

dr hab. Leszek Zaraska, prof. UJ
Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Zespół Elektrochemii
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: leszek.zaraska@uj.edu.pl
Tel. 12 686 25 17

Kraków, dn. 18.12.2023



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgr Mykoli Pavlenko pt. *Photoelectrochemical processes on nanosilicon-based nanocomposites produced by ALD*

Niniejszą recenzję sporządziłem w związku z powołaniem mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr. Mykoli Pavlenko Uchwałą Rady Naukowej Dyscyplin Nauki Fizyczne i Astronomia Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z dn. 20 października 2023 r., o czym zostałem poinformowany stosownym pismem przez Przewodniczącego Rady Dyscypliny.

Wydział Chemii

Omówienie rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Mykoli Pavlenko zatytułowana *Photoelectrochemical processes on nanosilicon-based nanocomposites produced by ALD* została wykonana w Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem pracy jest dr hab. Igor Iatsunsky, prof. UAM, a promotorem pomocniczym Dr Mikhael Bechelany (European Institute of Membranes, University of Montpellier).

Celem pracy było otrzymanie kompozytowych materiałów półprzewodnikowych na bazie nanostrukturyzowanego krzemu pokrytego warstwą TiO_2 i/lub ZnO oraz ich scharakteryzowanie w kontekście możliwości zastosowania jako fotokatalizatorów. Tematyka rozprawy jest niezwykle ważna i aktualna. Wpisuje się w niezwykle popularny obszar badań, jakim jest poszukiwanie nowych materiałów o potencjalnym zastosowaniu w układach do fotoelektrochemicznego rozkładu wody, umożliwiającym efektywne pozyskiwanie gazowego wodoru z wody z wykorzystaniem światła słonecznego.

Podstawą rozprawy jest zbiór 5 oryginalnych artykułów naukowych opublikowanych w latach 2015–2020 w dobrych i bardzo dobrych czasopismach z listy JCR:

1. I. Iatsunskyi, **M. Pavlenko**, R. Viter, M. Jancelewicz, G. Nowaczyk, I. Baleviciute, K. Załęski, S. Jurga, A. Ramanavicius, V. Smyntyna, *Tailoring the structural, optical, and photoluminescence properties of porous silicon/ TiO_2 nanostructures*, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 7164–7171.
2. **M. Pavlenko**, E. L. Coy, M. Jancelewicz, K. Załęski, V. Smyntyna, S. Jurga, I. Iatsunskyi, *Enhancement of optical and mechanical properties of Si nanopillars by ALD TiO_2 coating*, RSC Advances 6 (2016) 97070–97076.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



3. **M. Pavlenko**, K. Siuzdak, E. Coy, M. Jancelewicz, S. Jurga, I. Iatsunskiy, *Silicon/TiO₂ core-shell nanopillar photoanodes for enhanced photoelectrochemical water oxidation*, Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 30076–30085.
4. E. Coy, K. Siuzdak, **M. Pavlenko**, K. Załęski, O. Graniel, M. Ziótek, S. Balme, P. Miele, M. Weber, M. Bechelany, I. Iatsunskiy, *Enhancing photocatalytic performance and solar absorption by Schottky nanodiodes heterojunctions in mechanically resilient palladium coated TiO₂/Si nanopillars by Atomic Layer Deposition*, Chem. Eng. J. 392 (2020) 123702.
5. **M. Pavlenko**, K. Siuzdak, E. Coy, K. Załęski, M. Jancelewicz, I. Iatsunskiy, *Enhanced solar-driven water splitting of 1D core-shell Si/TiO₂/ZnO nanopillars*, Int. J. Hydrogen Energy 45 (2020) 26426–26433.

Publikacje te opatrzone są stosownym wstępem i omówieniem.

Rozprawę rozpoczyna dość obszerne streszczenie w języku polskim i angielskim. Następnie Autor przedstawia listę publikacji składających się na pracę oraz wykaz stosowanych skrótów i symboli, co stanowi dla czytelnika spore ułatwienie. Część właściwa pracy rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem, w którym Autor przekonująco uzasadnia wybór tematyki pracy, ze szczególnym uwzględnieniem rodzaju badanych układów, definiuje cele pracy, stawia pytania badawcze, a także w skrócie omawia zawartość poszczególnych rozdziałów rozprawy.

Liczący 32 strony **Rozdział 1** stanowi bardzo dobre i kompleksowe wprowadzenie do tematyki pracy. W kolejnych podrozdziałach Autor omawia m.in. fizykochemiczne podstawy procesu fotoelektrochemicznego rozkładu wody ze szczególnym uwzględnieniem reakcji wydzielania wodoru i tlenu. Następnie przedstawia wymagania, jakie powinna spełniać efektywnie działająca fotoanoda, a także omawia różne koncepcje układów stosowanych do elektrochemicznego, fotokatalitycznego i fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Kolejny podrozdział poświęcony jest materiałom stosowanym w tego rodzaju układach ze szczególnym uwzględnieniem materiałów tlenkowych, chalcogenków, azotków metali przejściowych, a także możliwości jakie daje w tym kontekście zastosowanie materiałów plazmowych.

Rozdział 2 pracy liczy 16 stron i jest poświęcony możliwościom zastosowania krzemu w fotokatalizie. W kolejnych podrozdziałach Autor omawia właściwości fotoelektrochemiczne krzemu, skupiając się m.in. na korzyściach płynących z pokrywania powierzchni materiałów krzemowych innymi materiałami, np. cienkimi warstwami tlenkowymi, celem poprawy stabilności materiału w kontakcie z elektrolitem, lub materiałami o właściwościach elektrokatalitycznych. Szczególną uwagę poświęca Autor wyzwaniom, jakie można napotkać podczas projektowania efektywnej fotoelektrody na bazie krzemu. Z kolei w podrozdziale 2.2. omówione zostały jednowymiarowe nanostruktury krzemowe, podstawy metody trawienia chemicznego wspomaganego metalem (ang. metal-assisted chemical etching – MA-CE) i jej zastosowanie do wytwarzania porowatych warstw Si, a także metoda litografii nanosferycznej. Ostatni podrozdział tej części pracy poświęcony jest możliwości wykorzystania metody osadzania warstw atomowych (ALD) do otrzymywania układów typu porowaty krzem/tlenek metalu.



Można więc stwierdzić, iż rozdziały 1 i 2 rozprawy stanowią swego rodzaju wstęp teoretyczny (część literaturowa), który umożliwia czytelnikowi pełne zrozumienie zagadnień omawianych w poszczególnych publikacjach, będących podstawą pracy.

Liczący 63 strony **Rozdział 3** rozprawy stanowi najważniejszą jej część. Rozpoczyna go zbiór oświadczeń Autora pracy oraz współautorów opisujących ich wkład w powstawanie poszczególnych prac. Następnie zamieszczono pełne teksty publikacji wchodzących w skład rozprawy, każdorazowo poprzedzone jednostronicowym omówieniem.

W **publikacji 1** (Iatsunskyi et al., *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 7164–7171) zamieszczono wyniki badań dotyczących wytwarzania warstw porowatego krzemu (PSi) pokrytego cienką warstwą TiO_2 z wykorzystaniem odpowiednio metod MACE oraz ALD. Uzyskane kompozyty PSi/ TiO_2 scharakteryzowano określając ich morfologię (z wykorzystaniem mikroskopii SEM, TEM) i potwierdzając skład przy użyciu różnych technik badawczych (GIXRD, EDX, spektroskopia Ramana). Określono również właściwości optyczne wytworzonych materiałów oraz szczegółowo przeanalizowano widma fotoluminescencji potwierdzając powierzchniowy i objętościowy mechanizm rekombinacji. Potwierdzono efektywną separację nośników ładunku na złączu Si/ TiO_2 .

Publikacja 2 (Pavlenko et al., *RSC Adv.* 6 (2016) 97070) poświęcona jest analizie wpływu warstwy TiO_2 osadzonej techniką ALD na właściwości optyczne i mechaniczne nanokolumn Si (dalej Si NPI) wytworzonych z wykorzystaniem metod litografii nanosferycznej oraz MACE. Wykazano między innymi, iż matryca Si zapewnia odpowiednią stabilność strukturalną nanostruktur, podczas gdy obecność nanokrystalitów TiO_2 przekłada się na większą odporność na pękanie i znacznie większe wartości modułu Younga w porównaniu z niemodyfikowanymi strukturami Si NPI.

W **publikacji 3** (Pavlenko et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 30076–30085) zawarto przede wszystkim wyniki badań aktywności fotoelektrochemicznej układów typu Si NPI/ TiO_2 wytworzonych metodą analogiczną do tej zaproponowanej w publikacji 2. Jako materiał wyjściowy stosowano zarówno krzem o przewodnictwie typu n, jak i p. Wykazano m.in. że układy typu n-Si/n- TiO_2 charakteryzują się lepszą aktywnością fotoelektrochemiczną w porównaniu do materiałów p-Si/n- TiO_2 ze względu na korzystne ułożenie krawędzi pasm. Zbadano również wpływ długości kolumn Si oraz grubości warstwy TiO_2 na właściwości fotoelektrochemiczne otrzymanych fotoanod.

Publikacja 4 (Coy et al., *Chem. Eng. J.* 392 (2020) 123702) zawiera wiele interesujących wyników potwierdzających wpływ warstwy nanocząstek Pd osadzonych metodą ALD na właściwości układów typu Si NPI/ TiO_2 , które scharakteryzowano w poprzednich pracach. Wykazano poprawę właściwości mechanicznych i optycznych materiału po osadzeniu warstwy Pd. Co prawda materiały zawierające pallad wykazywały nieco gorszą aktywność fotoelektrochemiczną (obserwowano niższe fotoprądy) w porównaniu do Si NPI/ TiO_2 , to charakteryzowały się one znacznie większą aktywnością fotokatalityczną w procesie dekoloryzacji rodaminy B. Obserwowane efekty wyjaśniono przede wszystkim w oparciu o bardziej efektywną absorpcję promieniowania w zakresie UV oraz IR w obecności nanocząstek Pd.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Publikacja 5 (Pavlenko et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 26426–26433) stanowi naturalną kontynuację publikacji 3. Tym razem struktury Si NPI zostały pokryte cienkimi warstwami TiO_2 oraz ZnO metodą ALD. Morfologię i skład wytworzonych materiałów zweryfikowano przy użyciu SEM, TEM, GIXRD. Wykazano wzmocnioną aktywność fotoelektrochemiczną tego typu struktur rdzeń-powłoka w porównaniu do materiałów krzemowych modyfikowanych warstwą tylko jednego tlenku – Si/ TiO_2 oraz Si/ZnO, a efekt ten powiązano ze zwiększeniem efektywności separacji fotoindukowanych nośników ładunku w powłoce TiO_2/ZnO .

W **Rozdziale 4** Autor przedstawia i w skrócie omawia pozostałe prace, których jest współautorem, jednak jak sam wskazuje nie są to prace z zakresu głównego tematu doktoratu. Z kolei w **Rozdziale 5** doktorant podsumowuje najważniejsze osiągnięcia swojej pracy, a także wskazuje na perspektywy dalszych badań.

Na kolejnych stronach Autor przedstawia wykaz projektów, w których realizacji brał udział i stypendiów, które otrzymał, a także wykaz dorobku naukowego, tj. publikacji i prezentacji konferencyjnych, których był współautorem. Pracę kończy obszerny (312 pozycji!) spis cytowanej literatury (w większości prac opublikowanych w ostatnich latach w renomowanych czasopismach naukowych), a także spis rysunków i tabel.

Ocena rozprawy

Recenzowana praca została napisana poprawnym językiem, co w połączeniu ze staranną szatą graficzną sprawia, że dobrze się ją czyta. Nieliczne usterki językowo-stylistyczne i edytorskie nie mają negatywnego wpływu na jej odbiór.

Część literaturowa pracy (Rozdział 1 i 2) napisana jest bardzo dobrze. Autor wyczerpująco opisał badane zjawiska, uzasadnił wybór materiałów, omówił podstawy stosowanych przez siebie metod badawczych. Tego rodzaju wstęp mógłby bez problemu stanowić dobry przewodnik dla młodych adeptów nauki rozpoczynających swą przygodę z badaniami półprzewodników do zastosowań fotoelektrochemicznych.

Szczegółowa lektura załączonych oświadczeń nie pozostawia wątpliwości, iż wkład doktoranta w powstawanie poszczególnych publikacji był istotny. Co więcej w 3 z 5 prac Pan mgr Pavlenko jest pierwszym autorem. Wydaje się, że jedynie w przypadku publikacji 4 rola doktoranta była nieco mniejsza, co zapewne jest wynikiem stosowania wielu różnych i zaawansowanych technik badawczych. W każdym przypadku mgr Pavlenko zajmował się syntezą badanych materiałów, charakterystyką ich morfologii i składu. Ponadto asystował w pomiarach wykonywanych innymi technikami. Brał udział w opracowaniu i dyskusji wyników oraz powstawaniu manuskryptów. W mojej opinii wkład ten jest wystarczający, by poszczególne prace były podstawą uzyskania stopnia naukowego doktora.

W rozprawie zabrakło mi jednak syntetycznego opisu uzyskanych wyników i szczegółów eksperymentalnych (przynajmniej tych dotyczących badań wykonywanych osobiście przez doktoranta). Tymczasem oprócz krótkiej informacji wprowadzającej (1 strona!) czytelnik ma do dyspozycji jedynie teksty poszczególnych publikacji.



Co więcej, w pracy nie zamieszczono materiałów uzupełniających, w których w wielu przypadkach zawarto sporo wyników istotnych dla zrozumienia poszczególnych zagadnień. Warto jednak podkreślić, że zamieszczone publikacje układają się w logiczny ciąg, a każda następną stanowi rozwinięcie koncepcji i wykorzystuje wyniki otrzymane w poprzednich pracach.

Niestety nie bardzo wiadomo jak traktować Rozdział 4 pracy, skoro sam Autor wskazuje, iż zamieszcza w nim informacje (a tak należy traktować streszczenie oraz pierwszą stronę publikacji) o swoim dorobku, który nie jest bezpośrednio związany z tematyką rozprawy. Dlatego osobiście nie traktuję tego rozdziału jako integralnej części pracy, a jedynie jako przedstawienie pozostałej działalności naukowej doktoranta.

Przechodząc do merytorycznej oceny wyników zawartej w pracy, chciałbym podkreślić, iż jest to zadanie niezwykle trudne biorąc pod uwagę fakt, iż poszczególne publikacje przeszły już procedurę oceny przez niezależnych recenzentów. Co więcej, biorąc pod uwagę rangę czasopism, w których opublikowano te prace można założyć, iż proces recenzji był rygorystyczny. Generalnie nie mam zastrzeżeń do wyników będących podstawą rozprawy. W mojej opinii są one bardzo wartościowe i wnoszą istotny wkład w rozwój dyscypliny.

W trakcie lektury poszczególnych publikacji nasunęło mi się kilka pytań. W związku z tym chciałbym, żeby doktorant odniósł się do nich w trakcie obrony.

1. Czy w przypadku pomiarów fotoelektrochemicznych materiału p-Si/n-TiO₂ (publikacja 3) nie obserwowano fotoprądów katodowych, szczególnie w przypadku polaryzacji katodowej?
2. Prosiłbym o nieco więcej informacji na temat stabilności fotoodpowiedzi poszczególnych materiałów. Czy obserwowano istotne pogorszenie właściwości w czasie? Czy prowadzono pomiary kilkakrotnie z użyciem tych samych fotoelektrod?
3. Czy weryfikowano skład materiałów po badaniach fotoelektrochemicznych/fotokatalitycznych?
4. Stwierdzono, że najwyższe wartości fotoprądów uzyskuje się w przypadku nanokolumn Si o długości 5 μm (publikacja 3, rys. 5) oraz w przypadku warstwy TiO₂ o grubości 40 nm (publikacja 3, rys. 6). Dalsze zwiększenie długości nanokolumn oraz grubości powłoki TiO₂ powoduje pogorszenie fotoodpowiedzi. Prosiłbym o omówienie możliwych przyczyn tego zjawiska.
5. Czy próbowano prowadzić badania fotoelektrochemiczne przy naświetlaniu poszczególnych materiałów promieniowaniem monochromatycznym? Wydaje się, że z widm IPCE można by było uzyskać sporo dodatkowych informacji na temat natury procesów zachodzących pod wpływem naświetlania promieniowaniem o określonej energii.
6. Prosiłbym o opinię doktoranta dotyczącą możliwości pokrycia nanokolumn półprzewodników o szerokich przerwach wzbronionych takich jak SnO₂ i ZnO



innymi półprzewodnikami przy wykorzystaniu metody ALD. Jakie materiały mogłyby spełniać rolę powłoki, by uzyskać poprawę aktywności fotoelektrochemicznej tego typu półprzewodników?

Powyższe pytania są jedynie zaproszeniem do dyskusji i wynikają przede wszystkim z ciekawości i zainteresowań badawczych recenzenta.

Na koniec chciałbym podkreślić, że część badań realizowanych przez Pana mgr. Pavlenko w ramach pracy doktorskiej była finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Preludium pt. *Novel nanocomposites based on nanosilicon/metal oxide (TiO₂, ZnO) for efficient hydrogen production by photoelectrochemical water splitting*, którego doktorant był kierownikiem. Warto również wspomnieć, że na całkowity dorobek naukowy pana mgr. Mykoli Pavlenko składa się 9 publikacji w renomowanych czasopismach z listy JCR oraz kilkanaście prezentacji na międzynarodowych konferencjach naukowych.

Wniosek końcowy

W mojej opinii recenzowana rozprawa doktorska zawiera istotne elementy nowości naukowej. Doktorant z powodzeniem podjął się rozwiązania oryginalnego problemu badawczego, jakim było otrzymanie nanostrukturalnego krzemu pokrytego cienką warstwą tlenków półprzewodnikowych (TiO₂, ZnO). Scharakteryzował morfologię, skład i właściwości uzyskanych przez siebie materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości fotoelektrochemicznych. Efektem tych badań jest 5 oryginalnych prac opublikowanych w renomowanych międzynarodowych czasopismach naukowych, a wkład doktoranta w powstawanie tych prac jest znaczący.

Biorąc powyższe pod uwagę, pracę oceniam **jednoznacznie pozytywnie**. Dlatego z pełnym przekonaniem stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr. Mykoli Pavlenko **spełnia wymogi ustawowe** (ustawa z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz.U. 2020 r. poz. 85, z późn. zm.) stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora, dlatego **wniosuję** do Rady Naukowej Dyscyplin Nauki Fizyczne i Astronomia Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o **nadanie mu stopnia doktora** w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

Leszek Zaraska

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl