



prof. dr hab. Wojciech Macyk

Grupa Fotokatalizy
Kierownik Zakładu Chemii Nieorganicznej
Prodziekan ds. badań i współpracy
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

✉ macyk@chemia.uj.edu.pl

☎ (+48)126862494

🌐 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

Kraków, 17.05.2019

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Krzysztofa Bieńkowskiego pt. „Przygotowanie i charakteryzacja elektrod z tlenków mieszanych w zastosowaniach fotoelektrochemicznych”

Najczęściej cytowanym artykułem w pracach związanych z fotokatalizą i fotoelektrokatalizą, z liczbą około dwudziestu tysięcy cytowań, jest słynna praca Fujishimy i Hondy, która ukazała się w czasopiśmie *Nature* w 1972 roku. Opisuje ona fotoelektrochemiczny rozkład wody w elektrolizerze, w którym na fotoanodzie pokrytej dwutlenkiem tytanu powstaje tlen, a na katodzie platynowej – wodór. Wykorzystanie światła w tym procesie pozwala obniżyć napięcie przykładane do elektrod, co w konsekwencji oznacza, że energia światła konwertowana jest w energię chemiczną zmagazynowaną w postaci paliwa, jakim jest wodór. Prace Fujishimy i Hondy, choć minęło od nich już niemal pół wieku, ciągle są inspiracją do poszukiwania fotomateriałów umożliwiających fotoelektrokatalityczny i fotokatalityczny rozkład wody. Zastosowany przez Japończyków dwutlenek tytanu, mimo swoich zalet, ma również wiele wad, z których najważniejszą jest duża szerokość przerwy wzbronionej, ponad dwukrotnie przewyższająca energię rozkładu wody, ograniczająca tym samym możliwość optymalnego wykorzystania światła słonecznego. Pan Krzysztof Bieńkowski podjął wyzwanie poszukiwania fotomateriałów elektrodowych, które mogłyby zastąpić TiO_2 . W rozpoczętej w 2008 roku pracy doktorskiej skoncentrował się na materiałach z tlenków mieszanych, stanowiących między innymi mieszaniny eutektyczne, które syntezował i testował pod kątem zastosowań w procesie fotoelektrokatalitycznego rozkładu wody.

Rozprawa, której promotorem jest Prof. dr hab. Paweł Kulesza z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, powstawała w kilku jednostkach: w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (współpraca z grupą Prof. Doroty Pawlak), na Wydziale Chemii UW i w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego (współpraca z grupą Prof. Jana Augustyńskiego). Rozprawa pod tytułem „*Przygotowanie i charakteryzacja elektrod z tlenków mieszanych w zastosowaniach fotoelektrochemicznych*” ma formę zbioru ośmiu publikacji i patentu poprzedzonego wprowadzeniem. Liczba prac stanowiących trzon rozprawy

jest zbliżona do liczby artykułów składających się na typowe osiągnięcie habilitacyjne. Należy tu jednak zwrócić uwagę na fakt, że Pan Bieńkowski przygodę ze swoim doktoratem rozpoczął 11 lat temu. Siedem artykułów zostało opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej o łącznym współczynniku IF przekraczającym 35, co daje średni IF na poziomie 5, w jednej z nich Autor rozprawy jest autorem korespondencyjnym, a w kolejnych dwóch – pierwszym. Ocenę wkładu Pana Bieńkowskiego utrudnia brak informacji o jego roli w przygotowaniu tych prac. Informacja taka przydałaby się szczególnie w przypadku artykułów, w których Doktorant nie był kluczowym autorem. Warto dodać, że według bazy *Scopus* Pan Krzysztof Bieńkowski jest autorem w sumie 23 prac cytowanych 227 razy (indeks Hirscha wynosi 10; dane na dzień sporządzenia niniejszej recenzji).

Analizę rozprawy zacznę od komentarza dotyczącego tytułu, w którym pojawia się słowo „charakteryzacja”. Słowo to stosowane jest głównie w literaturze oraz sztukach teatralnych i filmowych. Oznacza ono nadanie charakteru postaci, której dotyczy. Zatem „charakteryzacja elektrod” powinna opisywać proces nadawania charakteru, czyli funkcjonalizację elektrod. Z pewnością jednak nie w tym znaczeniu słowo „charakteryzacja” zostało przez Autora użyte, chodziło raczej o scharakteryzowanie, czyli opisanie właściwości fizykochemicznych elektrod do zastosowań (nie „w zastosowaniach”) fotoelektrochemicznych. Niezręczności językowe są niestety dość liczne w przygotowanym w języku polskim wprowadzeniu do cyklu prac. Autor nie ustrzegł się błędów gramatycznych, stylistycznych, a nawet ortograficznych (np., „wg.”, „nie równomierny”). Zaskakuje również organizacja pierwszej części pracy, czyli Wstępu, w skład którego wchodzi kolejno: 1. Zakres pracy (streszczenie); 2. Stosowane w pracy skróty; 3. Abstract (angielski) i 4. Wprowadzenie, będące polskim tłumaczeniem rozdziału Abstract. Wydaje się, że tytuły pierwszego i czwartego podrozdziału powinny być zamienione, gdyż streszczenie to tłumaczenie słowa „abstract”, a opis zakresu pracy obejmujący listę publikacji składających się na rozprawę to właśnie wprowadzenie, a nie streszczenie. W tej części pojawiają się elementy opisu celów pracy, czuję tu jednak pewien niedosyt jeśli chodzi o wyraźne zdefiniowanie hipotezy badawczej. Tych elementów nie znajdziemy również w kolejnych częściach.

W drugiej części pracy, „Części literaturowej”, Autor opisał wybrane właściwości półprzewodników w kontekście ich zastosowań w ogniwach fotoelektrochemicznych. Skoncentrował się na konstrukcji fotoelektrod i procesach determinujących wydajność ogniw.

Trzecia część pracy, licząca około 25 stron, to syntetyczny opis najważniejszych osiągnięć obejmujących syntezę mieszanych tlenków ($\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ich charakterystykę (nie charakteryzację) oraz testy fotoelektrochemiczne. Do bardziej szczegółowego omówienia najważniejszych wyników jeszcze powrócę. Całość kończy rozdział „Podsumowanie i najważniejsze osiągnięcia pracy doktorskiej”, który jest swoistą autorecenzją, na co wskazują użyte sformułowania: „wysoko oceniam”, „niewątpliwym osiągnięciem doktoratu”.

Kończąc ocenę samego wprowadzenia i omówienia najważniejszych osiągnięć zwracam uwagę na następujące błędy, które pojawiły się w tym opracowaniu: „elektrochromiczne” zamiast „elektrochemiczne” (s. 5), „tytan (IV)” zamiast „tytan(IV)”

(s. 50). Zaskakują sformułowania: „spektrum słoneczne” (s. 19), „widmo spektralne” (s. 49), „szybkość chemiczna” (s. 48), „warstwa aktywna [...] jest wzbudzana do absorpcji światła widzialnego zaadsorbowanym na jej rozwiniętej powierzchni, barwnikiem” (s. 22), „pierwiastki niekowalencyjne” (s. 31). Zamiast określić „położenie poziomu”, „położenie pasma” warto użyć bardziej precyzyjnych określeń, jak „energia” lub „potencjał” poziomu/pasma. Zamiast o ilości domieszek należałoby mówić o ich stężeniu.

Po części wstępnej Doktorant przedstawia publikacje i patent. Pierwsza publikacja, jedyna napisana w języku polskim i opublikowana w czasopiśmie *Materiały Elektroniczne* nieposiadającym współczynnika IF, jest krótkim artykułem przeglądowym, który stanowi wstęp do zagadnień omawianych w rozprawie. Druga praca, opublikowana w *Crystal Growth & Design*, opisuje metodę wytwarzania mieszanin eutektycznych SrTiO₃-TiO₂ w formie wstążek, dzięki czemu uzyskiwany materiał łatwiej można wykorzystać do budowy elektrod. W tym artykule Pan Krzysztof Bieńkowski jest pierwszym i jedynym autorem korespondencyjnym. Omawiany artykuł nie zawiera jednak żadnych wyników testów fotoaktywności eutektyków. Znaleźć je można dopiero w opisie patentu (ostatnia pozycja w przedstawionym cyklu prac) oraz we wstępie do cyklu. Autor wykazał, że materiały SrTiO₃-TiO₂ i NiTiO₃-TiO₂ mogą być z powodzeniem wykorzystane do budowy ogniw fotoelektrochemicznych.

Trzeci artykuł, który pojawił się w *Journal of Electroanalytical Chemistry* (Doktorant jest znowu pierwszym autorem), dotyczy procesu elektropolimeryzacji, w którym wytwarzane są powłoki poli(*o*-metoksyaniliny). Omówiony tu został wpływ anionów na grubość elektrodeponowanych warstw. Tematyka tego artykułu wyraźnie odstaje od głównych zagadnień poruszanych w rozprawie, dlatego jej dołączenie do cyklu prac nie jest dla mnie zrozumiałe.

W czwartym artykule Autor powraca jednak do głównego wątku. Praca w *Functional Materials Letters*, której Pan Bieńkowski jest drugim autorem, dotyczy wytwarzania powłok WO₃-Fe₂O₃ i ich wykorzystaniu w fotoelektrochemicznym rozkładzie wody. Dla materiałów tych, zsyntezowanych na podłożu FTO i wolframie, wykazano, że korzystna synteza obejmuje materiały o składzie 70% WO₃ i 30% Fe₂O₃ kalcynowane w temperaturze 1000°C (warstwa na podłożu wolframowym). Wysokie wydajności generowania fotoprądów zostały przypisane korzystnej separacji fotogenerowanych ładunków w tym materiale.

Piąta praca to artykuł przeglądowy w prestiżowym *Coordination Chemistry Reviews*, który omawia wybrane zagadnienia wzmocnienia plazmonowego wykorzystywanego w fotoelektrokatalizie i fotokatalizie. Autorzy pracy (Pan Bieńkowski jest drugim z trzech autorów) poruszają zagadnienia fotoaktywności obserwowanej w warunkach naświetlania światłem widzialnym i wzmocnionej absorpcji światła w kontekście redukcji CO₂ i rozkładu wody zachodzących na materiałach tlenkowych, w szczególności trójtlenku wolframu i polioksometalanach. Kolejna, szósta praca, pozostaje w tematyce materiałów plazmonowych. W komunikacie opublikowanym w *Journal of the Electrochemical Society* grupa autorów pod kierunkiem Profesora Jana Augustyńskiego opisuje materiały porowatego TiO₂ udekorowane nanocząstkami złota. Są one testowane jako fotokatalizatory utleniania zanieczyszczeń wody.

Rolę akceptora elektronów może pełnić tlen lub anodowo spolaryzowana elektroda. Pomiary IPCE wykazały fotoaktywność materiału pokrywaną się z widmem wzbudzenia plazmonowego, jednak wydajność generowania fotoprądów w obrębie tego wzbudzenia jest znacznie mniejsza od wydajności bezpośredniego wzbudzenia dwutlenku tytanu. Niestety, aktywność w spektralnym zakresie światła widzialnego szybko maleje, co autorzy przypisali fotoutlenianiu nanocząstek złota. Powstająca warstwa tlenku złota może skutecznie utrudniać transport ładunku. Podobne efekty opisane zostały w ósmym artykule (*Catalysis Today*), w którym oprócz nanocząstek złota autorzy badali również materiały zawierające nanocząstki srebra. Również w tym przypadku zaobserwowano postępujący w czasie zanik aktywności indukowanej światłem widzialnym z zakresu wzbudzenia plazmonowego. Wydaje się, że ten niekorzystny efekt może odgrywać istotne znaczenie we wszystkich materiałach tego typu.

Drugi artykuł opublikowany w *Catalysis Today* opisuje inny proces fotokatalitycznej konwersji energii świetlnej na chemiczną, a mianowicie redukcję dwutlenku węgla. Reakcja ta prowadzona jest w obecności mieszaniny $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_{2-x}$. Cu_2O jest półprzewodnikiem typu *p*, w odróżnieniu od wszystkich innych materiałów opisywanych w rozprawie, które są półprzewodnikami typu *n*. W układzie fotoelektrochemicznym $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_{2-x}$ uczestniczy w rywalizujących ze sobą procesach redukcji wody (do wodoru) i dwutlenku węgla (do metanolu). Ostatnią pozycją z cyklu prac jest opis patentu europejskiego przedstawiający wykorzystanie materiałów eutektycznych ($\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) do wytwarzania fotoelektrod użytecznych w procesach rozkładu wody.

Podsumowanie najważniejszych osiągnięć Doktoranta jest w przypadku przedstawionej rozprawy nieco utrudnione. Trudność ta jest konsekwencją formy, jaką wybrał Pan Krzysztof Bieńkowski, budując rozprawę z kilku wieloautorskich artykułów. Co prawda w powstawaniu większości z nich Doktorant odegrał z pewnością kluczową rolę, jednak recenzentowi pozostaje domyślać się jaki był wkład innych autorów. Pewną podpowiedzią jest zamieszczony na stronie 61 spis najważniejszych osiągnięć, który odczytuję jako deklarację Pana Bieńkowskiego odnośnie jego udziału w przedstawionych publikacjach. Z pewnością nowatorskim dokonaniem jest synteza i wykorzystanie mieszanin eutektycznych do fotoelektrokatalitycznego rozkładu wody. Zastosowanie różnych tlenków mieszanych korzystnie wpłynęło na wydajności procesów fotoelektrochemicznych, co Autor przypisał głównie lepszej separacji indukowanych ładunków. Ciekawe wydaje się wykorzystanie materiału $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_{2-x}$ do redukcji dwutlenku węgla – ta koncepcja jest mi szczególnie bliska. Ważne są również prace będące niejako w opozycji do licznych prac opisujących wykorzystanie nanocząstek metali szlachetnych w fotokatalizie. Przedstawione dane jasno wskazują, że trwałość fotokatalizatorów tlenkowych dekorowanych nanocząstkami złota lub srebra jest ograniczona. Prace Pana Krzysztofa Bieńkowskiego przypisują ograniczoną stabilność metali szlachetnych ich utlenianiu prowadzącemu do wytworzenia powierzchniowej warstwy tlenku.

Lektura rozprawy zachęca do stawiania kolejnych pytań. Chciałbym poznać stanowisko Doktoranta w następujących kwestiach:

1. Autor twierdzi, że może kontrolować przebieg redukcji na elektrodach $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_{2-x}$ (redukcja wody względem redukcji CO_2). Jak w kontekście tego faktu Doktorant wyobraża sobie mechanizm redukcji dwutlenku węgla? Czy może on obejmować etap, w którym powstają anionorodniki $\text{CO}_2^{\cdot-}$?

2. „Wygaszenie efektu plazmonowego”, które znalazło się na liście głównych osiągnięć, w rzeczywistości nie ma wiele wspólnego z procesami, które fotochemicy nazywają wygaszaniem. Czy można zaproponować bardziej precyzyjne określenie tego zjawiska? Dlaczego powstawanie np. tlenku złota może zajść w układzie Au-TiO_2 , podczas gdy złoto znane jest z dużej odporności na utlenianie?

3. Stosowanie tytułowych tlenków mieszanych w fotokatalizie uzasadnia się (co robi również Autor rozprawy) możliwością lepszej separacji ładunków. Jakie wyniki eksperymentalne Doktoranta dowodzą, że takie zjawisko rzeczywiście ma miejsce?

4. Określenie „mieszanina eutektyczna” oznacza pewien konkretny stosunek składników takiej mieszaniny. Nie musi być on jednak optymalny z punktu widzenia aktywności fotokatalitycznej. Czy możliwa jest zatem optymalizacja składu takiej mieszaniny w kontekście opisywanych zastosowań?

Pomimo pewnych uwag krytycznych dotyczących głównie formy przedstawionej rozprawy uważam, że opisuje ona wartościowe wyniki badań nad możliwością zastosowania mieszanych tlenków metali w fotoelektrokatalitycznej konwersji energii świetlnej w energię chemiczną. W ciągu 11 lat Doktorant zebrał bogate doświadczenie w syntezie, charakterystyce i zastosowaniu fotomateriałów tlenkowych. Jego dorobek publikacyjny jest bardzo obszerny i – co ważne – w wielu pracach Pan Bieńkowski pełnił rolę autora korespondencyjnego. Część wyników została opatentowana, co dobrze świadczy o praktycznym aspekcie prowadzonych badań. Z analizy podziękowań zamieszczonych w publikacjach można dowiedzieć się, że Autor realizował swój grant *Preludium* przyznany przez Narodowe Centrum Nauki. Biorąc pod uwagę wartość naukową przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej uważam, że spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim w art. 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 wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. Krzysztofa Bieńkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

