porównuje wyniki uzyskane dla różnych układów, co pozwala wyciągnąć odpowiednie wnioski, a także opisuje bardzo istotne procedury i wyniki o znaczeniu praktycznym dla fotoelektrokatalizy. Dlatego stwierdzam, że praca Pani mgr Marcina Kobielskiego w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom

doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Wnoszę o dopuszczenie doktoranta do publicznej dyskusji nad rozprawą. Ponadto stwierdzam, że praca Pana mgr Marcina Kobielsza zasługuje na wyróżnienie i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o rozważenie takiej możliwości.



Prof. dr hab. Paweł Kulesza