

Kraków, 30.08.2019

## **Opinia o dorobku naukowym oraz aktywności dydaktycznej i organizacyjnej dr Renaty Solarskiej w związku z postępowaniem habilitacyjnym**

### **Informacje ogólne**

Dr Renata Solarska jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Tytuł magistra chemii uzyskała w roku 2001 i w tym samym roku rozpoczęła staż naukowy w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Lata 2002-2009 to pobyt naukowy w Szwajcarii, gdzie początkowo pracowała jako asystent na Uniwersytecie Genewskim a następnie w Instytucie EMPA Dübendorf (2007-2009). W roku 2006 Habilitantka otrzymała stopień doktora nauk przyrodniczych w dziedzinie chemii nadany przez Uniwersytet w Genewie. Tytuł rozprawy doktorskiej „Własności oraz zastosowania mezoporowatych materiałów półprzewodnikowych”. W roku 2009 w ramach programu Fundacji Nauki Polskiej Powroty’09 rozpoczęła pracę na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Od roku 2013 Jej kariera zawodowa jest związana z Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego, gdzie od września 2018 pełni funkcję kierownika Laboratorium Molekularnych Innowacji Słonecznych.

### **Ocena rozprawy habilitacyjnej**

Jako osiągnięcie naukowe zatytułowane „Modyfikacje strukturalno-morfologiczne oraz powierzchniowe półprzewodnikowych tlenków metali przejściowych w celu sprzężenia ich własności w procesach konwersji energii słonecznej” dr R. Solarska wskazała cykl 12 publikacji oznaczonych H1-H12, które ukazały się w latach 2008-2018. Wybrane do osiągnięcia prace są wieloautorskie, oprócz H7, która jest dwuautorska. Habilitantka jest pierwszym autorem w czterech



publikacjach cyklu habilitacyjnego oraz pięciokrotnie pełniła funkcję autora korespondującego.

Zagadnienia istotne z punktu widzenia poprawy efektywności procesów będących wynikiem oddziaływania światła z półprzewodnikami obejmują w dużym uproszczeniu: domieszkowanie podsieci kationowej/anionowej (lub obu równocześnie), sensybilizację powierzchni (barwniki, metale szlachetne), tworzenie roztworów stałych czy układów hybrydowych (połączenie półprzewodnik/półprzewodnik lub półprzewodnik/metal). Otwartą pozostaje również kwestia jaki wpływ ma struktura (powierzchnia i objętość) oraz forma materiałów na procesy zachodzące w czasie zjawisk fotoelektrochemicznych. Duże oczekiwania wiąże się z nowym podejściem m.in. zastosowaniem nowych technologii, które mają na celu funkcjonalizację materiałów. Tak więc cel pracy badawczej, sformułowany przez Habilitantkę *„Eksploracja nowych i tych już wykorzystywanych w bieżących pracach badawczych materiałów półprzewodnikowych, pod kątem identyfikacji elementarnych procesów przenoszenia ładunków i wynikających z tego defektów struktury, powstawania produktów pośrednich oraz procesów limitujących, nie tylko w warstwie ale również na granicy faz półprzewodnik/elektrolit, celem korelacji zachodzących zjawisk fotofizycznych i fotochemicznych z wydajnością reakcji utleniania i/lub redukcji oraz opracowanie odpowiednich wielokierunkowych modyfikacji, umożliwiających przeciwdziałaniu procesom tzw. wąskiego gardła (bottleneck).”* dobrze wpisuje się w literaturę temu.

Główny obiekt zainteresowań naukowo-badawczych Habilitantki stanowi tlenek wolframu (VI), półprzewodnik o szerokim spektrum aplikacyjnym nie tylko w obszarze fotoelektrochemii/fotokatalizy ale stosowany również jako element gazoczuły dla sensorów gazu czy elektroniczny bazujący na przejściu izolator/metal. Ze względu na strukturę krystaliczną  $WO_3$  sterowanie procesami interkalacji litu i wodoru stwarza możliwość uzyskania efektów elektrochromych, czy zastosowania w bateriach litowych jako materiał katodowy.

Prace w ramach cyklu habilitacyjnego zostały przyporządkowane przez Autorkę do następujących zagadnień:

- Modyfikacja własności strukturalno-morfologicznych [H1,H2,H3,H4,H5, H6,H7,H9]

W tej części omówione zostały wyniki badań prac eksperymentalnych mające na celu uzyskanie efektywnego transportu ładunków przy równoczesnym zwiększeniu absorpcji światła z szerszego zakresu widma promieniowania. W pracy H2 zaproponowano modyfikację własności trójtlenku wolframu poprzez wprowadzenie jonów domieszek litu, rutenu, krzemu, molibdenu oraz cyny, nie uzasadniając jednak ich wyboru. Jak pisze Habilitantka w autoreferacie „*stężenie kationów domieszkujących WO<sub>3</sub> nie przekraczało 0.5%at a typowym stężeniem było 0.2%at, tak aby nie zmieniać struktury krystalograficznej*”. Natomiast w artykule H2 prezentowane są wyniki badań dla tlenku wolframu modyfikowanego wymienionymi jonami metali w zakresie od 1 do 5%at. Trudno również zgodzić się z wnioskiem w autoreferacie, że małe ilości jonów domieszki (0.2-0.5%at) nie podstawią węzłów sieci krystalicznej proponując równocześnie tytuł artykułu H2 „*Tailoring the morphology of WO<sub>3</sub> films with substitutional cation doping: Effect on the photoelectrochemical properties.*”

Ważnym stwierdzeniem będącym wynikiem wnikliwej analizy szeroko pojętych właściwości fizykochemicznych fotoanod na bazie warstw trójtlenku wolframu o zmodyfikowanej strukturze (krystalicznej, elektronowej) i mikrostrukturze jest połączenie znaczenia procesów i ich interakcji zachodzących na granicy faz półprzewodnik/ elektrolit. Istotnym z punktu widzenia efektywności zamiany energii słonecznej na chemiczną wodoru oraz stabilności układów okazał się wybór parametrów elektrolitu a dobór elementów do konstrukcji ogniwa tandemowego z fotoanodą WO<sub>3</sub> wymaga optymalizacji.

- Rola cząstek plazmowych w podnoszeniu wydajności konwersji energii słonecznej tlenków półprzewodnikowych [H3,H4,H8, H11]

Następnym krokiem w kierunku poprawy wydajności półprzewodnikowych elektrod dla ogniw fotoelektrochemicznych było zastosowanie nanocząstek metali (Ag i Au) do zwiększenia absorpcji światła przez półprzewodnik. Charakterystyczną cechą modyfikowanych powierzchniowo i objętościowo półprzewodników/dielektryków metalami szlachetnymi, może być występowanie powierzchniowego rezonansu plazmowego, który polega na wzbudzeniu kolektywnych oscylacji elektronów w obszarze metalicznej nanocząstki poprzez pole elektryczne fali elektromagnetycznej. Wzmocnienie pola elektrycznego wewnątrz i w bezpośrednim sąsiedztwie metalu jest bezpośrednią przyczyną występowania wielu efektów optycznych. Powstawanie

dotatkowego pasma absorpcyjnego, w zakresie widzialnym zalezy nie tylko od rodzaju metalu ale rowniez od wielkosci nanocząstek i rozkladu na powierzchni półprzewodnika. Zastosowanie nanocząstek srebra o wielkosci koło 4 nm pozwolilo na dopasowanie występowania rezonansu plazmowego do zakresu krawędzi absorpcji podstawowej  $\text{WO}_3$ . Zaprojektowanie przez Habilitantkę układu TCO/Ag/ $\text{WO}_3$  z odpowiednim sposobem oświetlania pozwolilo na przeciwdziałania pasywacji cząstek srebra w środowisku kwaśnym przy uzyskaniu równocześnie wzrostu parametrów ogniwa PEC z tak skonstruowaną fotoanodą w stosunku do elektrody na bazie warstwy trójtlenku wolframu. Mechanizm typu *PIRET-rezonansowe przekazanie energii wywołane plazmonem* dla którego transfer energii nie wymaga bezpośredniego kontaktu metalicznej cząstki z półprzewodnikiem został zastosowany przez Autorkę w przypadku cząstek złota otoczonych przez polioksometale POMs. Rozwiązanie takie posiada wiele zalet (własności katalityczne, tworzenie warstwy buforującej odpornej korozję, zapobieganie aglomeracji nanocząstek złota) które determinują wzrost efektywności procesu fotorozkładu wody. Próba dopasowania spektralnych zależności IPCE oraz współczynnika absorpcji światła wskazuje w tym przypadku na istnienie dodatkowego efektu, przy dominującym jednak udziale rezonansu plazmonowego.

- Modyfikacje katalityczne powierzchni [H8, H9, H10, H12]

Wysoka efektywność kwantowa fotoanod na bazie trójtlenku wolframu modyfikowanego poprzez wprowadzanie cząstek POM-Au wynika z połączenia w jednym układzie aktywności katalitycznych (za co odpowiada otoczka polioksometalanowa) z procesami rezonansu plazmowego. Wzrost aktywności katalitycznej w środowisku niskiego pH uzyskany został przez dobór rodzaju oraz stężenia polioksometalanu. Kluczowym jednak okazała się modyfikacja własności strukturalnych  $\text{WO}_3$ . Wprowadzenie do struktury trójtlenku wolframu jonów sodu związane jest z występowaniem defektów punktowych w postaci wakancji tlenowych. Modyfikacja struktury elektronowej  $\text{WO}_3\text{:Na}$  jak również własności powierzchniowych (zmiana punktu izoelektrycznego) jest odpowiedzialna nie tylko za wzrost ilości katalizatora na powierzchni trójtlenku wolframu ale również za ilość cząsteczek wody przypadających na jedną cząsteczkę POM-u, co z kolei determinuje kinetykę całego procesu. Efektem tych badań było otrzymanie wysokich wartości fotoprądów dla fotoanod  $\text{WO}_3\text{:Na}$ -POM. Zdaniem Autorki stwarza to możliwość uzyskania wysokiej

wydajności konwersji energii słonecznej na chemiczną wodoru (STH=5%) w układzie tandemowym PEC-PV. Prace nad układem WO<sub>3</sub>-POM-Au, a właściwie potrzeba identyfikacji i ilościowego określenia produktów reakcji pozwoliły na skonstruowanie ogniwa do pomiaru ilości tlenu. Zasada działania takiego ogniwa fotoelectrochemicznego, w którym następuje rozdzielanie reakcji półkowych, związana jest z buforującym działaniem poliokso-metalanów H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> a siłą napędową jest reakcja redukcji H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> do H<sub>5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Ostatnia praca z cyklu habilitacyjnego (H12), której wyniki zaprezentowano w autoreferacie w sposób sztuczny w części określonej „modyfikacje katalityczne powierzchni,„ dotyczy zastosowania heterostruktury Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2-x</sub>/Nafion jako fotokatody w układzie, gdzie następuje produkcja tzw paliw słonecznych poprzez redukcję CO<sub>2</sub>.

Podsumowując ocenę prac omówionych powyżej stwierdzam, że osiągnięcie naukowe stanowiące cykl publikacji pod wspólnym tytułem „Modyfikacje strukturalno-morfologiczne oraz powierzchniowe półprzewodnikowych tlenków metali przejściowych w celu sprzężenia ich własności w procesach konwersji energii słonecznej” stanowi istotny wkład w rozwój chemii ciała stałego oraz fotokatalizy/fotoelektrochemii heterogenicznej.

### **Ocena aktywności naukowej**

Działalność naukowa Kandydatki zarówno przed uzyskaniem stopnia doktora (co można stwierdzić w oparciu o spis publikacji z tego okresu) jak i po koncentruje się na badaniach własności podstawowych i aplikacyjnych szerokiej grupy półprzewodników tlenkowych w formie układów prostych (WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oraz złożonych (WO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO). Zaproponowane przez Habilitantkę strategie modyfikacji właściwości fizyko-chemicznych badanych układów mają na celu nie tylko osiągnięcie wysokiej efektywności procesów wynikających z oddziaływania półprzewodnika ze światłem i zastosowanie ich w obszarze fotoelektrochemii i fotokatalizy ale również zaproponowanie nowych lub wyjaśnienie istniejących mechanizmów opisujących obserwowane zjawiska.

Dorobek naukowy Habilitantki jest znaczący. Pani dr Renta Solarska jest współautorem 31 prac, 1 patentu oraz 1 wdrożenia. 29 prac znajduje się w bazie Web of Science a sumaryczny impact factor według listy JCR (zgodnie z rokiem opublikowania) wynosi

175.487. Liczba cytowań oraz indeks Hirscha podane według tej samej bazy to odpowiednio 1470 i 17 (dane z 30.08.2019). Parametry te należy uznać za bardzo dobre na tym etapie kariery naukowej. Pewną miarą uznania naukowego jest zapraszanie do wygłoszenia referatów na konferencjach międzynarodowych i krajowych (13 na 28 prezentacji ustnych) czy do wykonywania recenzji w zagranicznych czasopismach naukowych (ponad 70 w tym czasopisma o wysokim prestiżu).

Habilitantka kieruje 2 projektami NCN (Opus, Sonata Bis), była laureatem grantu FNP Powroty oraz wielokrotnie była wykonawcą w projektach krajowych oraz zagranicznych. Pani dr R. Solarska współpracuje z ośrodkami zagranicznymi co pozwoliło Jej znacznie rozszerzyć obszary działalności naukowo-badawczej.

### **Ocena aktywności dydaktycznej i organizacyjnej**

Dr Renata Solarska jest aktywnym nauczycielem akademickim. Prowadziła zajęcia o zróżnicowanej formie: wykłady, ćwiczenia rachunkowe i laboratoryjne. Zakres tematyczny obejmował m.in. zagadnienia z chemii ogólnej i analizy instrumentalnej, wykłady specjalizacyjne związane z zastosowaniem nanomateriałów w procesach konwersji energii słonecznej i fotokatalizie. Pod Jej opieką naukową powstało 7 prac magisterskich oraz 1 praca licencjacka. W dokumentacji znajduje się również informacja o pełnieniu dwukrotnie funkcji współpromotora, natomiast brak danych n/t promotora tych prac doktorskich. Habilitantka odbyła staże naukowe w 6 ośrodkach zagranicznych (Szwajcaria, Japonia) oraz jeden krajowy. Brała udział w pracach komitetów organizacyjnych konferencji międzynarodowych a obecnie jest członkiem rady konsultacyjnej sympozjum, które odbędzie się w roku 2020. Pracowała jako członek Zespołu Ekspertów NCN jak również recenzowała projekty MNiSW, NCN, NAWA. Jest członkiem dwóch towarzystw międzynarodowych oraz jednego krajowego. Zaangażowanie Kandydatki w działalność zarówno dydaktyczną jak i organizacyjną jest znaczące.

### **Podsumowanie i wniosek końcowy**

Podsumowując przedstawioną powyżej opinię przygotowaną w oparciu o materiały zawarte we wniosku habilitacyjnym dr Renaty Solarskiej stwierdzam że dorobek naukowy Habilitantki jest wartościowy, a kompetencje naukowe i umiejętności

badawcze Habilitantki wskazują na Jej bardzo dobre przygotowanie do samodzielnego prowadzenia badań naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Przedłożona rozprawa habilitacyjna jak również istotna działalność naukowa, dydaktyczna i organizacyjna spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (wraz z późniejszymi zmianami) a także wymagania zwyczajowe stawiane kandydatowi ubiegającemu się o stopień naukowy doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. Wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

*Marta Podolec*