



**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](mailto:macyk@chemia.uj.edu.pl)

☎ (+48)126862494

🌐 [www.fotokataliza.pl](http://www.fotokataliza.pl); [www.photocatalysis.eu](http://www.photocatalysis.eu)

---

Kraków, 22.1.2020

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Eweliny Aleksandry Szaniawskiej  
pt. „Projektowanie i charakterystyka układów kompozytowych opartych na  
tlenku miedzi(I) jako półprzewodniku typu *p*, zdolnym do  
niskotemperaturowej, fotoelektrochemicznej konwersji tlenku węgla(IV)”**

Redukcja emisji dwutlenku węgla i obniżenie tzw. *śladu węglowego* staje się coraz gorętszym zagadnieniem nie tylko w środowiskach ekologicznych, ale i politycznych. W ostatnich miesiącach Polska wynegocjowała dłuższy okres osiągnięcia neutralności pod względem emisji dwutlenku węgla, jaką w porozumieniu paryskim państwa Unii Europejskiej zobowiązały się osiągnąć do 2050 roku, a młoda aktywistka Greta Thunberg została wybrana człowiekiem roku 2019 przez tygodnik *Times*. Takie informacje docierające do nas niemal codziennie pokazują, że rozwój technologii pozwalających wykorzystać CO<sub>2</sub> jako surowiec w syntezie paliw i innych produktów jest wysoce pożądanym. Praca doktorska Pani mgr Eweliny Szaniawskiej zatytułowana „*Projektowanie i charakterystyka układów kompozytowych opartych na tlenku miedzi(I) jako półprzewodniku typu *p*, zdolnym do niskotemperaturowej, fotoelektrochemicznej konwersji tlenku węgla(IV)*” wychodzi naprzeciw tym oczekiwaniom. Praca realizowana była w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem pracy jest Pan prof. dr hab. Paweł Kulesza. Cel rozprawy, zarysowany w tytule, poznajemy już na pierwszych stronach. Głównym bohaterem jest tlenek miedzi(I), Cu<sub>2</sub>O, który jest półprzewodnikiem fotoaktywnym, oferującym silne właściwości redukujące w warunkach wzbudzenia światłem widzialnym. Celem Autorki było zoptymalizowanie fotokatod pokrytych tym materiałem w sposób umożliwiający uzyskanie wysokiej efektywności redukcji CO<sub>2</sub> i trwałości ich działania.

Obszerna, bo ponad 200-stronicowa praca rozpoczyna się wyjątkowo rozbudowanym wstępem (część literaturowa). Czytelnik znajdzie w niej podstawowe informacje o fizyce półprzewodników, ich oddziaływaniu z roztworem elektrolitu, modelu podwójnej warstwy elektrycznej. Autorka opisała również techniki elektrochemiczne, od woltamperometrii

---

cyklicznej zaczynając, na spektroskopii impedancyjnej kończąc. Najważniejszą i kluczową ze względu na dalszą część rozprawy tematyką poruszaną w tej części są zagadnienia dotyczące materiałów elektrodowych do elektrochemicznej i fotoelektrochemicznej redukcji dwutlenku węgla (w tym materiały oparte na związkach miedzi) oraz struktury elektrodowe łączące te materiały z półprzewodnikami lub przewodnikami nieorganicznymi i organicznymi. Rozdziały czwarty i piąty wprowadzają czytelnika w świat fotoelektrochemii tlenków miedzi i wyjaśniają wiele wyborów, których Autorka dokonywała przy realizacji swojego doktoratu. Część literaturową zamyka rozdział szósty, który w sposób bardzo pobieżny opisuje wszystkie techniki badawcze wykorzystane w pracy. Wydaje mi się, że jest to w większości część całkowicie zbędna, przypominająca bardziej wprowadzenia do sprawozdań studenckich niż ambitne opracowanie naukowe. Jeśli czytelnik nie jest chemikiem, rozdziały te i tak nie pomogą w zrozumieniu rozprawy, z kolei chemik nie będzie tu szukał informacji o prawie Lamberta-Beera, czy odpowiedzi na pytanie na czym polega rozdział chromatograficzny.

Po krótkim przedstawieniu warsztatu pracy (rozdział siódmy) Doktorantka w trzech kolejnych rozdziałach przedstawia wyniki swoich badań nad trzema typami badanych układów, o których napiszę niżej. Struktura, uporządkowanie i szczegółowość opisu tych rozdziałów nie budzą zastrzeżeń. Wręcz przeciwnie, analiza wyników jest głęboka, szczegółowa i świadczy o dużej wnikliwości i kompetencjach Autorki. Podział tej części pracy na rozdziały 8-10 pokrywa się z tematyką trzech artykułów (w tym jednego w recenzji) opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach (*Electrochimica Acta*, *Catalysis Today*, *Journal of the Electrochemical Society*). Jedyne czwarty artykuł, który Pani Szaniawska zakwalifikowała do swojego dorobku związanego z rozprawą, dotyczący układów  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{WO}_3$ , nie znalazł swojego odpowiednika w rozprawie.

Pierwszy typ badanych układów obejmował elektrody pokryte tlenkiem miedzi(I), tlenkami tytanu i Nafionem. Tlenki miedzi i tytanu, odpowiednio półprzewodniki typu  $p$  i  $n$ , tworzą heterozłącza. Światło widzialne absorbowane jest przez  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a wygenerowane ładunki transportowane są w kierunku elektrody (dziury) i  $\text{TiO}_{2-x}$  (elektrony). Taka architektura z pewnością może skutecznie poprawić separację ładunków, co też Autorka wykazała. Te i pozostałe układy zostały scharakteryzowane przy użyciu mikroskopii elektronowej (SEM), mikroskopii sił atomowych, dyfraktometrii proszkowej, spektroskopii UV-vis, ramanowskiej, impedancyjnej. Przeprowadzone pomiary pozwoliły określić potencjały krawędzi pasm, szerokość przerwy wzbronionej, a przede wszystkim właściwości elektrochemiczne i fotoelektrochemiczne samego tlenku miedzi(I), jak również elektrod z kolejnymi składnikami. Pani Szaniawska porównała zachowanie elektrod w ciemności i w warunkach naświetlania, porównała również fotoprądy generowane w układzie odtlenionym i nasyconym dwutlenkiem węgla. Woltamperometria stripingowa, analiza FT-IR, NMR oraz chromatografia GC-MS pozwoliły zidentyfikować główny produkt redukcji  $\text{CO}_2$ , którym był metanol. Wykazano, że obecność tlenku tytanu, w szczególności niestechiometrycznego, jak również modyfikacja Nafionem nie tylko zwiększyły wydajność fotoelektrochemicznej redukcji  $\text{CO}_2$ , ale także pozytywnie wpłynęły na stabilność pracy fotokatody.

Podobny zestaw badań wykonano dla drugiego typu elektrod, w których fotoaktywny  $\text{Cu}_2\text{O}$  został zmodyfikowany warstwą oligoaniliny. Zastosowanie tej modyfikacji korzystnie wpłynęło na stabilność pracy fotokatody poprzez zabezpieczenie tlenku miedzi(I) przed korozją fotochemiczną i elektrochemiczną. Również w przypadku tych elektrod Nafion korzystnie wpłynął na pracę fotokatody. Głównym produktem reakcji redukcji był metanol, Autorka nie wykluczyła jednak również możliwości powstawania pewnych ilości etanolu. W przypadku elektrod modyfikowanych oligoaniliną udało się oszacować wydajność faradajowską procesu redukcji  $\text{CO}_2$  wynoszącą około 19%.

Trzecia, ostatnia grupa elektrod to  $\text{Cu}_2\text{O}$  modyfikowany materiałem węglowym powstałym w wyniku termicznego rozkładu węgliku wolframu w obecności chloru (CDC). Materiał taki został porównany z analogicznym, w którym węgiel wolframu nie został rozłożony (WC-CDC). Obie modyfikacje korzystnie wpłynęły na aktywność fotokatody, przy czym nieco lepszą stabilność pracy i wyższe fotoprądy netto w obecności  $\text{CO}_2$  zarejestrowano dla elektrod modyfikowanych WC-CDC.

Przedstawiona przez Panią Szaniawską analiza wszystkich trzech typów elektrod jest bardzo kompletna i wnikliwa. Zastosowano wiele różnorodnych metod analizy fizykochemicznej materiałów, które nie tylko wzajemnie się uzupełniały, ale pozwalały również na kilka sposobów potwierdzić te same wnioski. Dotyczy to nie tylko badań strukturalnych, ale również badań reaktywności i produktów powstających w wyniku redukcji dwutlenku węgla. Doktorantka opanowała wiele różnych technik, które bardzo dobrze wykorzystwała w swojej pracy. Analiza wyników jest szczegółowa, a rezultaty badań wnoszą bardzo wartościową wiedzę o fotoelektrochemicznej aktywności tlenku miedzi(I) i możliwościach jej sterowania poprzez wytwarzanie heterozłącz czy modyfikację materiałami organicznymi i polimerami. O jakości tych badań świadczą publikacje w bardzo dobrych czasopiśmie, w których w większości Pani Szaniawska otwiera listę autorów. Dla mnie lektura przedstawionej rozprawy była szczególnie cenna i pożyteczna, gdyż aktualnie prowadzę we współpracy z grupą chińską prace badawcze dotyczące możliwości redukcji  $\text{CO}_2$  z wykorzystaniem półprzewodników typu *p*. To moje doświadczenie pozwala mi w sposób szczególny docenić wagę osiągnięcia Doktorantki.

Bogaty zestaw danych eksperymentalnych oraz przedstawiona ich analiza prowokują do zadawania kolejnych pytań, z których kilka chciałbym przedstawić:

1. Na Rys. 40 przedstawiono przepływ ładunków w obrębie heterozłącza  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_{2-x}$ . Dużo niższa energia (wyższy potencjał) dolnej krawędzi pasma przewodnictwa tlenku tytanu w porównaniu z tlenkiem miedzi(I) powoduje dużą stratę energii wzbudzenia. Separacja energetyczna (nie przestrzenna) elektronów i dziur w takim układzie staje się niewielka, a redukcja  $\text{CO}_2$  elektronami z pasma przewodnictwa tlenku tytanu – trudniejsza. Dlaczego zatem obecność tlenków tytanu nie wpływa niekorzystnie na wydajność redukcji dwutlenku węgla?
2. Opisując procesy katodowe Autorka komentuje możliwość powstawania różnych produktów redukcji  $\text{CO}_2$  i wody, jednak w swojej rozprawie nie porusza tematu

- reakcji zachodzących na anodzie. Co jest produktem utleniania? Wydaje się, że wzbudzony  $\text{Cu}_2\text{O}$  nie oferuje zbyt silnych właściwości utleniających.
3. W prawie każdym analizowanym układzie znajdują się różne związki organiczne, na przykład pochodne aniliny, Nafion, materiały węglowe. Oznaczone chromatograficznie związki  $\text{C}_1$  interpretowane są przez Autorkę jako produkty redukcji  $\text{CO}_2$ , jednak mogłyby one pochodzić również z rozkładu komponentów organicznych. Aby rozwiać tego typu wątpliwości prowadzi się reakcje ze znacznym izotopowo dwutlenkiem węgla. Czy takie próby lub inne eksperymenty pozwalające wykluczyć możliwość powstawania produktów  $\text{C}_1$  i  $\text{C}_2$  (metanolu i etanolu) z węglowych i organicznych komponentów układów były wykonywane? Dlaczego metanol, a nie np. kwas mrówkowy, jest głównym produktem redukcji?
  4. W przypadku fotokatalitycznych lub fotoelektrokatalitycznych procesów redukcji wody lub dwutlenku węgla, czyli procesach konwersji energii słonecznej w energię chemiczną, istotne jest poznanie wydajności tych reakcji. Można pokusić się o wyznaczenie wydajności kwantowej (*quantum yield* lub *apparent quantum yield*), energetycznej (np. STH w przypadku generowania wodoru), generowania fotoprądu (IPCE) czy też wydajności faradajowskiej. Tą ostatnią Autorka oszacowała dla jednego układu. Czy możliwe jest rozszerzenie tej analizy i porównanie wydajności z innymi układami opisanymi w literaturze?
  5. Jak zmienia się pH roztworów po nasyceniu gazowym  $\text{CO}_2$ ? Na ile zmiany mierzonych fotoprądów można przypisać większym stężeniom protonów w elektrolicie zamiast redukcji  $\text{CO}_2$ ?
  6. W podsumowaniu brakuje mi porównania trzech układów opisanych w rozprawie. Który z nich Autorka uważa za najbardziej obiecujący pod względem stabilności, efektywności działania itp.?
  7. Skoro modyfikacja  $\text{Cu}_2\text{O}$  materiałami organicznymi typu oligoanilina czy materiały węglowe prowadzi do wytworzenia szczelnych powłok chroniących tlenek miedzi(I) przed korozją (foto)elektrochemiczną, wydawać mogłoby się, że powinna ona również utrudnić proces redukcji  $\text{CO}_2$ . Wyniki przedstawione w pracy przeczą temu rozumowaniu. Jak zatem można wytłumaczyć spowolnienie procesów korozyjnych przy jednoczesnym zwiększeniu wydajności redukcji dwutlenku węgla poprzez zastosowanie warstw ochronnych?

Powyższe pytania stanowią bardziej zachętę do pogłębienia lub rozszerzenia wiedzy uzyskanej przez Autorkę niż krytykę pracy. Nie oznacza to jednak, że rozprawa nie zawiera różnych błędów. Ich waga może nie jest duża, lecz wpływają w niekorzystny sposób na odbiór pracy. Jednym z błędów jest rozróżnienie dwóch metod wyznaczania szerokości przerwy wzbronionej – jedną nazwano metodą Tauca, drugą zaś metodą Kubelki-Munka. W rzeczywistości obie te analizy to metoda Tauca, w jednym przypadku bazująca na przekształceniu widm  $A(\lambda)$ , a w drugim  $KM(\lambda)$ . Zaskoczyła mnie jednostka  $\mu\text{dm}^3$ , w której zastosowano dwa przedrostki. Chodzi tu zapewne o mililitry, lecz przy tak niefortunnym zapisie nie wiadomo, czy należałoby odczytywać ją jako  $\mu(\text{dm}^3)$ , czy może  $(\mu\text{dm})^3$ . Oprócz dość



**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

licznych literówek pojawiają się takie niefortunne sformułowania, jak „długość dyfuzji”, „energia niższa niż potencjał”, „poziom próżni jest prostopadły do poziomów przewodnictwa i walencyjnego”, „zainteresowanie fundamentalistyczne”, „wapolaryzator” czy „prawo Lamberta-Berra”. Mimo tych zastrzeżeń praca napisana jest dość starannie, co dotyczy również jakości zaprezentowanych rysunków.

Za największe osiągnięcie pracy doktorskiej Pani Szaniawskiej uważam bardzo szczegółową analizę właściwości (foto)elektrochemicznych zbudowanych fotoelektrod, opisanie procesów zachodzących na  $\text{Cu}_2\text{O}$  niemodyfikowanym i modyfikowanym tlenkami tytanu, polimerami i materiałami węglowymi, a przede wszystkim zoptymalizowanie reakcji redukcji dwutlenku węgla prowadzącej do powstania głównie metanolu. Przedstawiona do oceny rozprawa Pani mgr Eweliny Szaniawskiej stanowi spójny, wartościowy wkład w poznanie i zrozumienie aktywności fotoelektrochemicznej tlenku miedzi(I) w procesach redukcji dwutlenku węgla. Pewnym mankamentem pracy jest moim zdaniem źle zorganizowany wstęp, który we fragmentach przypomina sprawozdania studenckie. Nie mam żadnych wątpliwości, że przedstawiona do oceny praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w artykule 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. Wnoszę zatem o dopuszczenie Panią mgr Ewelinę Aleksandrę Szaniawską do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny rozprawy, zakres przeprowadzonych badań, bogaty warsztat pracy oraz jakość interpretacji wyników i sposób ich przedstawienia wnioskuję również o wyróżnienie rozprawy Pani Szaniawskiej.