dr hab. Tomasz J. Antosiewicz
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5
02-093 Warszawa

Warszawa, 14 maja 2019

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Krzysztofa Bieńkowskiego pt. *„Przygotowanie i charakteryzacja elektrod z tlenków mieszanych w zastosowaniach fotoelektrochemicznych"*

Rozprawa doktorska mgra Krzysztofa Bieńkowskiego została wykonana pod kierunkiem prof. dra hab. Pawła Kuleszy na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, choć większość publikacji Autor realizował pracując w Centrum Nowych Technologii UW. Badania o charakterze eksperymentalnym koncentrują się na metodach wytwarzania i charakteryzacji elektrod zbudowanych z tlenków metali przejściowych, w tym tlenków mieszanych oraz zastosowaniu tychże elektrod w fotoelektrochemii. Tematyka pracy jest bardzo aktualna, gdyż podejmuje wyzwanie opracowania wydajnych metod pozyskania odnawialnej energii słonecznej w celu zaspokojenia potrzeb energetycznych ludzkości przy minimalnym negatywnym oddziaływaniu na środowisko naturalne.

Mgr Krzysztof Bieńkowski przedstawił rozprawę składającą się z dwóch zasadniczych części poprzedzonych krótkim wstępem, a zakończonych bibliografią oraz publikacjami wchodzącymi w zakres niniejszej pracy. Jądro rozprawy doktorskiej stanowi 6 oryginalnych prac badawczych opublikowanych w czasopismach z Listy Filadelfijskiej, dwa artykuły przeglądowe oraz jeden przyznany patent europejski. W dwóch oryginalnych pracach p. Bieńkowski jest pierwszym autorem, w pozostałych jest współautorem. Niestety, w swojej rozprawie mgr Bieńkowski nie opisał własnego wkładu w powstanie tych prac. Oprócz wymienionych powyżej publikacji, w skład dorobku Autora wchodzi również 9 innych artykułów. Łącznie, Jego prace są, wg. bazy Scopus, cytowane 240 razy (bez autocytowań), a indeks-h wynosi 10, co świadczy o docenieniu wyników przez środowisko naukowe.

Przedstawiona rozprawa doktorska ma mieszany charakter, tj. nie jest w pełni ani monografią, ani też nie jest typowym cyklem publikacji. Po krótkim wstępie, w którym Autor przedstawia swoje najważniejsze osiągnięcia składające się na rozprawę, zamieszczona jest licząca 20 stron część literaturowa rozprawy. Niniejsza część rozpoczyna się wprowadzeniem czytelnika w zastosowania półprzewodników do pozyskiwania energii słonecznej w ogniwach fotoelektrochemicznych, w szczególności rozkładu wody. Następnie opisane są korzyści płynące z nanostrukturyzowania elektrod wobec elektrod monolitycznych oraz właściwości granicy półprzewodnik/metal oraz półprzewodnik/elektrolit, a także metody syntezy materiałów półprzewodnikowych. Pod koniec części II Autor przedstawia wpływ konstrukcji elektrod na pracę ogniw fotoelektrochemicznych ze szczególnym uwzględnieniem procesów ograniczających bądź poprawiających wydajność ogniwa.

Trzecia, licząca 26 stron, część poświęcona jest omówieniu, składającego się na rozprawę, cyklu publikacji mgra Krzysztofa Bieńkowskiego. W pierwszym rozdziale trzeciej części zamieszczono opis metod wytwarzania oraz syntezy monolitycznych oraz

nanostrukturyzowanych półprzewodników, które były obiektem badań Autora. Materiały, którymi się zajmował to:

1) Kryształy eutektyczne $SrTiO_3$-TiO_2 oraz $NiTiO_3$-TiO_2. Mgr Bieńkowski opracował procedury przygotowania materiału do wzrostu tych kryształów, zbadał wpływ rodzaju zarodków oraz parametrów wzrostu na ich właściwości,
2) Półprzewodniki warstwowe wykazujące złożoną nanostrukturę obejmują elektrody zbudowane z:
    a. TiO_2 z nanocząstekami plazmonicznymi;
    b. tlenków mieszanych WO_3-Fe_2O_3;
    c. CuO_2 z niestechiometrycznym TiO_2.

W drugim rozdziale III części Autor omówił wyniki charakteryzacji wytworzonych materiałów. Najistotniejszymi osiągnięciami Pana mgra Krzysztofa Bieńkowskiego są:

1) Niewątpliwym sukcesem jest budowa elektrod eutektycznych z $SrTiO_3$-TiO_2, w których nie obserwuje się prądów rekombinacji ładunku na powierzchni, co występowało w eutektykach z niklem. Charakteryzacja wykazała, że główną płaszczyzną pracującą w mikrostrukturach TiO2 jest płaszczyzna (110), która wykazuje najdłuższy czas życia nośników. Niniejsze badania zostały opublikowane w pracy Crystal Growth & Design 11, 3935-3940 (2011), której mgr Krzysztof Bieńkowski jest pierwszym autorem. Na podstawie tych wyników przygotowane było zgłoszenie patentowe do Europejskiego Urzędu Patentowego, który w 2017 udzielił ochronę wynalazku opisującego wykorzystanie materiału eutektycznego, jako aktywną elektrodę. Mgr Bieńkowski jest współautorem tego patentu.
2) Autor badał także warstwowe, nanostrukturyzowane elektrody z TiO_2 w dwóch postaciach: anatazu i rutylu (Journal of the Elecrochemical Society 146, H667-H669 (2017); Catalysis Today 321-322, 52-58 (2019); w tych pracach mgr Bieńkowski jest trzecim autorem). Z uwagi na dużą przerwę energetyczną półprzewodnika, elektrody były dekorowane nanocząstkami złota lub srebra, których właściwości plazmoniczne miały zapewnić wzmocnienie generacji fotoprądu. Zmierzone IPCE dla rutylu wykazywało większą wartość zarówno powyżej, jak i poniżej przerwy energetycznej, natomiast w przypadku anatazu większe wartości IPCE obserwowano jedynie dla energii poniżej przerwy wzbronionej. Ciekawym efektem było zmniejszenie IPCE wraz z czasem (podczas oświetlania próbki) poniżej przerwy energetycznej, co wytłumaczone zostało powstaniem pasywującej warstwy wodorotlenku złota. Powyżej przerwy energetycznej wzmocnienie aktywności pozostawało prawie niezmienne w czasie – efekt ten nie jest dyskutowany w pracy, co jest pewną słabością tych badań. W tej analizie, mimo opisu słownego znajdującego się w publikacji, brak jest widm UV-vis w kolejnych krokach czasowych, które pokazywałyby niezmienioną absorpcję (tj. nieaktywny efekt wzmocnienie plazmonicznego).
3) Ciekawym zastosowaniem tlenku tytanu jest także użycie go w charakterze warstwy pasywacyjnej na elektrodach Cu_2O (Catalysis Today 300, 145-151 (2018), w tej pracy mgr Krysztof Bieńskowski jest drugim autorem). Przygotowany

autorską metodą niestechiometryczny tlenek jest w strukturze nieaktywny fotoelektrochemicznie, ale jest doskonałym przewodnikiem dzięki licznym defektom. To heterozłącze zwiększyło gęstość nośników w paśmie przewodnictwa oraz poprawiło przewodnictwo całego układu. Jednocześnie TiO_2 zapobiegał konkurencyjnej reakcji redukcji tlenu na fotokatodzie.

4) Czwarty typ elektrody badanej przez Autora składa się z dwóch tlenków WO_3-Fe_2O_3, w którym jeden z materiałów absorbuje światło, a drugi jest odpowiedziany za transport i separacje ładunku (mgr Krzysztof Bieńkowski jest drugim autorem pracy Functional Materials Letters 7, 1440006 (2014)). Dla elektrody 30% WO_3 i 70% Fe_2O_3 nie obserwuje się wzrostu fotoprądu w porównaniu z elektrodą Fe_2O_3, ale potencjał pojawienia się prądu jest niższy. Ponadto, w związku z pojawieniem się tlenku mieszanego nie pojawiają się piki rekombinacji ładunku. W przypadku odwrotnego stosunku tlenków obserwuje się 6-krotny wzrost prądu w przypadku pojawienia się warstwy mieszanej Fe_2WO_6 w porównaniu z sytuacją bez tego tlenku mieszanego. Ten mieszany tlenek wykazuje wąską przerwę wzbronioną umożliwiając większą absorpcję światła oraz lepsze dopasowanie poziomów energetycznych w strukturze elektrody.

Należy podkreślić bardzo wartościową umiejętność mgra Krzysztofa Bieńkowskiego do syntetycznego opisu ogółu literatury i przygotowania bardzo przyzwoitych artykułów przeglądowych opublikowanych w czasopismach Materiały Elektroniczne 38, 15 (2010) oraz Coordination Chemistry Reviews 325, 116 (2016). W pierwszym z tych artykułów jest pierwszym autorem, a w kolejnym drugim.

Podsumowując część merytoryczną można stwierdzić, że poziom naukowy przedstawionych w charakterze cyklu artykułów oraz zawartych w nich nowatorskich elementach świadczy o rozległej wiedzy, opanowaniu wielu technik eksperymentalnych oraz umiejętności krytycznej analizy własnych osiągnięć przez p. Krzysztofa Bieńkowskiego.

Niestety, od strony redakcyjnej przygotowana rozprawa pozostawia sporo do życzenia. Jak wspomniałem na wstępie, rozprawa jest w połowie drogi pomiędzy monografią a cyklem publikacji, w efekcie będąc zarówno niedoskonałą monografią oraz ułomnie zredagowanym cyklem. Literaturowe wprowadzenie (o długości około 20 stron) do rozprawy jest według mnie dużo za krótkie. Przedstawione przez Autora zagadnienia koncentrują się wybiórczo na półprzewodnikach do zastosowań w elektrodach fotoelektrochemicznych. Zamieszczony opis jest przyzwoity, natomiast w rozprawie brakuje szerszego spojrzenia na poruszane w niej tematy. W szczególności, najbardziej rzucającymi się w oczy słabymi punktami wprowadzenia są następujące braki:

1) szerszego spojrzenia na własności półprzewodników,
2) opisu podstawowych fizykochemicznych własności badanych materiałów
3) ogólnych jak również szczegółowych opisów metod charakteryzacji półprzewodników oraz ogniw fotoelektrochemicznych
4) interpretacji przykładowych wyników charakteryzacji elektrod oraz powiązania tych wyników z fizycznymi procesami zachodzącymi w materiałach, a także
5) opisu wkładu własnego w opublikowane prace.

Opis powyżej wymienionych zagadnień 1-4 i tematów powinien obowiązkowo znaleźć się w rozprawie o formie cyklu artykułów, gdyż są to informacje niezbędne do pełnego zrozumienia treści publikacji. Natomiast ostatni punkt 5 powinien być obowiązkowy w przypadku złożenia każdej rozprawy, w skład której wchodzą artykuły wieloautorskie.

Jednocześnie, p. Bieńkowski zamieścił w rozprawie rozbudowany, powielający dość obszernie załączone publikacje, opis wyników prac badawczych. Ilościowo, temu opisowi poświęcona jest większa liczba stron niż wprowadzeniu. W moim odczuciu, w rozprawie o charakterze cyklu publikacji, w zupełności wystarczy kilkustronicowe omówienie najważniejszych wyników, gdyż szczegółowo są one opisane w załączonych publikacjach. Dużo większą wartość miałoby zamieszczenie w rozprawie wymienionych w poprzednim akapicie informacji, które pomogłyby w zrozumieniu zagadnienia i użytych metod badawczych.

Ostatnim punktem strony redakcyjnej, który chciałbym poruszyć, są liczne, acz drobne niedociągnięcia stylistyczne. Składają się nań:

1) liczne pomyłki w końcówkach słów (lub ew. literówki),
2) braki odniesień do numerów omawianych rysunków podczas dyskusji przedstawionych nań informacji,
3) sporadyczne błędy w konstrukcji zdań,
4) niedbale przygotowane rysunki zawierające różne znaczniki części składowych (a, b, A, B, itp.) oraz brak staranności w opisach tych rysunków zarówno bezpośrednio w podpisach pod tymi rysunkami jak i w odniesieniach w tekście, oraz
5) niedbale złożony tekst.

Wymienione powyżej uchybienia redakcyjne zasadniczo nie wpływają na odbiór merytoryczny zawartości rozprawy za wyjątkiem powyższego punktu 4., który utrudnia zrozumienie treści niektórych rysunków.

Poza przedstawionym do oceny cyklem publikacji, mgr Krzysztof Bieńkowski brał udział w innych projektach badawczych, których owocem jest 9 dodatkowych prac. Większość z nich jest tematycznie powiązana z publikacjami przedstawionymi do oceny w rozprawie, w szczególności te powstałe w latach 2014-2018. Są to prace w czasopismach takich jak Angewandte Chemie, JACS, Advanced Energy Materials, czy ACS Catalysis. Biorąc pod uwagę fakt, iż w większości z nich Pan mgr Krzysztof Bieńkowski jest drugim autorem, zastanawiające jest to, iż nie zostały one włączone w przedstawioną rozprawę. Niewątpliwie stanowiłyby znaczący element Jego rozprawy.

Podsumowując, pragnę wyrazić uznanie dla dorobku naukowego mgra Krzysztofa Bieńkowskiego oraz przekonanie, że zrecenzowana rozprawa zawiera wartościowe wyniki badań oraz bez wątpienia jest podstawą uzyskania stopnia naukowego doktora. Niniejszym wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony rozprawy doktorskiej Pana mgra Krzysztofa Bieńkowskiego.

Podpis jest prawidłowy
Dokument podpisany przez Tomasz Antosiewicz. UW
Data: 2019.05.14 11:55:[illegible] CEST

Tomasz Antosiewicz