



Prof. dr hab. Magdalena Skompska
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
tel. (48) 22 55 26 411
e-mail: mskompska@chem.uw.edu.pl



Warszawa, 18.06.2018

Recenzja pracy doktorskiej Mgr Karoliny Syrek

pt.: „Fotoelektrochemiczne właściwości nanostrukturalnych anodowych tlenków tytanu i wolframu”

Materiały półprzewodnikowe, dzięki którym w stosunkowo prosty i tani sposób można przekształcić energię słoneczną w energię chemiczną lub elektryczną, cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem ze względu na możliwość ich wykorzystania w ogniwach słonecznych, do degradacji zanieczyszczeń organicznych, związków aktywnych biologicznie, fotorozkładu wody, a także w reakcjach syntezy związków organicznych. Półprzewodnikiem najczęściej wykorzystywanym w tych wszystkich dziedzinach jest TiO_2 z powodu korzystnego usytuowania na skali potencjałowej krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego względem potencjału tworzenia aktywnych katalitycznie rodników hydroksylowych i nadtlenowych oraz potencjału utleniania wody. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się półprzewodniki w postaci nanostrukturalnej (nanocząstek, nanodrutów i nanorurek) ponieważ duży stosunek ich powierzchni do objętości zwiększa zdolności adsorpcyjne i katalityczne. Dlatego też w bardzo wielu laboratoriach prowadzone są badania nad optymalizacją procesu syntezy nanomateriałów i skorelowania ich właściwości foto- i fotoelektrokatalitycznych z parametrami syntezy.

Praca doktorska Pani magister Karoliny Syrek pt.: „Fotoelektrochemiczne właściwości nanostrukturalnych anodowych tlenków tytanu i wolframu” bardzo dobrze wpisuje się w ten nurt badań. Praca została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii, pod kierunkiem Prof. dr hab. Grzegorza Sulki.

Przedłożona mi do oceny rozprawa, obejmująca 170 stron tekstu, ma standardowy układ z podziałem na część literaturową (liczącą 53 strony), oraz doświadczalną. W tej drugiej części zostały wyodrębnione trzy główne rozdziały, dotyczące anodowego tlenku tytanu (IV), anodowego tlenku wolframu (VI) oraz krótki rozdział poświęcony anodowym elektrodom dwustronnym. Część literaturową i doświadczalną rozdzielają rozdziały, w których Autorka sformułowała cel pracy, przedstawiła hipotezy badawcze oraz opisała metodologię i stosowane procedury badawcze. Wyniki uzyskane w części doświadczalnej zostały przedstawione na 80 rysunkach. *Bibliografia* obejmuje 231 odnośników literaturowych.

W *Części Literaturowej* opisany został mechanizm tworzenia TiO_2 i WO_3 poprzez anodyzację podłoża metalicznego, podsumowane zostały dotychczasowe doniesienia literaturowe na temat wpływu różnych czynników na morfologię wytwarzanych tlenków, ich właściwości fizykochemiczne i fotoelektrochemiczne oraz na temat ich zastosowania w fotokatalizie. W mojej

ocenie materiał omówiony w tej części pracy został dobrany prawidłowo, mam jednak kilka uwag dotyczących niektórych niejasnych lub niewłaściwych sformułowań.

- Określenie „steady state”, pojawiające się w kilku miejscach zarówno w części literaturowej jak i doświadczalnej nie oznacza stanu równowagi, lecz stan stacjonarny.
- Na stronie 30 autorka pisze o adsorbowaniu octanu miedzi na powierzchni tlenku, mając chyba na myśli jony Cu^{2+} .
- Określenie „wydłużanie separacji ładunków” na stronie 30 jest niejasne.
- Zdanie na stronie 31: „ WO_3 domieszkowany azotem posiada dodatkowy stan w przerwie wzbronionej o szerokości 1,9 eV, a przerwa wzbroniona WO_3 ma wartość 2,8 eV” jest niezrozumiałe.
- Informacja podana w zdaniu: „Anataz jest otrzymywany w wyniku wygrzewania TiO_2 w temperaturze powyżej 280 °C” jest nieścisła, bowiem przejście fazowe TiO_2 amorficzny \rightarrow anataz następuje w temperaturze ok. 400 °C ,
- Reakcja 3 na Rys. 12 powinna prowadzić do wytworzenia rodników hydroksylowych $\bullet\text{OH}$ a nie jonów OH^- .
- W zdaniu (strona 37): „Jeżeli elektroda półprzewodnikowa jest spolaryzowana anodowo, to wymusza kierunek wędrówki elektronu w głąb jego struktury” Autorka miała chyba na myśli wędrówkę elektronu w głąb półprzewodnika, a właściwie w kierunku elektrody zbierającej.
- W zdaniu: „Powstaje pole elektryczne na powierzchni półprzewodnika o głębokości 5 – 200 nm (str.39) Autorce chodziło zapewne o powstawanie pola elektrycznego w wyniku tworzenia się warstwy ładunku przestrzennego w półprzewodniku przy granicy faz z roztworem elektrolitu.
- Myśl zawarta w zdaniu: „Zarówno tlenek tytanu jak i wolframu stanowią obiecujące materiały do zastosowań w fotoelektrochemii, jednak posiadają duże pasma energetyczne (w porównaniu do wymaganych) co znacząco ogranicza ich maksymalną wydajność” jest niezrozumiała.
- Na stronie 41 Autorka pisze: „W celu wyznaczenia krawędzi pasma przewodnictwa półprzewodnika typu n, elektrodę przemiata się potencjałem w stronę katodową sekwencyjnie oświetlając promieniowaniem o długości fali większej lub równej energii pasma wzbronionego danego materiału. Powoduje to mniej wyraźne zaginanie się pasm i propaguje rekombinację ładunków. Potencjał, przy którym fotoprąd jest obserwowany, będzie w przybliżeniu potencjałem pasma płaskiego”. Autorka chyba miała na myśli sytuację, gdy fotoprąd **przestaje** być obserwowany.
- W zdaniu: „techniki wykorzystujące reakcje elektrochemiczne, dzięki którym można uzyskać informację na przykład na temat pojemności elektrod...” należało uściślić, że jest to pojemność elektryczna granicy faz półprzewodnik/roztwór.

W **Rozdziale II** pracy Autorka sformułowała szczegółowe cele badawcze i postawiła szereg hipotez. Te ostatnie są bardzo szczegółowe i bardziej przypominają wnioski niż hipotezy, np.:

„Grubość anodowych warstw tlenkowych jest czynnikiem decydującym o wartości uzyskiwanego fotoprądu”.

„Morfologia powierzchni anodowych warstw tlenkowych (np. wielkość porów, obecność osadu poreakcyjnego) znacząco wpływa na wartość uzyskiwanego fotoprądu”.

„Krawędź pasma przewodnictwa zmienia swoją wartość wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania”.

Hipotezy badawcze są stawiane na podstawie określonych przesłanek, a tych Autorka nie ujawniła. Ponieważ prac dotyczących syntezy anodowych tlenków jest w literaturze bardzo wiele, dobrze byłoby w podsumowaniu części literaturowej określić jakie problemy nie zostały dotychczas rozwiązane i co skłoniło Autorkę do podjęcia tej tematyki badawczej.

Rozdział III zawiera opis stosowanych procedur badawczych i technik pomiarowych i do tego fragmentu nie mam uwag. Autorka klarownie przedstawiła procedury zastosowane do anodyzacji metali i modyfikacji powierzchni uzyskanych tlenków, polegających na osadzeniu nanocząstek metali: Cu, Au i Ag lub naniesieniu polimerów o właściwościach redoks.

W *Części Doświadczalnej* dotyczącej anodowego tlenku tytanu (IV) (ATO) (**Rozdział IV**) Autorka przedstawiła wyniki systematycznych i szeroko zakrojonych badań nad wpływem różnych parametrów syntezy na morfologię, strukturę krystaliczną, właściwości optyczne, fizykochemiczne, elektrochemiczne i fotokatalityczne uzyskanego tlenku. Badania te zostały przeprowadzone bardzo rzetelnie i zostały zilustrowane licznymi, bardzo dobrej jakości zdjęciami wykonanymi skaningowym mikroskopem elektronowym. Uzyskano bardzo interesujące wyniki, skorelowano bowiem zmiany morfologii zewnętrznej warstwy anodowej i średnicy porów z wartością zastosowanego potencjału, czasem anodyzacji, szybkością mieszania roztworu, stężeniem elektrolitu, a postacią krystaliczną wytworzonego tlenku z temperaturą jego wygrzewania. Zbadano również właściwości fotoelektrochemiczne oraz fotokatalityczne ATO w odniesieniu do fotodegradacji czerwieni metylowej i rozkładu ibuprofenu. Wykorzystano również metodę pomiaru impedancji faradajowskiej do oceny oporu przeniesienia ładunku na granicy faz ATO/roztwór. Bardzo ciekawe są również wyniki pokazujące przesuwanie się położenia dolnej krawędzi pasma przewodnictwa ze zmianą zastosowanego potencjału anodyzacji, bowiem może to pomagać w dobieraniu warunków syntezy przy tworzeniu różnego rodzaju układów hybrydowych na bazie ATO.

Do tej części pracy mam kilka uwag i pytań i chciałabym by stanowiły one podstawę do dyskusji w trakcie obrony pracy doktorskiej.

1. Autorka stwierdziła, że w wyniku wygrzewania nanorurek następuje zmniejszenie się zawartości jonów F⁻, które zdomieszkowały ATO w trakcie anodyzacji folii Ti. Czy wiadomo co dzieje się z tymi jonami w trakcie wygrzewania?

2. Na stronie 75 Autorka pisze: „Największe natężenie fotoprądu zaobserwowano dla anodowego TiO_2 o strukturze anatazu. Materiał ten posiada krawędź CB usytuowaną najbliżej potencjału wydzielenia tlenu (wg analizy Mott'a-Schottky'ego $-0,23 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, wg pomiaru fotoprądu $-0,87 \text{ V vs. Ag/AgCl}$)”. Czy na pewno chodzi tu o wydzielenie tlenu czy o redukcję tlenu?
3. Nanorurki TiO_2 wygrzewane w różnych temperaturach zostały wykorzystane w reakcji fotokatalitycznego rozkładu czerwieni metylowej. Najlepsze wyniki ($k=0,24 \text{ h}^{-1}$) uzyskano po kalcynacji w temp. $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Czy dostępne są dane literaturowe dotyczące podobnych układów by porównać skuteczność uzyskanego fotokatalizatora?
4. Czy są jakieś dane literaturowe na temat szkodliwości produktów niecałkowitego rozkładu czerwieni metylowej, przedstawionych w Tabeli 8?
5. Pewną wątpliwość budzi sposób wyznaczenia grubości warstwy zaporowej (W_b) z pomiarów impedancyjnych. Z opisu (i wyników podanych w Tabeli 11) wynika, że w równaniu (13) posłużono się pojemnością warstwy porowatej, a nie warstwy zwartej (zaporowej). Jeśli posługujemy się modelem kondensatora płaskiego, zarówno pojemność jak i grubość powinna dotyczyć tego samego elementu obwodu zastępczego.
6. Energia pasma zabronionego ATO podana na Rys. 64 wynosi $3,5 \text{ eV}$ co jest wartością dość wysoką w porównaniu z wartościami podawanymi w literaturze dla anatazu (ok. $3,25 \text{ eV}$), przytaczanymi zresztą przez Autorkę na stronie 33. Z czego wynika ta różnica? Oznaczałoby to, że krawędź absorpcji promieniowania przez TiO_2 powinna znajdować się przy długości fali ok. 354 nm , natomiast z wyników przedstawionych na Rys. 65 wynika, że znajduje się przy długości fali 390 nm , co odpowiada przerwie energetycznej ok. $3,2 \text{ eV}$.
7. Badania fotoelektrochemiczne wykazały, że w przypadku ATO wytworzonego przy potencjale anodyzacji z zakresu $80 - 100 \text{ V}$ bardzo istotny jest udział procesu rekombinacji fotowgenerowanych par e-h, co przejawia się spadkiem fotoprądu w czasie (Rys. 65). Autorka uzasadnia to obecnością defektów strukturalnych. Jak można wyjaśnić fakt, że efekty te są najbardziej widoczne przy długości fali $350-370 \text{ nm}$, natomiast przy innych długościach fali fotoprąd jest stabilny? Szkoda, że pomiary przy długości fali 350 nm nie zostały wykonane również w dłuższej skali czasowej by przekonać się, czy następuje stabilizacja fotoprądu.
8. Doktorantka modyfikowała ATO zarówno nanocząstkami metali (Au, Ag, Cu) jak i trzema polimerami redoks (RACs, PAF i BAF). W tym ostatnim przypadku uzyskano wzrost fotoprądu. Ten fragment badań został opisany bardzo skrótowo. Przedstawiony został wzór strukturalny tylko jednego z badanych polimerów, a wyjaśnienie przyczyny wzrostu fotoprądów jest bardzo skrótowe. Nie jest np. jasne dlaczego efekty są najwyższe w przypadku zastosowania RACs. Uzasadnienie, że jest to związane „z geometrią cząstek polimeru, które zapewniają większą powierzchnię elektrody” brzmi trochę enigmatycznie. Ciekawe jest również dlaczego wydłużenie czasu naświetlania zmodyfikowanej elektrody zwiększa intensywność pików redoks.

Rozdział V pracy jest poświęcony anodowemu tlenkowi wolframu (VI), otrzymanemu przez elektrochemiczne utlenienie wolframu w elektrolicie zawierającym siarczan i fluorek amonu. Podobnie jak w przypadku TiO_2 , Doktorantka zbadała jaki jest wpływ czynników takich jak potencjał i czas anodyzacji, temperatura, stężenie elektrolitu, szybkość mieszania roztworu w trakcie syntezy tlenku na jego morfologię oraz właściwości fotoelektrochemiczne. Badania wykazały, że w przypadku WO_3 w znacznie mniejszym stopniu niż przy anodyzacji TiO_2 można wpływać na morfologię warstwy i geometrię porów. Pokazano również, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania wytworzonej warstwy od $400\text{ }^\circ\text{C}$ do $700\text{ }^\circ\text{C}$ następuje przekształcenie tlenku porowatego w tzw. tlenek „termiczny”, który w temperaturze $700\text{ }^\circ\text{C}$ staje się mechanicznie niestabilny.

Korzystając z pomiarów fotoelektrochemicznych Autorka określała zmianę położenia krawędzi pasma przewodnictwa ze wzrostem temperatury wygrzewania. W rozdziale dotyczącym TiO_2 pojawiła się informacja, że bardziej dokładne wyniki uzyskuje się z analizy wykresów Mott-Schottky'ego. Czy wobec tego przesunięcie położenia krawędzi CB dla WO_3 rzędu $0,09\text{ eV}$ (dane w Tabeli 14), wyznaczone z pomiarów fotoelektrochemicznych nie mieści się w granicach błędu?

W **Rozdziale VI** Autorka zaproponowała jeszcze jedno z zastosowań anodowych tlenków TiO_2 i WO_3 - do fotoelektrochemicznego utlenienia etanolu poprzez skonstruowanie tzw. elektrody dwustronnej, z warstwą TiO_2 lub WO_3 po jednej stronie i anodowego tlenku żelaza po drugiej. Nazwa elektroda dwustronna dla tego układu jest może niezbyt adekwatna, ponieważ tlenek żelaza odseparowany jest od podłoża przewodzącego warstwą izolatora.

Ponieważ, jak sama Autorka wspomina, dokładny mechanizm działania tego typu układów nie jest jeszcze dobrze poznany, tę część pracy można potraktować jak wskazanie perspektyw dalszych badań i zapewne po ich wykonaniu mógłby to być materiał na odrębną pracę.

Podsumowując część eksperymentalną pracy, chcę podkreślić, że Doktorantka przedstawiła i przedyskutowała bardzo obszerny materiał doświadczalny. Badania przeprowadzone były bardzo starannie, a interpretacja wyników jest poprawna.

Do obowiązków recenzenta należy nie tylko merytoryczna ocena pracy, ale również jej strona językowa i edytorska. Pod każdym względem praca przygotowana została bardzo starannie. Wykresy są bardzo czytelne, a strona językowa nie budzi zastrzeżeń. Poniżej załączam krótka listę drobnych uchybień, jakie udało mi się zauważyć:

- na stronie 32 w dwóch miejscach pasmo przewodnictwa zostało określone skrótem CV zamiast CB,
- w Rozdziale V na stronach 134-137 pomyłone zostały numery rysunków (82 zamiast 83 i 84 zamiast 83), a na stronie 138 pojawił się błąd edytorski w jednostkach gęstości fotoprądu dla tlenku wygrzewanego w temperaturze $400\text{ }^\circ\text{C}$ (powinno być $60\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ zamiast 60 mA cm^{-2}),
- podpisy pod Rys. 34 i 64 są niewłaściwe ponieważ jest to zależność Mott-Schottky'ego, a nie zależność ładunku przestrzennego od potencjału,
- reakcja (26) nie została zbilansowana.

Wymienione uwagi krytyczne nie pomniejszają jednak zasadniczej wartości rozprawy. Na uznanie zasługuje również dorobek naukowy mgr Karoliny Syrek. Wyniki badań przedstawione przez Doktorantkę zostały opublikowane w trzech pracach, które ukazały się w renomowanych czasopismach naukowych (*Electrochimica Acta* i *J. Phys. Chem. C*). Należy również podkreślić, że prace te są tylko częścią dorobku naukowego Doktorantki, obejmującego łącznie 12 prac, co na tym etapie rozwoju naukowego jest wynikiem bardzo dobrym.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pani mgr Karoliny Syrek pt.: „Fotoelektrochemiczne właściwości nanostrukturalnych anodowych tlenków tytanu i wolframu” stwierdzam, że spełnia ona wszystkie wymagania wynikające z *Ustawy o stopniach i tytule naukowym* z dnia 14 marca 2003 (*Dz. Ustaw* z dnia 16 kwietnia 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów procedury doktorskiej.

Z poważaniem

KIEROWNIK
PRACOWNI ELEKTROCHEMII
WYDZIAŁU CHEMII UW


prof. dr hab. Magdalena Skompska