



**AGH**

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ  
Prof. dr hab. inż. Marta Radecka

Kraków 26.08.2016

### RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Marcina Kobielusza pt. "Aktywacja cząsteczek  $C_1$  w układach fotokatalitycznych. Wpływ struktury elektronowej na przebieg procesów"

Zastosowanie półprzewodników w procesach fotokatalizy heterogenicznej wymaga poznania i zrozumienia fundamentalnych zagadnień związanych z absorpcją kwantu promieniowania, strukturą elektronową półprzewodnika, sposobu jej modyfikacji jak również z transportem i pułapkowaniem fotoładunku czyli ich zachowaniem po kreacji. Sposób przekazywania ładunku związany jest z adsorpcją na powierzchni półprzewodnika cząsteczek o charakterze donorowym lub akceptorowym a struktura i ich stabilność w powiązaniu z transferem ładunku determinuje powierzchniowe własności katalityczne fotokatalizatora. Istotne jest również poznanie mechanizmów fotoreakcji oraz określenie wpływu obecności promotorów (aktywatorów) czy „zatrucaczy” na efekty katalityczne. Otwartą pozostaje również kwestia jaki wpływ ma struktura krystalograficzna (powierzchnia i objętość) oraz forma materiałów na procesy zachodzące w czasie zjawiska fotokatalizy. Przedmiotem rozprawy doktorskiej Pana mgr Marcina Kobielusza jest określenie wpływu struktury elektronowej fotokatalizatorów na procesy aktywacji cząsteczek  $C_1$ . Struktura pasmowa półprzewodników, często utożsamiana z wartością przerwy wzbronionej (różnica energii pomiędzy wierzchołkiem pasma walencyjnego a dnem pasma przewodnictwa) określa tylko najniższą wartość kwantu promieniowania, który może być absorbowany przez materiał. O możliwości zastosowania półprzewodnika jako fotokatalizatora danej reakcji decyduje ponadto położenie obu pasm (a właściwie ich krawędzi) w stosunku do elektrochemicznej skali potencjałów. Potencjał tych pasm dla danego półprzewodnika zależy od wielu czynników, m.in. struktury fazowej, formy (mikro, nano) czy pH roztworu w którym zachodzi reakcja fotokatalityczna. Modyfikacja powierzchni czy domieszkowanie półprzewodnika wprowadza dodatkowe stany elektronowe w obszarze energii przerwy wzbronionej. Wyznaczenie potencjałów dla tych poziomów wraz z określeniem gęstości stanów elektronowych półprzewodnikowych fotokatalizatorów może dostarczyć informacji na temat ich roli w procesach fotokatalitycznych. W celu zbadania tego zagadnienia Doktorant rozwinął metodę spektroelektrochemiczną, opracowaną w ramach pracy doktorskiej Pani Świątek, o wyznaczenie gęstości niezajętych stanów elektronowych DOS, wykonywaną również pod opieką Pana Prof. W. Macyka.

Rozprawa składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwsza, obejmująca rozdziały 1-3 zawiera aktualny stan wiedzy, niezbędny do zrozumienia wyników badań własnych Autora, część druga (rozdziały 4-6), prezentuje informacje o stosowanych materiałach oraz metodykę prowadzonych badań (rozdział 4). Obszerny materiał doświadczalny łącznie z dyskusją wyników został zamieszczony w rozdziale 5. Całość pracy kończy podsumowanie oraz spis literatury wraz dodatkiem zawierającym dorobek naukowy Doktoranta.

Autor wykazał się bardzo dobrym rozeznaniem w podstawach wiedzy o strukturze pasmowej półprzewodników oraz ich właściwościach fotoelektrochemicznych, w tym dobrą znajomością metod określających ich charakterystykę redoksową czy wyznaczania gęstości stanów. W części tej przedstawione zostały również informacje na temat fotokatalitycznej konwersji tlenku węgla IV oraz metanu. Doktorant bardzo dobrze porusza się w literaturze dotyczącej tego obszaru nauki. Pozwoliło mu to wybrać do omówienia właściwy materiał. Moje uwagi do tej części rozprawy dotyczą opisu właściwości warstwy podwójnej na granicy półprzewodnik/elektrolit. Pojemność całkowitą układu można przedstawić formalnie jako pojemność szeregowo połączonych trzech kondensatorów płaskich: warstwy Helmholtza  $C_H$ , obszaru ładunku objętościowego w półprzewodniku (warstwy zubożonej)  $C_{sc}$  oraz części rozmytej warstwy elektrochemicznej w roztworze elektrolitu (warstwy Gouya)  $C_G$  a nie jak napisano na stronie 22 równolegle. Pojemności poszczególnych elementów układu są odwrotnie proporcjonalne do grubości odpowiednich obszarów. Warstwa Helmholtza jest utworzona przez jony elektrolitu lub dipole wody a jej grubość jest rzędu promieni jonowych ( $10^{-8}$ cm). Grubość warstwy rozmytej w roztworze elektrolitu o dużym stężeniu jest nieznaczna. Grubość warstwy ładunku przestrzennego półprzewodnika zależy od efektywnej gęstości donorów (lub akceptorów) i zazwyczaj w odpowiednio dobranych warunkach pomiaru (odpowiednio stężone roztwory oraz niezbyt duże stężenia domieszek) jest znacznie większa od dwóch pozostałych, a zatem  $C_{sc} < C_H < C_G$ . Tak więc możemy przyjąć że mierzona pojemność całkowita  $C_t$  jest równa w przybliżeniu pojemności warstwy zubożonej  $C_t \approx C_{sc}$ . Natomiast w podrozdziale 1.9.1 podano, że pojemność przestrzennej warstwy ładunku jest większa od pojemności warstwy Helmholtza ( $C_{sc} > C_H$ ). Dodatkowo wzór 1.17 jest błędnie zapisany (powinno być  $C_{sc} = \epsilon \epsilon_0 \cdot S/W$ ). Zamieszczony na początku pracy spis użytych oznaczeń ułatwia lekturę pracy, jednak pewne wielkości nie zostały uwzględnione a niektóre występują w tekście w innej formie (np.  $C_D$  zamiast  $C_G$ , czy  $N = N_D$ ).

W rozdziale 4 znajduje się zestawienie badanych materiałów, opis syntezy oraz stosowanych metod badawczych. Opisy te są jasne i precyzyjne i nie pozostawiają najmniejszych wątpliwości, że Autor doskonale opanował te techniki badawcze. Prezentacja wyników wraz z ich dyskusją (rozdział 5) rozpoczyna się omówieniem czynników mających wpływ na wyznaczanie gęstości stanów elektronowych w oparciu o metodę spektroelektrochemiczną. Krytyczna analiza została przeprowadzona w oparciu o przegląd literatury oraz wyniki badań własnych dla różnych form  $TiO_2$  (anataz, rutil, brukit, P25) oraz tlenku cynku. Uzyskane diagramy energetyczne zostały porównane w przypadku kilku materiałów z wynikami DOS otrzymanymi metodą fotoakustyczną z podwójnym wzbudzeniem (DB-PAS). Jako podstawowy materiał fotokatalityczny wybrany został tlenek tytanu (IV). Półprzewodnik ten występuje w trzech odmianach polimorficznych jako rutil, anataz i brukit. Wszystkie trzy struktury krystaliczne wykazują różne własności

fotokatalityczne. Do zalet anatazu w stosunku do rutylu należy: większa ruchliwość nośników (dłuższy czas życia), szersza warstwa zubożona/silniejsze zagięcie pasm, bardziej ujemny potencjał płaskich pasm. Za wzorcowy materiał fotokatalityczny uznawany jest komercyjnie dostępny  $\text{TiO}_2$  P25 o mieszanym składzie fazowym anataz-rutyl. W literaturze istnieją różnice dotyczące zarówno wzajemnego położenia krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego dla anatazu oraz rutylu jak i roli, jaką odrywają poszczególne fazy w procesach fotokatalitycznych. W ostatnich latach obserwuje się również wzrost zainteresowania trzecią formą  $\text{TiO}_2$  – brukitem. Biorąc to pod uwagę w dalszej części pracy podjęto próbę określenia struktury energetycznej różnych odmian  $\text{TiO}_2$  oraz ich połączeń uzyskując często nowy opis tych własności. Badano zarówno wpływ temperatury wygrzewania (a właściwie odmiany polimorficznej), mikrostruktury (wpływ powierzchni właściwej) czy też rodzaju reaktywnych płaszczyzn anatazu o różnej energii. Stosowano również materiały kompozytowe anataz/rutyl oraz anataz/brukit. Dla materiałów tych określono rozkład stanów powierzchniowych jak również właściwości fotokatalityczne (reakcje utleniania i redukcji) oraz fotoelektrochemiczne (rozkład wody). Dodatkowo modyfikowano powierzchnię proszków  $\text{TiO}_2$  cienkimi warstwami  $\text{TiO}_2$  czy ligandami heksafluorometalowymi i fluorkowymi badając ich wpływ na strukturę elektronową i aktywność fotokatalityczną w procesach redukcji  $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$  oraz konwersji metanu. W ramach prac związanych procesem fotokatalitycznego reformingu parowego określano wpływ obecności wybranych nanocząstek metali (Ag, Au, Ru, Rh oraz Pt) na powierzchni  $\text{TiO}_2$ . Jako fotokatalizator użyto również  $\text{ZnO}$  modyfikowany powierzchniowo metalami. Zaprezentowane w tej części pracy wyniki badań obejmują: wpływ rodzaju metalu na reforming parowy i fotokatalityczny rozkład wody prowadzący do otrzymania wodoru oraz wykazanie znaczenia rodnika hydroksylowego w procesie reformingu parowym metalu. Fotokatalityczna reakcja karboksylacji przy użyciu tlenku węgla IV wymaga m.in. doboru optymalnego donora elektronów oraz zastosowania jako fotokatalizatora półprzewodnika o stosunkowo niskim potencjale dolnej krawędzi pasma przewodnictwa. Badania struktury energetycznej siarczku cynku obejmujące określenie stanów elektronowych w pobliżu pasma przewodnictwa i walencyjnego oraz zaproponowanie nowych donorów elektronów odpowiednich do reakcji ze zredukowaną cząsteczką  $\text{CO}_2$  opisane zostały w ostatniej części rozdziału 5 (wyniki i dyskusja).

Generalnie praca zawiera bardzo interesujące wyniki badań o charakterze podstawowym i aplikacyjnym. Realizacja celu pracy została przeprowadzona w sposób niezwykle efektywny i na ogół przekonujący. Jest w tym duża zasługa znakomitego zespołu o uznanej pozycji naukowej, pod kierunkiem Prof. W. Macyka. Moje najwyższe uznanie dla umiejętności i pracowitości Doktoranta budzi ilość wyników zaprezentowanych w pracy. Pomiar spektroelektrochemiczne umożliwiły wyznaczenie krawędzi pasma przewodnictwa oraz energii stanów elektronowych poniżej dna pasma przewodnictwa dla bardzo dużej grupy fotokatalizatorów, o różnej mikrostrukturze, składzie fazowym czy sposobie modyfikacji. Powyższa metoda została rozszerzona o możliwość wyznaczenia gęstości niezajętych stanów elektronowych dla  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , i  $\text{ZnS}$ . Zaproponowana przez Doktoranta metoda w połączeniu z informacjami o wartości przerwy wzbronionej oraz występowaniem dodatkowych poziomów w paśmie energii wzbronionych pozwala na pełną charakterystykę elektrochemiczną fotokatalizatora. W pracy zaprezentowano jednak w minimalnym stopniu analizę spektralnych zależności współczynnika odbicia dyfuzyjnego umożliwiającą

wyznaczenie wartości przerwy wzbronionej czy rodzaju występujących przejść (proste, skośne). W podsumowaniu wyników badań Doktorant stwierdza, że „*takie czynniki jak wielkość powierzchni właściwej, obecność wakancji w sieci krystalicznej, modyfikacje powierzchni .... mają wpływ na obecność i energie stanów elektronowych jakie są zarejestrowane przy wykorzystaniu metody spektroelektrochemicznej*”. Moim zdaniem przeprowadzenie systematycznych badań z intencjonalną zmianą wybranych czynników pozwoliłoby by zapewnić nową perspektywę rozwoju dla fotokatalizatorów o wysokiej aktywności dla szerokiej gamy zastosowań. Jako przykład można rozważyć  $\text{TiO}_2$  modyfikowany powierzchniowo metalami szlachetnymi. Charakterystyczną cechą tych materiałów może być występowanie powierzchniowego rezonansu plazmowego SPR, który polega na wzbudzeniu kolektywnych oscylacji elektronów w obszarze metalicznej nanocząstki poprzez pole elektryczne fali elektromagnetycznej. Wzmocnienie pola elektrycznego wewnątrz i w bezpośrednim sąsiedztwie metalu jest bezpośrednią przyczyną występowania wielu efektów optycznych. Powstawanie dodatkowego pasma absorpcyjnego, w zakresie widzialnym zależy nie tylko od rodzaju metalu ale również od wielkości nanocząstek i rozkładu na powierzchni półprzewodnika. Z analizy spektralnej zależności funkcji KM (Rys. 66 a właściwie Rys.65) wynika, że takie pasmo występuje tylko dla  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego rutenem. Uważam również, że sposób nanoszenia fotokatalizatorów do pomiarów spektroelektrochemicznych na elektrody platynowe powinien zagwarantować powtarzalne i porównywalne warunki ich otrzymywania.

Analizując przedstawione w rozprawie wyniki badań, stwierdzam, że niektóre z nich wymagają ze strony Doktoranta pewnych wyjaśnień:

1. Wartość potencjału, przy którym zachodzi zmiana absorbancji wyznaczono w miejscu zmiany przebiegu funkcji  $\Delta\text{KM vs V}$  a sposób odczytu  $E_{on}$  przedstawiono na rysunku 22. Wartości te wynoszą odpowiednio -0.79, -1.03, -1.25 oraz -1.35 V vs Ag/AgCl (w zakresie  $\Delta V=0.56\text{V}$  cztery wartości  $E_{on}$ ). W przypadku niektórych materiałów np. Rys.62 a-  $\text{TiO}_2(\text{UV100})$  graficzna interpretacja wyników badań wskazuje na istnienie w zakresie  $\Delta V=0.22\text{V}$  7-dmiu stanów elektronowych, różniących się potencjałem 0.02-0.05V. Jak w takim przypadku wyznaczano wartości potencjałów (jakimi kryteriami kierowano się przy wyborze zakresu zmian  $\Delta\text{KM vs V}$ )? Moim zdaniem zróżniczkowanie w/w zależności pozwoli na racjonalną i dokładniejszą identyfikację tych poziomów.
2. W podrozdziale 5.3.2 Właściwości fizykochemiczne syntezowanych kompozytów w porównaniu z  $\alpha, \gamma\text{-TiO}_2(\text{P25})$  w Tabeli 2 podano udział wakancji tytanowych i tlenowych w każdej z faz kompozytu anataz/bрукit. Wakancje anionowe (tlenowe) i kationowe (tytanowe) wykazują różny stopień jonizacji oraz przeciwny ładunek, co powoduje że odpowiadający im potencjał w obszarze przerwy wzbronionej może przyjmować wartości powyżej lub poniżej poziomu Fermiego. W jaki sposób określono udział defektów punktowych w anatazie oraz brukicie i jaki jest ich wpływ na zaprezentowaną strukturę elektronową materiałów (Rys.45).
3. Czym są spowodowane różnice w położeniu i ilości stanów elektronowych dla elektrod na bazie P25, których wyniki zaprezentowano na rysunkach: 39, 45?

Rozprawa napisana jest w większości jasnym i ścisłym językiem. Tekst opracowany jest jednak nie zawsze starannie zarówno pod względem edytorskim jak i merytorycznym. Z obowiązku recenzenta mogę wskazać na kilka przykładów.

- Strona 68: ze wzrostem temperatury wygrzewania pojawienie się sygnałów pochodzących od rutyli i zanik sygnału od anatazu jest raczej spowodowane przemianą fazową a nie wzrostem wielkości krystalitów wraz z temperaturą
- Na Rys. 39: zmiany KM w funkcji potencjału dla próbki r-TiO<sub>2</sub> nie odpowiadają graficznej interpretacji wyników na tym samym rysunku jak i opisowi w tekście.
- Od strony 73 oraz rysunku 41 do końca rozprawy błędna jest numeracja rysunków w stosunku do opisu w tekście.
- W opisie Tabeli 2 znajduje się informacja o Occ(Ti)=0.99%, natomiast w tabeli nie zawarto takich wielkości.
- Na Rys. 45 diagramy energetyczne nie odpowiadają wynikom zmiany KM w funkcji potencjału, które są przedstawione na tym rysunku.

Błędy te jednak nie wpływają na całościową ocenę pracy.

Wyniki badań uzyskane przez Doktoranta znalazły już swoje odzwierciedlenie w czterech pracach opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku oddziaływania (Impact Factor) co stanowi dodatkowy czynnik ich weryfikacji. Praca zawiera ogromny materiał doświadczalny. Podjęty przez Doktoranta temat zawiera elementy nowości i jest ważny dla nauki. Pan mgr M. Kobielski zna literaturę przedmiotu i potrafi ją nie tylko twórczo wykorzystać, ale również rozszerzać o nową wiedzę. W sposób prawidłowy stosuje właściwe dla uprawianej przez siebie dyscypliny naukowej i dla danej problematyki metody badawcze. Prawidłowo zaplanował i przeprowadził badania empiryczne, a następnie poprawnie zinterpretowane wyniki badań. Przeprowadzona dyskusja obejmuje opis zachodzących procesów oraz relacje pomiędzy właściwościami otrzymanych grup fotokatalizatorów a ich aktywnością katalityczną. Pracę oceniam bardzo wysoko i wnoszę o jej wyróżnienie.

### **Wniosek końcowy**

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe przesłanki jestem w pełni przekonana, że rozprawa doktorska Pana mgr Marcina Kobielskiego spełnia warunki postawione w art.13 ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 (Dz.U.Nr 65, 595 z późn. zm.) i zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*M. Poolech*