



Gliwice, 17. 01. 2020

Dr hab. inż. Jerzy Żak  
Prof. Politechniki Śląskiej (em.)

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Aleksandry Szaniawskiej  
zatytułowanej:**

***„Projektowanie i charakterystyka układów kompozytowych  
opartych na tlenku miedzi (I) jako półprzewodniku typu p,  
zdolnym do niskotemperaturowej, fotoelektrochemicznej konwersji  
tlenku węgla (IV) ”***

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pana Profesora Pawła Józefa Kuleszy.

Przedmiotem rozprawy jest zarówno proces fotoelektrochemiczny jak i propozycje katalitycznych układów hybrydowych mających na celu realizację takiego procesu, w którym reagentem jest tlenek węgla (IV). Zarówno problematyka wykorzystania energii światła jak i utylizacja wytwarzanego ubocznie, ale w działaniu człowieka powszechnie, dwutlenku węgla stanowią jedne z najbardziej gorących wyzwań badawczych i technologicznych. Szukanie rozwiązań tych dwóch problemów równocześnie staje się rozsądną koncepcją biorąc pod uwagę istotną potrzebę utylizowania ciągle rosnących ilości tego gazu, jak i potrzebę uczynienia takiego procesu akceptowalnym energetycznie przez włączenie do jego wspomaganie powszechnie dostępnej energii świetlnej. Taki, niezwykle aktualny, ale równocześnie trudny i ambitny cel



**Politechnika Śląska**  
**Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**

badawczy przyświecał doktorantce przy podejmowaniu tematu przedstawianej do recenzji pracy.

Rozprawa doktorska liczy 201 stron (po wyłączeniu spisu treści, wstępu, wykazy stosowanych symboli i abstraktu) i ma tradycyjny układ obejmujący przegląd literaturowy, opis stosowanych metod badawczych, opis i dyskusję wyników badań oraz wykaz cytowanej literatury. Część literaturowa liczy 57 stron i odwołuje się w znacznej części do ogólnej liczby cytowanych pozycji literaturowych, których jest 224. Następuje po niej rozdział omawiający stosowane w pracy metody badawcze liczący 25 stron oraz zasadnicza część eksperymentalna. Bibliografię całości pracy poprzedza spis publikacji Autorki z okresu studiów doktoranckich.

Część literaturową otwiera rozdział dość ogólnie omawiający potencjalną rolę jaką dwutlenek węgla może odgrywać w pozyskiwaniu nowych źródeł energii po jego przetworzeniu na paliwa na tle innych odnawialnych źródeł energii i wskazuje na schematy procesów prowadzących od tego substratu do alternatywnych paliw. Podstawy elektrochemicznej redukcji dwutlenku węgla z wykazem danych termodynamicznych dla różnych ścieżek takiej reakcji omówione są rzeczowo początkowym rozdziale. Na tym tle rozpatrywana jest fotoelektrochemiczna redukcja  $\text{CO}_2$  na półprzewodnikowej, fotokatalitycznej elektrodzie inicjowana absorpcją fotonu o wystarczającej energii (w porównaniu z energią pasma wzbronionego) oraz towarzyszący, istotny proces separacji nośników ładunku. Autorka przywołuje odpowiednie publikacje klasyfikujące fotoelektrochemiczne katalizatory półprzewodnikowe na tlenkowe, siarczkowe i niemetaliczne. Podstawową charakterystykę tego typu katalizatorów przedstawia w oparciu o ich strukturę pasmową, analizuje koncentracje elektronów i dziur w oparciu o parametry układu dla półprzewodników samoistnych i domieszkowanych, co prowadzi do wyrażenia na



**Politechnika Śląska**  
**Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**

ich odpowiednie potencjały chemiczne i określa stan i zmiany równowag nośników ładunku przed i po absorpcji fotonów. Końcowe wnioski z tych rozważań nawiązują do zasadniczego przedmiotu badań pracy, procesu fotoelektroredukcji CO<sub>2</sub>. Aby uwzględnić rzeczywiste warunki, w których zachodzi fotoelektrochemiczna redukcja CO<sub>2</sub>, Autorka przedstawia problematykę granicy faz półprzewodnik/roztwór w oparciu o modele podwójnej warstwy elektrycznej, czyni przy tym także istotne odniesienia do występującego w pracy bardziej skomplikowanego układu hybrydowego z udziałem cienkich warstw polimerowych lub węglowych, gdzie powierzchnia półprzewodnikowej elektrody, poprzez modyfikacje, tworzy złącze *p-n*. Rozważania te prowadzą także do dalszego urealniania modelu i wprowadzenia funkcji rozkładu wygięcia pasm, a także do określenia istotnego parametru jakim jest obszar (przypowierzchniowy), w którym zachodzi generowanie par nośników (elektron–dziura). Korzystając z modelu warstwy podwójnej, przy odpowiednich założeniach, Autorka podaje użyteczne w dalszych etapach pracy wyrażenie określające ładunek powierzchniowy, które w oparciu o analizę Motta-Schottkyego pozwala wyznaczać parametry charakteryzujące badane w pracy układy fotoelektrokatalityczne. Podsumowując moją bardzo pozytywną ocenę tej ważnej części pracy, mogę podkreślić, że całość przedstawionego wywodu jest zwarta, logiczna, dobrze wyselekcjonowana z bogatej literatury i świadczy o bardzo dobrym stosowaniu przez Autorkę podstaw teoretycznych do problematyki będącej tematem pracy. Tekst jest napisany bardzo przejrzysto, dobrym językiem, z pomijalnymi uchybieniami edycyjnymi.

Reakcja redukcji elektrochemicznej tlenku węgla (IV) jest z wielu względów trudnym procesem i wymaga starannego doboru materiału elektrodowego. Autorka dokonuje przeglądu elektrod metalicznych, analizuje



**Politechnika Śląska**  
**Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**

ich właściwości oraz produkty reakcji w obrębie czterech rozpatrywanych grup metali, co prowadzi do wyodrębnienia miedzi jako specyficznego w tym zastosowaniu materiału elektrodowego. Stąd szersze omówienie stanu wiedzy dotyczące elektrochemicznej redukcji, a zwłaszcza mechanizmów reakcji  $\text{CO}_2$  na czystej miedzi w różnych warunkach, włączając w to efekty określonej, krystalograficznie zorientowanej, powierzchni monokryształów. Na tym tle dyskutowana jest też reakcja na tlenku miedzi, a zwłaszcza celowo wytworzonym. Jak stwierdza Autorka, mało jest doniesień dotyczących mechanizmu reakcji na takich elektrodach. Szczególne zainteresowanie przeglądu prac dotyczy fotokatalitycznych właściwości  $\text{Cu}_2\text{O}$ , także tych uwzględniających zdefiniowane i zorientowane jego powierzchnie. Podsumowując, Autorka wymienia tu liczne czynniki wpływające na cechy tego rodzaju fotokatalizatora, które są istotne w tytułowym dla pracy „p r o j e k t o w a n i u” układu fotoelektrokatalitycznego opartego o tlenek miedzi (I). W tak przeprowadzonym przeglądzie należy to ocenić bardzo pozytywnie z punktu widzenia przygotowania do badań doświadczalnych. Końcowy rozdział przeglądu poświęcony jest omówieniu zewnętrznych warstw stabilizujących zasadniczy układ katalityczny i kompletujących proponowane w pracy heterozłącze. Bardziej szczegółowo omówiony został tlenek tytanu (IV) w roli półprzewodnika typu *n*, a ponadto Autorka uzasadnia celowość użycia w charakterze warstwy pokrywającej tlenek miedzi dwóch innych zaplanowanych w badaniach powłok, polimerowej i węglowej. W tym ostatnim przypadku wymienia szereg materiałów węglowych (grafen i jego zredukowany tlenek, kropki kwantowe, azotek węgla), które przyczyniają się do wzrostu aktywności katalitycznej i stabilności układu w porównaniu do warstw czystego  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Oryginalną propozycją Autorki testowaną w badaniach jest zastosowanie powłok w postaci węgla otrzymanego z węglika wolframu a także węglika



**Politechnika Śląska**  
**Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**

wolframu. Podobnie dobrze jak cała część literaturowa, opracowany jest przegląd metod badawczych stosowanych w pracy. Autorka przedstawia je zwięźle, rzeczowo i ze wskazaniem najistotniejszych podstaw w zastosowaniach wiążących się z układami omawianymi w pracy. Podsumowując całą część literaturową pracy mogę podkreślić trafność wyboru wszystkich omawianych problemów, znakomite ich syntetyczne ujęcie i przedstawienie z dbałością o precyzję języka przekazu. Jedyne uwagi krytyczne mógłbym zgłaszać do jakości opracowania trzyszytyronicowego wstępu i celu pracy, w którym przeplatanie medialnych sformułowań z obszaru ekologii z rzeczową informacją dotyczącą zaplanowanego obszaru badań mogło być zredagowane w stylu pozostałej części pracy.

Część eksperymentalną otwiera zwyczajowe omówienie stosowanych odczynników, zastosowanej w pracy aparatury badawczej a także opis procedur przygotowania warstw samego tlenku miedzi(I) na podłożu FTO lub GC. Pierwszym z zasadniczych celów badawczych był układ tlenek miedzi (I)/ tlenek tytanu(IV) tworzący heterozłącze *p-n* oraz omawiany w tym samym rozdziale zmodyfikowany układ tlenek miedzi(I)/niestechiometryczne tlenki tytanu; w obu przypadkach pokrycie wierzchnie stanowiła warstwa Nafionu. W opisie Autorka stwierdza, że w celu usprawnienia warunków separacji ładunków „podjęta została decyzja o modyfikacji układu poprzez poddanie go działaniu... płomienia wodorowego”, co miało doprowadzić do utworzenia niestechiometrycznych tlenków tytanu  $TiO_{2-x}$  i dla takiej struktury powierzchniowej prowadzone były wszystkie dalsze badania z udziałem postulowanego tu heterozłącza. Wyniki badań strukturalnych przy użyciu SEM i AFM dotyczą morfologii  $TiO_2$  przed i po pokryciu Nafionem, brak jest uwag co do morfologii tych struktur po redukcji za pomocą „... impulsu płomienia wodorowego”. Interesującym byłoby również przytoczenie danych dotyczących



**Politechnika Śląska**  
**Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**

grubości wytworzonych warstw  $\text{Cu}_2\text{O}$  i napyłanego  $\text{TiO}_2$ . Wpływ wspomnianej procedury na właściwości tlenku stechiometrycznego i niestechiometrycznego są rzeczywiście wyraźnie widoczne w przedstawionych widmach impedancyjnych (EIS) odpowiednich fotokatod „ciemnych” i oświetlonych. Obydwa te układy zostały ponadto scharakteryzowane wszechstronnie metodami XRD, UVVis, CV, ATRIR. Woltamperometria stripingowa została ponadto wykorzystana do określenia produktów redukcji  $\text{CO}_2$ . Przy analizowaniu wyników badań fotoaktywności pojawia się pytanie czy wobec małych różnic w widmie UVVis dla  $\text{Cu}_2\text{O}$  pokrytego tlenkami tytanu i czystego tlenku miedzi nie byłyby uzasadnione również eksperymenty z oświetleniem strony „tytanowej” elektrody, a nie strony tlenku miedzi jak to stosuje Autorka. Przekonywująca i dobrze zaplanowana seria eksperymentów, w których rejestrowane są fotoprądy czopowane dla obydwu rodzajów tlenków tytanu, z wykorzystaniem warstwy Nafionu lub bez tego zabezpieczenia, przy różnych potencjałach polaryzacji elektrody przy dłuższych czasach reakcji, świadczą o rzetelności badawczej i konsekwentnym dążeniu Autorki do poznania właściwości oraz optymalizacji zaprojektowanego układu fotokatalitycznego. Końcowa część tych badań omawia sposób identyfikacji produktów reakcji oparty o dość skomplikowane etapy przenoszenia próbki i chromatograficzną analizę dwoma detektorami MS i FID, co w sposób jakościowy pozwoliło na stwierdzenie obecności metanolu jako produktu badanego procesu. Podobnie co do zakresu badania przeprowadziła Autorka dla układu, w którym warstwę analogicznie przygotowanego tlenku miedzi (I) pokrywa generowana elektrochemicznie warstwa oligoaniliny. Aby wytworzyć tę warstwę bez stosowania typowego kwaśnego środowiska szkodliwego dla warstwy tlenkowej, elektropolimeryzację przeprowadzona została w metanolu z typowym elektrolitem stosowanym w środowiskach niewodnych. W tym



**Politechnika Śląska**  
**Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**

miejscu pracy można byłoby oczekiwać odpowiednich krzywych CV zarejestrowanych przy tworzeniu oligoaniliny (15 cykli i podany zakres potencjałów) jednakże dane takie istnieją, ale znajdują się w dalszych podrozdziałach. W tym miejscu pracy (rozdz. 9.3, str.121) zamieszczona została (raczej niefortunnie) dyskusja oparta o dane literaturowe na temat fotokatalizatorów innego typu, niż tlenek miedzi. Uwaga dotycząca lokalizacji tekstu dotyczy również dwóch następnych podrozdziałów 9.3.1 i 9.3.2, gdzie zawarte są dane o ogólnych właściwościach „czystych” warstw tlenku miedzi na podłożu FTO i GC, chociaż pewne nawiązanie do tematyki pokrycia tlenku miedzi warstwą polimerową zawierającą heteroatomy azotu można tu znaleźć. Odpowiednie woltamperogramy charakteryzujące zarówno przebieg procesu elektropolimeryzacji jak i końcowy jej efekt po pokryciu warstwą Nafionu (Rys.49) wskazują na dość istotne stłumienie pików prądowych pochodzących od tlenku miedzi i polimeru. Morfologia tlenku również jest wyraźnie zmieniona, a pokrycie tlenku polimerem i jego maskowanie potwierdza również widmo ramanowskie. Jednoznaczne potwierdzenie obecności tlenku miedzi uzyskano jednak z analizy XPS i Auger, potwierdzona została także obecność form N-C i N-H. Widma refleksyjne UVVis posłużyły Autorce do wyznaczenia dwoma metodami przerwy energetycznej dla czystego i modyfikowanego oligoaniliną tlenku miedzi(I). Na podstawie pomiarów impedancyjnych Autorka przeprowadziła analizę Mott-Schottky również dla czystego i modyfikowanego oligomerem układu, co pozwoliło na wyznaczenie potencjału bariery zerowej oraz gęstości nośników ładunku elektrycznego i dalej poziomu Fermiego oraz położenia pasma przewodnictwa. Te zaawansowane pomiary i obliczenia doprowadziły Autorkę do skorelowania uzyskanego wyniku z doświadczalnym potencjałem redukcji CO<sub>2</sub> i potwierdzenia trafności wyboru badanego fotokatalizatora w badanej reakcji w



**Politechnika Śląska**  
**Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**

kierunku produktu jakim jest metanol. Aktywność fotoelektrochemiczna układu z oligoaniliną badana była podobnie jak w przypadku stosowania tlenków tytanu w funkcji potencjału oraz w funkcji czasu przy stałym potencjale. Niemalą inwencją badawczą wykazała Autorka w określaniu produktów redukcji CO<sub>2</sub>, stosując analizę stripingową z odzianiem kolejno tlenku węgla (II), metanolu, etanolu oraz kwasu mrówkowego, co pozwoliło na potwierdzenie że w obecności zastosowanego katalizatora z oligoaniliną produktem jest metanol, chociaż może powstawać także etanol. Dodatkowe potwierdzenie nastąpiło z zastosowaniem odparowania próbki elektrolitu i analizy gazowych produktów metodą GC-MS oraz analizy NMR elektrolitu. Zakładając, że produktem jest metanol to przy redukcji sześcielektrodowej Autorka oszacowała wydajność faradajowską, która ze względu na skomplikowaną analizę ilościową produktu jest raczej niedoszacowana. Warto byłoby wykorzystać tu pomiar wyłącznie elektrochemiczny w naczynku cienkowarstwowym (TLC).

Trzecią odmianę katalizatora fotoelektroredukcji CO<sub>2</sub>, której badania opisuje Autorka jest układ tlenku miedzi stabilizowanego powłokami węgla wytwarzanymi z węglika wolframu i węglika wolframu. Jak wynika z przedstawionych krzywych CV uzyskanych na elektrodzie GC w obu przypadkach użyty materiał istotnie zwiększa prądy pojemnościowe. Brak jest natomiast danych w postaci analogicznych krzywych na podłożu Cu<sub>2</sub>O i innych wyników charakteryzujących ten dość oryginalny układ (Autorka wspomina ich zamieszczeniu w swojej publikacji). Są natomiast przedstawione wyniki działania takich dwóch układów fotoelektrokatalitycznych, analogicznie do poprzednich dwóch układów, pokazujące ich aktywność w zależności od potencjału i w funkcji czasu. W identyfikacji produktów redukcji Autorka stosuje woltamperometrię na elektrodzie z naniesionymi nanocząstkami Pt lub Pd, co pozwoliło potwierdzić obecność metanolu jako produktu reakcji w tym





**Politechnika Śląska**  
**Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**

układzie, a wykluczyć tworzenie kwasu mrówkowego. Wydaje się, że w kończącym pracę streszczeniu i podsumowaniu warto było dokonać porównania efektywności badanych układów, biorąc pod uwagę stosowanie analogicznych procedur pomiarowych i wspólny, podstawowy składnik badanych fotokatalizatorów.

Oceniając całą recenzowaną pracę mogę stwierdzić, że Autorka zrealizowała bogaty program badawczy w obrębie jednego z ważniejszych obecnie problemów badawczych w chemii. Wykorzystywała w badaniach liczne narzędzia badawcze i umiejętnie z nich korzystała wiążąc uzyskane wyniki z teorią i przeprowadzając obliczenia prowadzące do wyznaczenia istotnych w dziedzinie fizykochemii parametrów. Obliczenia te pozwalają głęboko sięgać w charakterystykę skomplikowanego układu jakim jest katalizator fotoelektrochemiczny i dzięki temu są udanym podejściem w realizacji zawartego tytule rozprawy projektowania tego rodzaju układów. O dużej wartości przedstawionych badań świadczy ich akceptacja do publikacji w kilku prestiżowych czasopismach. Powyższa ocena skłania mnie do wystąpienia z osobnym wnioskiem o wyróżnienie recenzowanej pracy.

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione wyżej uwagi i oceny uważam, że recenzowana rozprawa doktorska całkowicie spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Eweliny Aleksandry Szaniawskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym do publicznej dyskusji nad rozprawą.

  
Jerzy K. Żak