

Opinion on the PhD manuscript of Mr. Maciej Kwiatkowski

The PhD manuscript defended by Mr. Maciej Kwiatkowski is an interesting contribution to the development of nanostructured photoactive semi-conductive thin films for photocatalytic and photoelectrochemical reactions. The work has been performed in the frame of a joint PhD between Warsaw and Bourgogne Universities.

The PhD works of Mr. Maciej Kwiatkowski were focused on the synthesis, the characterization and the catalytic reactivity of nanostructured semi-conductive thin films on ITO. The main innovation was related to the design of zinc oxide/titanium oxide core/shell binary nanostructures, to be subsequently engineered *via* the nitrogen doping of the titanium oxide shell, and the decoration by gold nanoparticles to get ternary core/shell nanostructured thin films. Advanced characterization was implemented for unravelling the micro-/nano-structure of the core/shell systems, and further for correlating the thin film properties to the photocatalytic and photoelectrochemical behaviour.

Mr. Maciej Kwiatkowski performed a broad study covering aspects relative to the photo(electro)catalytic materials and two types of reactions under light, the photocatalytic degradation of a dye in water, and the electrochemical oxidation of water. The important effort related to the advanced characterization of the materials and to the understanding of phenomena was worth to be underlined.

In general, the manuscript was clearly written, and well organized. Some inappropriate terminology could be found throughout the manuscript, without being redhibitory to the understanding of the work. Without considering the general introduction and the conclusive/perspective section, the manuscript has been clearly organized in three main chapters, devoted to the bibliography, the experimental aspects and the scientific results.

First, a short general introduction aimed at highlighting the overall context and the objectives of the PhD work, and detailed the chapters and sub-chapters organization of the manuscript. The objectives of the PhD work could have been slightly more clearly highlighted, in regards to the challenging aspects of photocatalysis and photoelectrochemistry, whether water treatment or oxidation of water was concerned, respectively.

The bibliography chapter was divided in two main sections, describing first the general properties of semi-conductors with principles of photocatalysis and photoelectrochemical oxidation of water. The properties derived from the composite nature of semi-conductor materials were also detailed, with a focus on the solid/electrolyte interface, and on the existing bibliography of zinc oxide/titanium oxide composite materials. A specific attention has been provided to ternary ZnO/TiO₂/Au and nitrogen-doped oxide systems. This chapter is

interesting and gives a comprehensive overview of the phenomena and mechanisms involved, although the reader can be frustrated by over-simplifications of some phenomena and mechanisms, that could result from an appreciated volunty of conciseness.

The experimental section was devoted to the different synthesis protocols implemented for synthesizing nanostructured zinc oxide and zinc oxide/titanium oxide thin films on ITO, to the characterization methods used, and to the description of both set-ups and test protocols for photocatalytic and photoelectrochemical reactions. The different steps of preparation of the thin films have been well detailed, and the characterization methods have been summarized in a concise way. More details relative to the photocatalytic set-up and notably to the photocatalytic reaction conditions would have been appreciated for avoiding any risk of (possible) misunderstanding/inaccuracy in the interpretation of the catalytic results (*e.g.* the characterization of light sources and of cut-off filters).

The chapter devoted to the results and discussion was divided in four sub-chapters, dealing with the characterization of the zinc oxide thin films on ITO, with the influence of the structure of the titanium oxide shell layer on the properties of the core/shell films, with the influence of the core/shell interface on the properties of the films, and finally with the modification of the core/shell material by nitrogen doping and gold nanoparticle decoration for improving the photocatalytic and the photoelectrocatalytic behaviour of the thin films.

The synthesis of zinc seeds on ITO followed by the hydrothermal growth of zinc oxide nanorods has been reported briefly in a first sub-chapter. The impact of some reaction parameters has been nicely investigated. It could have been interesting to study deeper the influence on the reaction parameters on the zinc oxide nanorod properties (in terms of morphology and nanostructure), for further use as host core of controlled length, diameter and nanocrystal size for the titanium oxide shell.

The section devoted to the core/shell oxide films was very interesting. The hypothesis of the formation of a continuous porous titanium oxide layer on the zinc oxide core sounded valuable and was notably based on the continuous nature of the layer. Specific surface area analysis or probe molecule adsorption tests could have provided discriminating data relative to the hypothesized porous nature of the oxide shell layer. A deeper analysis of XPS characterization could have also been interesting for understanding the oxide/oxide interface, as well as more explained consideration relative to the inelastic electron mean free path derived from Surf. Interf. Anal. by Tougaard (1994). Some experimental catalytic data were slightly confusing, without being redhibitory for understanding. Comparison of the catalytic activity and relationship with materials properties will be part of the discussion with the candidate. The next section devoted to the influence of the microstructure interface on the catalytic properties was of high interest for providing hypothesis relative to the activity observed, highlighting the importance of the interface and of ions diffusion during thermal treatment at moderate temperature. A large panel of characterization techniques has been

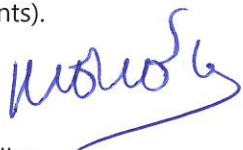
positively used, and maybe x-ray diffraction with Rietvelt analysis could have provided information on the lattice change and zirconium diffusion.

The final results sub-chapter was devoted to the nitrogen-doping of titania, the decoration by gold nanoparticles, and ternary metal/oxide systems. The determination of band gap for a composite system deserves explanation. Discussion with the candidate will mainly concern the role of each constituent within the different binary and ternary catalytic systems under visible light, and the relationship between the materials properties and the catalytic behaviour (doping, absorption overlap, electron transfer, plasmonic effect ?).

The results have been valorized in four publications, one of them concerning results obtained in the year prior the start of the French PhD period. They have been also presented in local and international conferences, notably at 63th ISE in Lausanne, 9th SPEA in Strasbourg and E-MRS Fall meeting in Warsaw, some of them as oral communications.

In conclusion, the work performed during this PhD fully deserves to be defended by Mr. Maciej Kwiatkowski. Obviously, it raises a number of questions that emerge from the results presented, related to the synthesis and the characterization of the nanostructured films, to the photocatalytic test protocols, as well as to photocatalytic and photoelectrochemical behaviour in dye degradation and in water oxidation, respectively. These points will be discussed in the discussion session with the candidate. In conclusion, I give a favorable opinion to the public thesis defense of Mr. Maciej Kwiatkowski.

In my opinion, the reviewed thesis fulfills all requirements stated in Polish Law on Higher Education, in Article 13 of the Act of 14 March 2003 (Journal of Laws, No 65, item 595, with amendments).



Nicolas Keller
CNRS Research Director

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana Macieja Kwiatkowskiego

Rozprawa doktorska broniąca przez Pana Macieja Kwiatkowskiego jest interesującym wkładem w rozwój nanostrukturalnych, fotoaktywnych cienkich warstw półprzewodnikowych, wykorzystywanych w procesach fotokatalitycznych i fotoelektrochemicznych. Praca doktorska została wykonana w ramach współpracy między Uniwersytetem Warszawskim i Uniwersytetem Burgundzkim.

Badania prowadzone przez Pana Macieja Kwiatkowskiego w pracy doktorskiej koncentrowały się na syntezie, charakterystyce i katalitycznej aktywności nanostrukturalnych, półprzewodnikowych cienkich warstw przygotowanych na ITO. Innowacyjny charakter pracy polegał przede wszystkim na zaprojektowaniu binarnych układów tlenek cynku/dwutlenek tytanu typu rdzeń/powłoka, które następnie były modyfikowane poprzez domieszkowanie powłoki dwutlenku tytanu azotem i dekorowane nanocząstkami złota, w celu otrzymania cienkich warstw trójskładnikowego nanostrukturalnego układu typu rdzeń/powłoka. Zastosowanie zaawansowanych metod do charakterystyki tych układów pozwoliło ujawnić mikro-/nano-strukturę układów rdzeń/powłoka, a następnie skorelować właściwości cienkich warstw z ich aktywnością fotokatalityczną i fotoelektrochemiczną.

Pan Maciej Kwiatkowski przeprowadził badania na szeroka skalę, obejmujące różne aspekty zachowania się materiałów foto(elektro)katalitycznych, między innymi dwa typy procesów przebiegających na ich powierzchni w obecności światła: fotokatalityczną degradację barwnika w roztworze wodnym oraz elektrochemiczne utlenienie wody. Warty podkreślenia jest duży wysiłek doktoranta włożony w zaawansowaną charakterystykę tych materiałów i zrozumienie zjawisk zachodzących przy ich udziale.

W ocenie ogólnej, przedstawiona rozprawa została napisana zrozumiałym językiem i jest dobrze uporządkowana. Co prawda w tekście rozprawy można było znaleźć kilka nieodpowiednich zwrotów terminologicznych, jednakże nie wpływały one w żaden sposób na prawidłowe zrozumienie pracy. Poza ogólnym wstępem i rozdziałem dotyczącym podsumowania/perspektyw badawczych, praca została klarownie podzielona na trzy zasadnicze rozdziały zawierające przegląd literatury (bibliografię), część eksperymentalną i wyniki badań własnych.

W krótkim ogólnym wstępie został naświetlony całościowy kontekst pracy, sformułowane cele badawcze oraz podany został szczegółowy układ poszczególnych rozdziałów i podrozdziałów rozprawy. Cele pracy doktorskiej mogłyby być trochę lepiej wyeksponowane w kontekście wyzwań w dziedzinie fotokatalizy i fotoelektrochemii, odpowiednio w odniesieniu do oczyszczania i utleniania wody.

Część literaturowa została podzielona na dwa główne rozdziały, w których opisane zostały najważniejsze właściwości półprzewodników oraz podstawy procesów fotokatalizy i fotoelektrochemicznego utleniania wody. Zostały także opisane właściwości wywodzące się ze złożonej natury materiałów półprzewodnikowych, a w szczególności zjawiska na granicy faz ciało stałe/roztwór, a także podany został obecny stan wiedzy na temat kompozytu tlenek cynku/ dwutlenek tytanu. Szczególna uwaga została poświęcona trójskładnikowym układom ZnO/TiO₂/Au i układom z tlenkiem domieszkowanym azotem. Ten rozdział jest interesujący i

daje wyczerpujący przegląd zjawisk i towarzyszących im mechanizmów, jednakże czytelnik może być zawiedziony niektórymi uproszczeniami w opisie niektórych zjawisk i mechanizmów, co może wynikać ze sposobu związłego wyrażania myśli przez autora pracy.

Część doświadczalna poświęcona została różnym procedurom zaimplementowanym do syntezy cienkich warstw nanostrukturalnego tlenku cynku i układu tlenek cynku/dwutlenek tytanu na ITO, stosowanym w pracy metodom i technikom badawczym, opisowi układów pomiarowych oraz protokołów testów fotokatalitycznych i fotoelektrochemicznych. Różne etapy przygotowania cienkich warstw zostały dobrze wyjaśnione, a metody charakterystyki zostały opisane w zwięzły sposób. Można byłoby jednak oczekiwać więcej szczegółów dotyczących fotokatalitycznego układu pomiarowego, a w szczególności warunków reakcji fotokatalitycznych, w celu uniknięcia jakiegokolwiek ryzyka (możliwości) nieporozumienia/niedokładności w interpretacji wyników fotokatalitycznych (np. charakterystyki użytych źródeł promieniowania i filtrów światła).

Rozdział poświęcony rezultatom i dyskusji wyników został podzielony na cztery podrozdziały, dotyczące charakterystyki cienkiej warstwy tlenku cynku na ITO, wpływu struktury powłoki dwutlenku tytanu na właściwości warstw rdzeń/powłoka, wpływu granicy faz rdzeń/powłoka na właściwości warstw i w końcu modyfikacji kompozytu rdzeń/powłoka poprzez domieszkowanie azotem i osadzenie nanocząstek złota w celu zwiększenia aktywności fotokatalitycznej i fotoelektrochemicznej tych cienkich warstw.

Synteza zarodków z metalicznego cynku na ITO, na których następnie wytworzono tlenek cynku metodą hydrotermalną, została zwięzle opisana w pierwszym podrozdziale. Wpływ kilku parametrów reakcji został dokładnie zbadany. Interesujące wydawałoby się bardziej dogłębne zbadanie wpływu parametrów reakcji na właściwości nanodrutów z tlenku cynku (w kontekście ich morfologii i nanostruktury) by dysponować materiałem wyjściowym (rdzeniem) o kontrolowanej długości, średnicy i rozmiarze nanokryształów do późniejszego pokrywania go dwutlenkiem tytanu.

Rozdział poświęcony warstwom rdzeń/powłoka był bardzo interesujący. Hipoteza dotycząca formowania się ciągłej porowatej warstwy dwutlenku tytanu na tlenku cynku brzmi ciekawie i została sformułowana w znacznej mierze bazując na ciągłej naturze warstwy. Ocena pola powierzchni właściwej i testy adsorpcyjne z użyciem próbnikowych molekuł mogłyby dostarczyć szczegółowych i różnicujących danych odnośnie hipotetycznej porowatej natury powłoki warstwy tlenkowej. Głębsza analiza wyników XPS mogłaby być również pomocna w lepszym poznaniu granicy faz tlenek/tlenek, a także lepiej wyjaśniałaby rozważania dotyczące średniej drogi swobodnej nieelastycznego rozproszenia elektronu, opisanej w Surf. Interf. Anal. Przez Tougaard (1994). Niektóre wyniki eksperymentów katalitycznych były nieco mylące, ale nie przeszkodziło to w ich zrozumieniu. Porównanie aktywności katalitycznej i jej powiązanie z właściwościami materiałów będzie stanowiło część dyskusji z kandydatem w trakcie obrony.

Następna część poświęcona wpływowi mikrostruktury granicy faz na właściwości katalityczne, miała wielkie znaczenie w sformułowaniu kolejnej hipotezy na temat przyczyn obserwowanej aktywności katalitycznej, podkreślającej znaczenie granicy faz i dyfuzji jonów w trakcie wygrzewania próbek w umiarkowanych temperaturach. Szeroki wachlarz technik do charakterystyki materiałów został właściwie wykorzystany, choć może badania dyfrakcji

rentgenowskiej z zastosowaniem analizy Rietvelda mogłyby dostarczyć więcej informacji na temat zmian w sieci krystalicznej i dufuzji cynku.

Wyniki przedstawione w ostatnim podrozdziale dotyczyły domieszkowania dwutlenku tytanu azotem, osadzania nanocząstek złota i tlenkowym układom trójskładnikowym. Sprawa wyznaczenia przerwy energetycznej w materiałach kompozytowych wymaga wyjaśnienia. Dyskusja z kandydatem będzie głównie dotyczyła roli każdego z komponentów w układach dwu- i trójskładnikowych w procesie fotokatalizy w świetle widzialnym i powiązaniu właściwości tych materiałów (domieszkowania, nakładania się zakresów absorpcji, przeniesienia ładunku (elektronu), a także efektu plazmonowego) z aktywnością katalityczną.

Rezultaty z przeprowadzonych badań podlegały waloryzacji w czterech publikacjach, spośród których jedna dotyczy wyników uzyskanych w roku poprzedzającym rozpoczęcie studiów doktoranckich we Francji. Wyniki badań zostały również przedstawione w trakcie krajowych i międzynarodowych konferencji naukowych, a w szczególności na 63-ciej konferencji ISE w Lozannie, 9-tej SPEA w Strasburgu oraz w trakcie E-MRS Fall Meeting w Warszawie, w kilku przypadkach w formie prezentacji ustnych.

Podsumowując, praca wykonana przez Pana Macieja Kwiatkowskiego w trakcie jego doktoratu w pełni zasługuje na dopuszczenie do obrony. Jest rzeczą naturalną, iż pojawia się kilka pytań co do zaprezentowanych wyników, dotyczących syntezy i charakterystyki nanostrukturalnych warstw, protokołów testów fotokatalitycznych, a także fotokatalitycznej degradacji barwinka w roztworze wodnym i fotoelektrochemicznego utleniania wody. Te punkty będą dyskutowane z kandydatem w trakcie obrony pracy. Podsumowując, przekazuję pozytywną opinię dotyczącą dopuszczenia do publicznej obrony rozprawy doktorskiej Pana Macieja Kwiatkowskiego

W moim przekonaniu przedłożona do recenzji rozprawa spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim, określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym z 14 marca 2003 (Dziennik Ustaw nr 65 poz. 595, z późniejszymi uzupełnieniami)

Nicolas Keller

CNRS Research Director