

prof.dr hab.inż. Jan Augustyński

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Elżbiety Świątek zatytułowanej
„Charakterystyka redoksova półprzewodnikowych materiałów fotokatalitycznych”.**

Praca doktorska Pani mgr Elżbiety Świątek dotyczy analizy porównawczej metod pozwalających na określenie poziomów pasm energetycznych materiałów półprzewodnikowych znajdujących zastosowanie w fotokatalizie heterogenicznej. Zainteresowanie fotokatalizą na półprzewodnikach wiąże się przede wszystkim z konwersją energii słonecznej – otrzymywaniem paliw - wodoru, alkoholi alifatycznych i węglowodorów w wyniku fotoredukcji odpowiednio wody i dwutlenku węgla. Równolegle, od przeszło 30 lat, trwają także badania nad zastosowaniem układów fotokatalitycznych do rozkładu zanieczyszczeń zarówno organicznych jak i nieorganicznych, w wodzie i w powietrzu. Ten nurt badań zaowocował już szeregiem zastosowań praktycznych, takich jak samo-oczyszczające się szyby oraz wykładziny budynków lub bakteriobójcze farby stosowane w środowisku szpitalnym. Układy fotokatalityczne badane są również w kontekście selektywnej syntezy pewnych związków organicznych.

Pomijając, zresztą bardzo istotny, aspekt stabilności półprzewodnika w środowisku reakcyjnym, przydatność takiego materiału do prowadzenia reakcji fotokatalitycznej uwarunkowana jest jego strukturą pasmową, w uproszczeniu energią jego pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. O ile odległość pomiędzy górnym brzegiem pasma walencyjnego i dolnym brzegiem pasma przewodnictwa określa minimalną energię promieniowania elektromagnetycznego pozwalającą na wzbudzenie elektronów poprzez pasmo wzbronione do pasma przewodnictwa, położenie obydwu pasm w odniesieniu do elektrochemicznej skali potencjałów decyduje o możliwości przeprowadzenia przy użyciu danego półprzewodnika wybranej reakcji fotokatalitycznej. Ponieważ, w przeważającej większości, procesy fotokatalityczne obejmują sprzężone reakcje utleniania i redukcji, znajomość, *a priori*, potencjałów elektrochemicznych krawędzi pasm pozwala na dobór właściwego materiału

półprzewodnikowego. Należy przy tym zaznaczyć, że potencjały krawędzi pasm ulegają z reguły zmianom w wyniku domieszek obecnych w półprzewodniku i w zależności od jego struktury fazowej jak również, w sposób systematyczny, w przypadku półprzewodników tlenkowych, w funkcji pH roztworu w którym prowadzona jest reakcja fotokatalityczna. Wszystkie te elementy wskazują na wyjątkowo istotne znaczenie jakie ma spójna i uniwersalna metoda wyznaczania potencjałów elektrochemicznych krawędzi pasm materiałów półprzewodnikowych, której opracowanie jest tematem pracy doktorskiej Pani mgr Świętek wykonanej na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie pod kierunkiem prof. Wojciecha Macyka.

Pierwszą część rozprawy zatytułowaną „Aktualny stan wiedzy” Autorka poświęciła opisowi pasmowej teorii półprzewodników rozszerzonej następnie na układy nieidealne, w tym półprzewodnikowe materiały mikrokryształiczne i nanokryształiczne stosowane, w praktyce, w układach fotokatalitycznych. Szczególnie, w opisie tych tzw. układów rzeczywistych przedstawiona jest w sposób wyjątkowo przejrzysty podstawowa terminologia którą operują badacze w dziedzinie fotokatalizy. Chciałbym zwrócić również uwagę na niezwykle starannie wykonane rysunki i schematy ilustrujące tę część rozprawy. Pytania, raczej niż obiektywne uwagi recenzenta dotyczą, omówionych na zakończenie tej części rozprawy, modeli transportu elektronów w półprzewodnikowych materiałach nanokryształicznych. Ponieważ do tego tematu Autorka nawiązuje ponownie w trzeciej części swojej rozprawy, pytania te zostaną sformułowane pod koniec recenzji.

W drugiej części rozprawy Autorka przedstawia szczegółowy, krytyczny przegląd literatury dotyczącej dotychczas stosowanej metodologii badania właściwości redoksowych półprzewodników, ilustrowany wynikami swoich własnych pomiarów. Przegląd ten obejmuje wyznaczenie przerwy energetycznej materiałów proszkowych na podstawie optycznych widm odbiciowych i następnie porównanie opisanych w literaturze metod wyznaczania potencjałów krawędzi pasma przewodnictwa.

Chciałbym, przede wszystkim, zwrócić uwagę na wyjątkowo przejrzysty sposób w jaki, w rozdziale IV, została przedstawiona analiza widm reflektancji dyfuzyjnej materiałów proszkowych prowadząca do wyznaczania ich przerwy energetycznej. Omówione są m.in., często pomijane w literaturze, ograniczenia stosowalności tej metody związane z występowaniem w półprzewodnikach dodatkowych pasm energetycznych w obrębie pasma wzbronionego (w wyniku domieszkowania) jak również z obecnością stanów powierzchniowych. Transformacja widm odbiciowych za pomocą funkcji Kubelki-Munka

ilustrowana jest wynikami pomiarów Autorki dla dwóch klasycznych materiałów stosowanych w fotokatalizie, TiO_2 i CdS , zarówno czystych jak i modyfikowanych powierzchniowo. Bardzo cennym źródłem informacji, dla osób prowadzących badania w dziedzinie fotokatalizy, jest zamieszczony w Tabeli 1 na str. 37 rozprawy szczegółowy zestaw danych dotyczących szerokości pasma wzbronionego i natury przejścia międzypasmowego dla serii półprzewodników tlenkowych i siarczkowych. Wyniki otrzymane przez Autorkę w oparciu o pomiary i analizę widm odbiciowych są poszerzone o staranną kompilację danych literaturowych.

W związku z lekturą paragrafów V.1 i V.2 w których Autorka opisuje metody Roy'a i następnie Barda pozwalające na wyznaczenie krawędzi tego pasma poprzez pomiary fotonapięcia, odpowiednio fotoprądu w zawiesinach materiału półprzewodnikowego w obecności akceptora elektronów, w tym przypadku są to jony MV^{2+} nasuwa się kilka pytań:

Przyjęte warunki eksperymentalne (dodatki XII.2.2.1 i XII.2.2.2, zamieszczone na końcu rozprawy) wskazują, że w momencie rozpoczęcia pomiaru (w roztworach lekko zakwaszonych o $\text{pH} = 2-3$), potencjał elektrody platynowej jest zasadniczo określony przez równowagę MV^{2+} i śladowych ilości formy zredukowanej MV^+ , ewentualnie inne zanieczyszczenia w roztworze. Rejestrowane zmiany potencjału (rys. 16) wskazują, że redukcja MV^{2+} przez elektrony fotowzbudzone w TiO_2 ulega przyspieszeniu począwszy od pH poniżej 4 i następnie ulega spowolnieniu powyżej pH roztworu około 10. Według tej krzywej, odpowiada to zakresowi potencjałów elektrody Pt od około 0.15 do -0.3 V vs SHE – wciąż stosunkowo odległych (mniej ujemnych) od standardowego potencjału redox pary $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+$ (-0.45 V vs SHE) założonego jako punkt odniesienia przy wyznaczaniu położenia krawędzi pasma przewodnictwa TiO_2 . Czy ta różnica potencjałów jest wynikiem, zachodzących równolegle na TiO_2 , procesów redukcji jonów MV^{2+} i utleniania powstałych rodników MV^+ przez fotogenerowane dziury dodatnie? Sugerowałoby to, że potencjał odniesienia przyjęty dla punktu przegięcia krzywej na rys. 16 ma po części znaczenie umowne i może być obarczony pewnym błędem. Należy, w związku z tym, zaznaczyć, że w miarę wzrostu pH roztworu rośnie prawdopodobieństwo adsorpcji obydwu kationów MV^{2+} i MV^+ na powierzchni TiO_2 , której ładunek w sąsiedztwie punktu izoelektrycznego (w zakresie $\text{pH} = 5-6$) traci swój początkowy charakter dodatni. Nasuwa się również pytanie jaką rolę w fotoredukcji jonów MV^{2+} odgrywają powierzchniowe stany pułapkowe w TiO_2 , usytuowane poniżej dolnej krawędzi pasma przewodnictwa, które ulegają

wypełnieniu elektronami w roztworach o niskim pH, w których dominującym efektem jest rekombinacja fotogenerowanych ładunków.

Układ analogiczny do powyższego jest również stosowany w metodzie Barda (paragraf V.2) z tą zasadniczą różnicą, że w tym przypadku prowadzone są pomiary fotoprądu. O ile fotoreakcje spowodowane oświetleniem zawiesiny półprzewodnika (ponownie użyta została komercyjna forma TiO_2 , tzw. P25) są wyjaśnione przez Autorkę w sposób przejrzysty, dodatkowo, pożądanym byłoby bardziej szczegółowy opis wzajemnego sprzężenia reakcji zachodzących na elektrodach platynowych, pomiędzy którymi przepływa mierzony w celce prąd (nazwany „fotoprądem anodowym”). Pozwoli to czytelnikowi rozprawy, mniej obeznanemu z tematem, na lepsze zrozumienie mechanizmu obserwowanego wzmocnienia „fotoprądu”. W tym kontekście, wyjaśnienia wymaga uwaga na str. 42 rozprawy (która może być lapsusem): „Powstałe rodniki ($\text{MV}^{\cdot+}$) mogą być (czy są?) następnie utleniane na przeciwelektrodzie”. Czy wymieniając przeciwelektrodę, Autorka ma na myśli platynową elektrodę pracującą? Być może, powinna być także sprecyzowana jednoznacznie wartość potencjału przyłożonego do elektrody Pt - elektrody pracującej; wiadomo tylko, że pomiary prowadzone są pod kontrolą potencjostatyczną (dodatek XII.2.2). Chciałbym jednak zaznaczyć, że powyższe uwagi nie podważają prawidłowości, sugerują tylko rozwinięcie, opisu tzw. metody Barda w paragrafie V.2 rozprawy.

Ważnym, w mojej opinii, wynikiem prac Autorki opisanych w paragrafach V.1 i V.2 rozprawy jest bardzo dobra zgodność potencjałów dna pasma przewodnictwa TiO_2 (P25) wyznaczonych obydwoma metodami.

Kolejny paragraf (V.3) tej części rozprawy poświęcony jest opisowi metody wyznaczania potencjału dolnej krawędzi pasma przewodnictwa opartej na pomiarach zmiany fotopotencjału elektrody półprzewodnikowej w funkcji natężenia oświetlającego ją promieniowania. Pomiary te prowadzone są w warunkach obwodu otwartego w których dominującym efektem absorpcji światła jest rekombinacja fotogenerowanych ładunków której towarzyszy rozszczepienie tzw. *quasi*-poziomów Fermiego półprzewodnika. Ze wzrostem natężenia światła (foto)potencjał, odpowiadający poziomowi Fermiego elektrody dąży do dolnej wartości granicznej przyjętej jako równoważną (dla półprzewodnika typu n) z potencjałem dna pasma przewodnictwa. O ile odpowietrzenie roztworu w którym prowadzone są pomiary wyklucza, praktycznie,

przechwytywanie fotowzbudzanych elektronów, w przypadku elektrody z TiO_2 w zakresie obserwowanych przy wysokich natężeniach światła (foto)potencjałów, możliwa jest natomiast interkalacja protonów. Interesująca jest obserwacja Autorki o dość znacznym wpływie podkładu, na który nanoszona była warstwa proszku TiO_2 (P25) stanowiącego fotoelektrodę, na wynik pomiarów potencjału krawędzi pasma przewodnictwa. Natomiast, niezupełnie przekonywujące jest podane wyjaśnienie przypisujące obserwowaną różnicę fotoaktywności przewodzącej folii ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) - drugim użytym podłożem była folia platynowa. Należy zwrócić uwagę, że przy wysokich natężeniach światła mierzone fotopotencjały (odniesione do elektrody chlorosrebrnej) dla obydwu podkładów, ITO i Pt, były identyczne. Trzeba również przypomnieć dość duże różnice w napięciach obwodu otwartego ogniów barwnikowych stosujących warstwę TiO_2 , w zależności od rodzaju przewodzącego podłoża, które były wiązane z naturą złącza podłoże/ TiO_2 . W związku z tym nasuwa się pytanie: jaki ewentualny wpływ na wartość mierzonego przez Autorkę (foto)potencjału elektrody TiO_2/Pt ma praca wyjścia platyny rzędu 5,4 eV?

W następnych paragrafach V.4 i V.5 przedstawione są zasady i podstawowe założenia metod opartych na pomiarach impedancji, odpowiednio, widm odbiciowych nieoświetlonych półprzewodników. W pierwszym przypadku, zmiana pojemności przestrzennej warstwy ładunku (oznaczonej w rozprawie jako C_{sc}), w funkcji przyłożonego do elektrody napięcia, pozwala na wyznaczenie potencjału pasma płaskiego półprzewodnika przy użyciu relacji Motta-Schottky'ego. Analiza danych pomiarowych impedancji, pozwalająca na ich przekształcenie do C_{sc} , związana jest z przyjęciem odpowiedniego obwodu zastępczego równoważnego z impedancją. W niektórych przypadkach, sprowadza się to do dopasowywania rozmaitych wariantów obwodów zastępczych o nie zawsze jednoznacznym znaczeniu fizycznym. W tej sytuacji, tym bardziej godne uwagi są przedstawione w rozprawie wyniki pomiarów Autorki dla elektrody złożonej z nanokrystalicznego proszku TiO_2 (P25) osadzonego na folii platynowej które pozwoliły na wyznaczenie potencjału pasma płaskiego zbliżonego do wartości literaturowych dla monolitycznych, mono- i polikrystalicznych elektrod TiO_2 . W związku z tym powstaje pytanie jak należy interpretować wyniki tych pomiarów przyjmując, że wymiary nanocząstek P25 (rzędu 30 nm) zasadniczo wykluczają powstawanie przestrzennej warstwy ładunku? W tym kontekście, interesujące byłoby porównanie wyników pomiarów impedancji dla serii elektrod proszkowych z innymi półprzewodnikami. Biorąc pod uwagę, że w relacji

Motta-Schottky'ego (rownanie 42) figuruje w mianowniku kwadrat powierzchni elektrody, A^2 , wspólnie z gęstością ładunku, N , jaka wartość tego iloczynu wynika z nachylenia prostej przedstawionej na rys. 22? Ostatnie, związane z tym, pytanie dotyczy grubości jak również morfologii użytych elektrod półprzewodnikowych. Krótki opis w punkcie XII.2.1 wskazuje tylko, że „Elektrody wykonano poprzez naniesienie zawiesin (w wodzie?) półprzewodników, wcześniej roztartych w moździerzu agatowym, na powierzchnię folii przewodzącej (ITO lub Pt)”. Ciąg dalszy opisu wskazuje, że tak przygotowane elektrody nie były wygrzewane w wysokich temperaturach tylko suszone w ciepłym powietrzu. Jaki wpływ ten sposób przygotowania miał na przewodnictwo elektryczne i trwałość mechaniczną elektrod złożonych z nanocząstek materiału nie poddawanych spiekaniu?; (czy połączonych wiązaniami wodorowymi powierzchniowych grup OH?).

Ostatni paragraf (V.5) drugiej części rozprawy jest wprowadzeniem do tzw. metody spektroelektrochemicznej pozwalającej na wyznaczenie potencjału elektrody odpowiadającego najniżej (energetycznie) położonym stanom pułapkowym elektronów w półprzewodniku typu n . Metoda oparta jest na pomiarach zmian absorpcji półprzewodnika spowodowanych wzrostem gęstości elektronowej wraz z obniżającym się potencjałem elektrody. W przypadku idealnego półprzewodnika, wzrost absorpcji powinien występować przy potencjałach ujemnych w odniesieniu do potencjału pasma płaskiego (V_{fb}), odpowiadających powstawaniu warstwy wzbogaconej w półprzewodniku. Natomiast, w przypadku materiałów stosowanych w fotokatalizie, odznaczających się wysoką powierzchnią właściwą i dużą gęstością defektów, pułapkowanie elektronów obserwowane jest już przy potencjałach dodatnich w stosunku do V_{fb} i jest związane z obsadzaniem stanów energetycznych usytuowanych nawet dość znacząco poniżej dolnej krawędzi pasma przewodnictwa. Świadczy o tym wartość potencjału elektrody TiO_2 (P25)/Pt przy którym Autorka zaobserwowała ostry wzrost absorpcji, związany z obecnością elektronów w półprzewodniku, przesunięty dodatnio o prawie 0,3 V w stosunku do V_{fb} . Uwaga czysto formalna: potencjał pułapkowania elektronów w TiO_2 (P25) podany na str. 53 jest błędem literowym (prawidłowa wartość podana jest w Tabeli 2 na str. 54). Chciałbym zwrócić uwagę na wyjątkowo przejrzyste podsumowanie i zestawienie wyników drugiej części pracy przedstawione na str. 54-55 i w Tabeli 2.

Ostatnią, trzecią część pracy poświęconą jest szczegółowemu omówieniu i przedstawieniu szeregu zastosowań metody spektroelektrochemicznej. Wariant tej metody,

zapronowany przez Autorkę pracy i wprowadzony krótko w paragrafie V.5 rozprawy, polega na wykorzystaniu widm odbiciowych do pomiaru zmian absorbancji elektrody półprzewodnikowej w funkcji nałożonego potencjału. Pozwala to na wykorzystanie metody do charakteryzacji fotokatalizatorów proszkowych na różnych podłożach przewodzących, w tym podłożach nieprzezroczystych. Pięwszym, intrygującym, spostrzeżeniem (paragraf VIII.1) jest wpływ szybkości przemiatania potencjałem na rejestrowaną wartość potencjału pułapkowania przy której następuje nagły wzrost absorbancji elektrody. Wyniki te wskazują, praktycznie, na konieczność prowadzenia tego typu pomiarów w warunkach *quasi*-stacjonarnych. Powstaje, w związku z tym, pytanie o wpływie grubości elektrody na obserwowany potencjał „skoku” absorbancji: elektrony płyną z podkładu poprzez słabo przewodzącą warstwę półprzewodnika, być może nierównomiernie przenikaną przez roztwór elektrolitu?

Bardzo ciekawym wynikiem tej części pracy jest, opisany w rozdziale IX, rozkład gęstości stanów elektronowych w elektrodzie TiO_2 (P25)/Pt otrzymany na podstawie widm reflektancji rejestrowanych przy zmienianych skokowo wartościach przyłożonego potencjału. Charakterystyczny jest obserwowany przebieg zmian absorbancji w zakresie wyższych potencjałów – przypisany nietrwałym stanom pułapkowym. Pozostaje do ustalenia natura reakcji prowadzącej, przy bardziej ujemnych potencjałach, do spadku stężenia wolnych elektronów. Należy zaznaczyć, że pomiary te wykazały najwyższą gęstość stanów elektronowych dla wartości potencjału zbliżonej do poziomu krawędzi pasma przewodnictwa w TiO_2 .

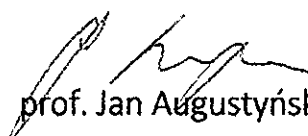
W dalszej części rozprawy autorka omawia wyniki otrzymane przy użyciu metody spektroelektrochemicznej dla kolejnych półprzewodników: CdO, CdS, ZnS i następnie tlenku żelaza(III). O ile zastosowania Fe_2O_3 w fotokatalizie są ograniczone, jest to jeden z najintensywniej badanych materiałów fotoanodowych do fotoelektrochemicznego rozkładu wody. W związku z tym, bardzo istotne jest wyznaczenie poziomów energetycznych stanów pułapkowych oraz krawędzi pasma przewodnictwa dla tego materiału. Przeliczenia tego potencjału, przedstawione na str. 78 wydają się być obarczone błędem; prawidłowa wartość dla $\text{pH}=7$ powinna wynosić $+0,09 \text{ V vs Ag/AgCl}$ czyli $0,31 \text{ V vs SHE}$. Wynik ten jest zbliżony do potencjałów obwodu otwartego dla fotoanod z hematytu Fe_2O_3 i wskazuje na wysoce prawdopodobną rolę stanów pułapkowych, obserwowanych przez Autorkę w widmach reflektancji, w rekombinacji ładunków fotogenerowanych w tym materiale.

reflektancji pozwoliła na jednoznaczną identyfikację serii stanów pułapkowych m.in. w obecności tlenu w roztworze – wyniki o bezpośrednich implikacjach w fotokatalizie.

Podsumowując, praca Pani mgr Świątek obejmuje szeroki zakres rzetelnych, umiejętnie zaplanowanych i wykonanych badań popartych wnikliwą analizą wyników. Chciałbym zwrócić szczególną uwagę na przemyślaną, logiczną strukturę rozprawy popartą obszernym przeglądem literatury. Przykładne, pod tym względem, jest np. porównanie metod charakteryzacji stanów redoksowych półprzewodników przedstawione w rozdziale VI rozprawy. Cała rozprawa przedstawiona jest niezwykle starannie (dotyczy to także równań i rysunków), zawiera nieliczne błędy, najczęściej literowe, na które zwróciłem uwagę z obowiązku recenzenckiego.

Podstawową zaletą metody spektroelektrochemicznej proponowanej przez Autorkę jest jej uniwersalność, możliwość zastosowania do rozmaitych półprzewodników, osadzonych na różnych podłożach przewodzących. Metoda otwiera również, szczególnie interesujące, możliwości badania procesów redukcji zachodzących w materiałach półprzewodnikowych, opisane na przykładzie tlenku żelaza.

Nie mam żadnych wątpliwości co do faktu, że praca przedstawiona przez Panią Elżbietę Świątek spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim w artykule 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami i w związku z tym wnoszę o dopuszczenie Pani Elżbiety Świątek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


prof. Jan Augustyński