

Prof. dr hab. Anna Lisowska-Oleksiak

Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej

Katedra Chemii i Technologii

Materiałów Funkcjonalnych

ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

e-mail: alo@pg.edu.pl

Tel. 48 58 347 25 44

48 58 348 64 34



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

16 listopada 2017

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr Bartosza Maranowskiego pt.: „Elektrochemiczna synteza fotoaktywnych filmów selenku kadmu i jego polimerowych układów kompozytowych ”

Przedłożona mi do recenzji praca doktorska powstała w Pracowni Elektrochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pana dr hab. Marka Szklarczyka, profesora Uniwersytetu Warszawskiego. Zespół Pana Profesora specjalizuje się w fizykochemii półprzewodników organicznych i nieorganicznych o właściwościach fotoelektrochemicznych.

Rozprawa dotyczy poszukiwania układów kompozytowych umożliwiających wykorzystanie selenku kadmu, półprzewodnika o niskiej przerwie energetycznej, w charakterze fotoelektrody o przeznaczeniu do fotowoltaiki, czy urządzeń fotogalwanicznych lub/oraz fotoelektrokatalizy. Wybór tematyki badawczej jest mocno uzasadniony zapotrzebowaniem fotoaktywnych układów o wysokiej wydajności kwantowej. Stąd selenek kadmu o wąskim paśmie wzbronionym, mimo toksyczności selenu, kadmu i samego selenku kadmu, będzie skupiać uwagę badaczy. Przegląd literaturowy dotyczący prac opisujących selenek kadmu jest dość bogaty. Ponad 700 prac indeksowanych w JCR do 2017¹ dotyczy fotoaktywności selenku kadmu. W ostatnich latach obserwujemy wzrost zainteresowania tym półprzewodnikiem. Szczególnie dotyczy to nano-strukturalnych układów typu kropek kwantowych (QDs) czy struktur typu rdzeń-otoczka (core-shell). Zatem, tematyka podjęta w pracy doktorskiej Pana mgr Bartosza Maranowskiego jest odpowiedzią

¹ dane z Web of Science 10. 2017, wyszukiwanie na hasła (topics): 1) “CdSe”, 2) “photo”.

na aktualne zapotrzebowanie na nowe materiały fotoelektrod m.in. ogniów typu PEC (ang. photoelectrochemical cell), do fotorozkładu wody oraz w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych na drodze fotodegradacji.

Dysertacja liczy 217 stron numerowanych i jest podzielona w tradycyjny sposób na Część literaturową (I) i Część doświadczalną (II), która stanowi około 60% całości. Taki podział należy uznać za dobrą wagę pomiędzy częścią praktyczną i teoretyczną. Wnioski przedstawiono w jedenastu punktach końcowego podrozdziału pracy. Streszczenie w języku angielskim kończy dysertację. Doktorat zawiera 136 odnośników literaturowych, często są to prace sprzed kilku dekad, sięgające do wczesnych badań nad fotoaktywnymi półprzewodnikami, w tym CdSe. Praca jest zilustrowana 138 rysunkami, w których grupie są rysunki wieloczęściowe, często kolorowe. Informacje zbiorcze przedstawiono w 22 tabelach. Strona edytorska doktoratu jest poprawna, tzw. literówki nie mają większego wpływu na zrozumienie tekstu, choć są zauważalne. Przykładem jest użycie słowa „ekspotencjalny” zamiast eksponencjalny (dotyczący funkcji wykładniczej), czy „cząstka” w rozumieniu cząsteczka. Natomiast brak wyjaśnienia znaczenia wszystkich symboli, w przytaczanych zależnościach matematycznych w części literaturowej, może być utrudnieniem dla czytelnika. Brak jest również informacji o finansowaniu badań.

Główne cele pracy i zakres badań, określone przez autora w części „Wprowadzenie”, to otrzymanie stabilnych, fotoaktywnych układów kompozytowych zawierających CdSe – nieorganiczny półprzewodnik typu n i polimer elektroaktywny – organiczny przewodnik typu p. Wybór tego układu ma zapobiec fotokorozji selenku kadmu i ułatwić separację generowanych par elektron-dziura. Autor wybrał metody syntezy elektrochemicznej dla obu komponentów. Stąd celem było dobranie optymalnego podłoża do osadzania CdSe i polimeru spośród trzech materiałów: grafitu typu HOPG, Pt i Au. Poszukiwanie najodpowiedniejszego polimeru dotyczyło wyboru spośród trzech wybranych polimerów z grupy polianilin. W zakresie pracy mieści się też wybór sposobu konstrukcji złącza organiczno-nieorganicznego. I w tym zakresie testowano trzy układy, poszukując najbardziej fotoaktywnego. Zakres i cele pracy w pełni odpowiadają wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim

Ocena części literaturowej pracy

Część literaturowa zawiera opis poświęcony półprzewodnikom w teorii pasmowej ciała stałego i teorii orbitali molekularnych. Autor opisał złącza typu metal-półprzewodnik, różne rodzaje złącz p-n. Najwięcej uwagi poświęcono granicy faz półprzewodnik/elektrolit – jest to główny obiekt badawczy doktoratu. Krótko opisano zjawiska fotoelektrochemiczne

tego interfejsu w zależności od typu przewodnictwa (n, p). Po opisie fizykochemii półprzewodników Autor przedstawił pierwiastki selen i kadm oraz ich związek selenek kadmu, ich właściwości chemiczne i elektrochemiczne. Doktorant krytycznie zanalizował doniesienia naukowe wskazując na złożoność procesów elektrodowych, dotyczących związków selenu w zależności od pH, potencjału elektrody badanej i jej rodzaju. W oddzielnym podrozdziale przedstawiono literaturowe dane dotyczące współczynników dyfuzji elektroaktywnych form związków selenu oraz kinetyki reakcji elektrodowych. W rozdziale dotyczącym selenku kadmu znajdujemy charakterystykę związku jako półprzewodnika o wąskiej przerwie energetycznej oraz opis syntezy elektrochemicznej CdSe na różnych podłożach. Autor stwierdził, że osadzanie elektrochemiczne selenku kadmu jest bardzo skomplikowane. I jest to trafna konkluzja. Do trzech wymienionych przez Doktoranta trudności, z jakimi się trzeba zmierzyć stosując metody elektrochemiczne otrzymywania CdSe, (poza wymienionymi *i*) współosadzaniem selenu pierwiastkowego, *ii*) zjawiskiem synproporcjonowania H_2Se i H_2SeO_2 , *iii*) utrzymaniem odpowiedniej proporcji stężenia jonów Cd do jonów zawierających selen), trzeba dodać trudność zmierzenia się z bardzo wysoką toksycznością obu pierwiastków i samego związku CdSe². Selenek kadmu został scharakteryzowany jako materiał fotoaktywny o paśmie przewodnictwa i paśmie walencyjnym plasującym go wśród materiałów, które mogłyby być wykorzystane w elektrochemicznym fotorozkładzie wody. Wskazano na jego nietrwałość, wyjaśniając mechanizm fotokorozji oraz sposoby ochrony przed korozją.

Polimery elektroaktywne, poli(o-metoksyanilinę) (POMA), poli(o-etoksyanilinę) (POEA) i polianilinę (PANI) scharakteryzowano ilustrując krzywymi polaryzacyjnymi właściwości elektrodowe warstw w elektrolitach wodnych. Autor wskazuje na metodę elektrochemiczną jako narzędzie umożliwiające kontrolowaną syntezę warstw przewodnika organicznego typu p. Na podstawie literatury dokonano krótkiej analizy warunków syntezy, wpływu stężenia monomeru, wpływu rodzaju anionu czy kwasowości elektrolitu zakresu potencjałów na właściwości pochodnych aniliny. Ta część rozprawy świadczy o dobrej znajomości podstaw fizykochemii półprzewodników organicznych i nieorganicznych, i dobrej znajomości zawiłych procesów syntezy elektrochemicznej.

Uwaga: 1) zdanie ze str. 60. „Selenek kadmu należy do grupy II-IV półprzewodników dwucząsteczkowych” wymaga korekty. 2) Przyjęto nazywać elektrolity o pH poniżej 7 jako

2 Zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady Europy Rohs <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0095&from=EN> w urządzeniach elektrycznych i elektronicznych użycie kadmu jest wykluczone w produktach handlowych.

kwasowe, a potrawy kwaśne, czyli mamy smak kwaśny a odczyn kwasowy. Na str. 59 przypisano dwie różne wartości E_g związku CdSe – 2,4 eV i 1,7 eV – ta zamiana „S” na „Se”, jak widać, da się zmierzyć w elektronowoltach.

Ocena Części Doświadczalnej

Część II – część doświadczalna zawarta na stronach 87-209, rozpoczęta jest przez „Opis technik badawczych” użytych w badaniach nad kompozytami organiczno-nieorganicznymi CdSe/polimer. Opis ten dotyczy znanych metod elektrochemicznych: woltamperometrii, chronoamperometrii, wyznaczenia potencjału obwodu otwartego, metody wirującej elektrody dyskowej i spektroelektrochemii. Ponadto, opis dotyczy mikroskopii sił atomowych (TM-AFM), litografii użytej do wyznaczenia grubości warstw, spektroskopii ramanowskiej, spektroskopii prądu tunelowania umożliwiającej wyznaczenia lokalnej przerwy energetycznej próbki, spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem X oraz dyfraktometrii rentgenowskiej XRD. Przedstawiono metodykę prowadzonych badań oraz stanowisko badawcze wykorzystywane w pomiarach elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych. Doktorant posłużył się w swych badaniach szerokim spektrum metod pomiarowych, co nie dziwi, zważywszy na możliwości aparaturowe Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Omówienie i dyskusja wyników (strony 113-209) to zapis dotyczący eksperymentów własnych i ich analizy.

Badania osadzania selenu w wyniku redukcji Se(IV) jest bardzo dobrze udokumentowane i może służyć za przykład wykorzystania prostej metody CV do odróżnienia pików adsorpcyjnych od pików krystalizacji warstwy Se (piki C1 i C2, rys. 57). Wniosek o nieodwracalności procesu (str. 115), wyciągnięty na podstawie zależności wysokości pików w funkcji pierwiastka kwadratowego szybkości polaryzacji, powinien być potwierdzony analizą odległości pików anodowego i katodowego. Równanie Randles’a Sevčika dla procesów nieodwracalnych posłużyło do wyznaczenia współczynnika przejścia α . Oryginalny wzór zawiera wielkość powierzchni jako stałą (A). Równanie (2.4.1) pracy odnosi się do powierzchni jednostkowej. Należy się domyśleć, że tworzenie warstwy selenu potraktowano jako proces nie mający wpływu na wielkość A. Czy słusznie? To pytanie kieruję do Doktoranta.

Osadzanie selenku kadmu zbadano na elektrodach Au, Pt i HOPG w roztworach zawierających CdSO₄ oraz Se(IV) w postaci selenianów w kwasie nadchlorowym. Analiza wyników pozwoliła na wybór optymalnego podłoża, którym okazał się grafit typu HOPG.

Elektroda HOPG okazała się też odpowiednią dla osadzania warstw polimeru przy zachowaniu wcześniej osadzonego selenku kadmu CdSe. Wykazano, że w innych przypadkach (dla Au, Pt) utlenianie monomeru zachodziłoby wraz z utlenianiem selenku kadmu.

Opracowano sposób otrzymywania trzech rodzajów kompozytów o różnej kolejności osadzania warstw organicznych i nieorganicznych CdSe/POMA, POMA/CdSe i kompozyt „objętościowo” wymieszany CdSe (POMA).

Układy o zróżnicowanej zawartości części organicznej i nieorganicznej, jak i pojedyncze składniki oddzielnie poddano badaniom fotoelektrochemicznym. Aktywność naświetlanych kompozytów oraz samych warstw POMA i CdSe, analizowano m.in. za pomocą metody woltamperometrycznej. W wielu przypadkach zaobserwowano niekorzystne i bardzo silne piki rekombinacyjne. Dla większości kompozytów zarejestrowano oba rodzaje fotoaktywności typu n (od CdSe) i typu p od współosadzonego Se. Autor wykazał, że fotokorozja CdSe w kompozycie jest ściśle związana z grubością warstwy polimeru POMA.

Można stwierdzić, że główne cele pracy zostały osiągnięte, choć badane układy nie będą mogły konkurować z innymi fotoaktywnymi elektrodami. Czy Autor jest innego zdania? W odpowiedzi na to pytanie oczekuję porównania właściwości fotoelektrochemicznych uzyskanych kompozytów z innymi opisanymi w literaturze układami zawierającymi CdSe.

Pod koniec dysertacji umieszczono wyniki pomiaru szerokości przerw energetycznych dla składników kompozytu, uzyskane metodą pomiaru prądu tunelowania STS i za pomocą spektroelektrochemii UV-VIS. Uzyskane wyniki okazały się zbieżne z danymi literaturowymi.

Systematyczne, trudne badania pozwoliły na sformułowanie ciekawych wniosków, nie wskazano jednak na dalsze plany związane z ich wykorzystaniem.

Do najważniejszych osiągnięć należy zaliczyć:

- znalezienie warunków osadzania kompozytu na odpowiednim podłożu przy zachowaniu aktywności obu materiałów,
- wykazanie, że odpowiednio dobrana co do grubości i geometrii kompozytu warstwa polimeru, przewodnika typu p, pozwala na wyraźne zahamowanie generowania pików rekombinacyjnych,
- wykorzystanie pomiaru prądu tunelowania dla wyznaczenia wielkości E_g ,
- osiągnięcie warunków obniżających fotokorozję CdSe,

- implikację litografii do oznaczenia grubości warstw,
- przeprowadzenie, z dobrym rezultatem pomiarów AFM *in situ*, dokumentujących zmiany w morfologii powierzchni.

Pan mgr Bartosz Maranowski jest współautorem trzech prac indeksowanych w JCR, dwie z nich są związane są z tematyką doktoratu (Electrochim. Acta (2010), J. Electroanal. Chem. 2015). Należy się spodziewać kolejnych publikacji zawierających wyniki przedstawione w dysertacji. Dorobek naukowy Pana Bartosza Maranowskiego jest odpowiedni dla kandydata do stopnia naukowego doktora.

Po zapoznaniu się z przedłożoną do recenzji pracą doktorką magistra Bartosza Maranowskiego z przekonaniem stwierdzam, że praca ta spełnia kryteria ustawowe zawarte w Ustawie o Szkolnictwie Wyższym w Art. 13 Ustawy z dn. 14 marca 2003 r. (Dz.U. art. 595 z nowelami) stawiane rozprawom doktorskim. Zatem wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Anna Lisowska Oleksiak