

prof. dr hab. inż. Sylwia Mozia
Instytut Technologii Chemicznej
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Szczecin, 10 grudnia 2018 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Joanny Ginter

pt. „Kryształy foniczne TiO_2 modyfikowane nanostrukturami mono- i bimetalicznymi jako nowoczesne materiały funkcjonalne o wysokiej aktywności fotokatalitycznej”

(promotor: dr hab. Ireneusz Piwoński, prof. UŁ)

Poszukiwanie nowych fotokatalizatorów charakteryzujących się wysoką aktywnością, szczególnie w zakresie promieniowania widzialnego, jest jednym z głównych kierunków badań w zakresie fotokatalizy heterogenicznej. Większość prac dotyczy modyfikacji nanocząstek TiO_2 metalami lub niemetalami, bądź tworzenia półprzewodników kompozytowych. Na tym tle wyróżnia się jako szczególnie atrakcyjne zastosowanie w fotokatalizie kryształów fonicznych TiO_2 , będących przedmiotem recenzowanej pracy. Możliwość zwiększenia aktywności fotokatalitycznej TiO_2 wskutek wykorzystania zalet wynikających z obecności fonicznej przerwy wzbronionej i efektu *slow photon* powoduje, że ta grupa materiałów wzbudza coraz większe zainteresowanie naukowców. Baza Scopus zawiera ok. 150 publikacji dotyczących tej tematyki, przy czym połowa z nich ukazała się w ostatnich 4 latach, co wskazuje zarówno na aktualność, jak i nowatorski charakter podjętych przez mgr Joannę Ginter badań. Doktorantka zaproponowała zastosowanie kryształów fonicznych TiO_2 do opracowania nowych materiałów fotokatalitycznych o wysokiej aktywności w zakresie promieniowania ultrafioletowego i widzialnego, poprzez ich modyfikację nanocząstkami Ag, Pt lub Ag i Pt. Aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów zweryfikowała w badaniach rozkładu modelowych związków organicznych w wodzie. W tym kontekście warto podkreślić zarówno aspekt poznawczy zrealizowanych badań, jak i potencjalne możliwości aplikacyjne opracowanych materiałów, co stanowi o wartości rozprawy.

Praca doktorska była realizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem dra hab. Ireneusza Piwońskiego, prof. UŁ.

Dysertacja obejmuje 159 stron, zawiera 90 rysunków, 6 tabel oraz 75 pozycji literaturowych. Rozprawa ma klasyczny układ, została podzielona na część literaturową (zatytułowaną „Wstęp teoretyczny”), część doświadczalną, zawierającą metodykę badań, oraz część poświęconą wynikom badań i dyskusji. Na początku pracy znajdują się streszczenia w języku polskim i angielskim, a także wykaz skrótów. Część literaturowa składa się z trzech rozdziałów, zawierających kilka podrozdziałów każdy, w których przedstawiono przegląd literatury przedmiotu oraz krótkie podsumowanie aktualnego stanu badań. Na początku części eksperymentalnej zamieszczono cel i zakres pracy. W kolejnych rozdziałach przedstawiono metodykę badawczą. W części zatytułowanej „Wyniki oraz ich dyskusja” omówiono

przeprowadzone badania. Rozprawę zamykają: podsumowanie, wnioski oraz bibliografia. W pracy zamieszczony został ponadto dorobek naukowy Doktorantki. Brak jest natomiast spisów tabel i rysunków.

W części literaturowej rozprawy Doktorantka przedstawiła wprowadzenie do procesu fotokatalizy, omówiła kryształy foniczne TiO_2 oraz scharakteryzowała czynniki zwiększające efektywność fotokatalizy w odniesieniu do materiałów będących przedmiotem rozprawy, tj. kryształów fonicznych oraz nanostruktur mono- i bimetalicznych. Zaskakujące jest, że pomimo niewątpliwej aktualności tematyki badawczej będącej przedmiotem rozprawy, tylko ok. 1/3 cytowanych prac to publikacje, które ukazały się w ostatnich 5 latach.

Słabą stroną części literaturowej jest również niezbyt starannie przygotowany rozdział 1, zatytułowany „Proces fotokatalizy”. Wprowadzenie do tego rozdziału jest zbyt ogólne i zawiera błędne bądź nieprecyzyjne informacje, spośród których wymienić należy m.in.:

1. błędne odwołanie do pracy Franka i Barda – praca cytowana jako poz. lit. 5 powstała w roku 1975, nie 1997. Ponadto publikacja ta dotyczy badań właściwości elektrochemicznych TiO_2 w acetonitrylu, a nie rozkładu cyjanku w wodzie, jak podaje Doktorantka na str. 12;
2. stwierdzenie (str. 13) że „ze wszystkich trzech odmian polimorficznych (...) anataz wykazuje najlepsze właściwości fotokatalityczne”, co „spowodowane jest (...) m.in. tym, że (...) wykazuje większą przerwę wzbronioną niż rutył” – w dalszej części akapitu Doktorantka próbuje tłumaczyć zalety anatazu w odniesieniu do energii pasma przewodnictwa, jednak trudno uznać szerokość przerwy wzbronionej za przyczynę wyższej aktywności fotokatalitycznej anatazu niż rutyłu;
3. przegląd zastosowań właściwości fotokatalitycznych TiO_2 przygotowany w oparciu o prace pochodzące w znakomitej większości z lat 90. ubiegłego wieku. Szkoda, że Doktorantka nie opracowała tej części pracy na podstawie aktualnego stanu wiedzy, z wykorzystaniem najnowszych publikacji;
4. sformułowania typu: „jeśli doda się aktywny fotokatalitycznie proszek TiO_2 do zanieczyszczonej wody i następnie oświetli promieniowaniem to woda stopniowo oczyści się”, których należałoby w pracy naukowej, jaką jest rozprawa doktorska, unikać.

Ze znacznie większą starannością zostały przygotowane rozdziały 2 i 3. Doktorantka wyjaśniła szczegółowo zalety kryształów fonicznych w odniesieniu do fonicznej przerwy wzbronionej i efektu *slow photon*, omówiła sposoby wytwarzania kryształów fonicznych TiO_2 , a także przedstawiła możliwości modyfikacji TiO_2 nanostrukturami mono- i bimetalicznymi.

Część doświadczalną rozprawy otwiera cel i zakres pracy. W tym miejscu sformułowany został cel badawczy obejmujący syntezę kryształu fonicznego TiO_2 modyfikowanego bimetalicznymi nanostrukturami Ag i Pt, wykazującego zjawisko *slow photon* w wyniku przesunięcia położenia fonicznej i półprzewodnikowej przerwy wzbronionej. Przedstawione zostały również główne tezy i szczegółowy zakres badań składających się na pracę doktorską.

W części eksperymentalnej przedstawiono spis odczynników i materiałów, krótką charakterystykę stosowanej aparatury badawczo-pomiarowej oraz metodykę badawczą dotyczącą wytwarzania matryc kryształów koloidalnych, syntezy kryształów fonicznych i ich modyfikacji nanocząstkami Ag i Pt, a także sposób prowadzenia badań właściwości fotokatalitycznych otrzymanych materiałów. Niektóre aspekty metodyki badawczej zostały opisane zbyt szczegółowo, m.in. w odniesieniu do sposobu przygotowania roztworów o określonym stężeniu, czy wykonania krzywych wzorcowych.

Część zawierająca wyniki badań i ich dyskusję rozpoczyna krótkie wprowadzenie podsumowujące plan badań. W rozdziale 7 omówiona została struktura kryształów fonicznych wytworzonych z użyciem mikrosfer polistyrenowych o średnicach 300, 460 i 600 nm. Doktorantka stosowała również mikrosfery o średnicach 100 i 800 nm, jednak powłoki wytworzone z ich wykorzystaniem charakteryzowały się nieregularną strukturą i nie wykazywały właściwości typowych dla kryształów fonicznych. Jako materiały referencyjne wytworzone zostały: lita powłoka TiO_2 oraz porowata powłoka TiO_2 o nieuporządkowanym rozmieszczeniu porów (NPC). Na podstawie analizy metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) Doktorantka stwierdziła, że kryształy foniczne PC300, PC460 i PC600 charakteryzowały się uporządkowaną trójwymiarową strukturą, a rozmiar ich porów był o ok. 20 – 30% mniejszy niż średnica zastosowanych mikrosfer. Zaobserwowała ponadto różną strukturę nanocząstek Ag i Pt osadzonych na kryształach fonicznych. Wykazała ponadto, że w przypadku materiałów modyfikowanych jednocześnie Ag i Pt nanocząstki Pt osadzały się zarówno na kryształach fonicznych, jak i na nanocząstkach Ag. Analiza składu chemicznego otrzymanych materiałów, opisana w rozdziale 8, została przeprowadzona w oparciu o pomiary technikami spektroskopii w podczerwieni (FTIR), skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDS), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) z wykorzystaniem pierścieniowego detektora ciemnego pola (HAADF) oraz spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniami rentgenowskimi (XPS). Na podstawie widm FTIR Doktorantka wywnioskowała, że kalcynacja w zastosowanych przez nią warunkach (500 °C, 2 h) umożliwiła całkowite usunięcie matrycy polistyrenowej. Powyższy wniosek nie znalazł jednak potwierdzenia w analizie XPS, która wykazała obecność sygnału C1s. Doktorantka stwierdziła, że „*pochodzić on może (...) również od pozostałości od matrycy organicznej obecnej na ściankach kryształu fonicznego, usuniętej na drodze kalcynacji*”, jednak ze względu na różną czułość i specyfikę technik, nie był on widoczny na widmach FTIR. Na podstawie analizy SEM-EDS oraz TEM-HAADF potwierdzona została obecność nanocząstek metali oraz określone ich rozmieszczenie w kryształach fonicznych. Struktura krystaliczna TiO_2 została zidentyfikowana na podstawie zdjęć HRTEM oraz analizy metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Na podstawie wyników uzyskanych obiema technikami Doktorantka stwierdziła obecność anatazu. Morfologia i skład otrzymanych materiałów zostały omówione szczegółowo, jednak Doktorantka nie uniknęła nieścisłości, np. dyskusja na str. 86 dotycząca analizy SEM-EDS zawiera błędne informacje dotyczące położenia linii pochodzących od Ag („*charakterystyczne piki zarówno dla srebra ($L_{\alpha 1} = 0,45 \text{ keV}$, $K_{\alpha 1} = 4,51 \text{ keV}$)*”). Podane wartości dotyczą Ti, co zresztą zostało przez Doktorantkę wyjaśnione na początku dyskusji dotyczącej widm EDS.

Rozdział 10 został poświęcony badaniom spektrofotometrycznym otrzymanych materiałów. Doktorantka stwierdziła, że zwiększenie średnicy porów kryształów fonicznych powoduje przesunięcie położenia fonicznej i półprzewodnikowej przerwy wzbronionej w kierunku dłuższych fal. Ponadto wykazała, że wprowadzenie nanocząstek Ag i Pt, zarówno mono-, jak i bimetalicznych, do struktury kryształów skutkuje zwiększeniem absorpcji promieniowania widzialnego. Na podstawie analizy widm UV-vis otrzymanych materiałów Doktorantka stwierdziła, że efekt *slow photon* występuje w przypadku wszystkich analizowanych kryształów fonicznych o uporządkowanej strukturze, ale w różnych zakresach promieniowania. Udowodniła również, że zjawisko to nie jest obserwowane, gdy struktura jest nieuporządkowana.

W rozdziale 11 omówione zostały badania prowadzone z wykorzystaniem spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Doktorantka wykazała, że w obecności kryształów fonicznych powstaje więcej rodników hydroksylowych niż w

przypadku litych powłok TiO₂. Powiązała to z wyższą aktywnością fotokatalityczną kryształów, dyskutowaną w kolejnych rozdziałach pracy.

Rozdziały 12 i 13 poświęcono badaniom rozkładu rodaminę B i kwasu benzooesowego w obecności kryształów fotonicznych, przy zastosowaniu promieniowania ultrafioletowego i widzialnego. Doktorantka wykazała, że wzrost aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów obserwowany jest w zakresie promieniowania, w którym struktury te wykazują efekt *slow photon*. Udowodniła ponadto korzystny wpływ modyfikacji nanocząstkami Ag i Pt na aktywność fotokatalityczną kryształów fotonicznych, zarówno w zakresie promieniowania UV, jak i vis. Stwierdziła również, że efektywność rozkładu rodaminę B pod wpływem promieniowania widzialnego była wyższa niż kwasu benzooesowego, co wyjaśniła w kontekście zjawiska sensybilizacji. Słabą stroną tej części pracy jest sposób przedstawienia wyników. Doktorantka zamieściła wszystkie widma UV-vis zebrane podczas rozkładu modelowych związków organicznych (łącznie 8 stron danych), co uważam za zbędne, szczególnie wobec braku szczegółowej ich analizy. Ponadto na wykresach obrazujących zmiany stężenia rodaminę B i kwasu benzooesowego w czasie (rys. 79, 83, 86, 89) nie zamieszczono punktów pomiarowych, a jedynie linie trendu, co utrudnia analizę i interpretację wyników.

Główne osiągnięcia pracy zostały podsumowane w rozdziale 14, natomiast dysertację zakończono wnioskami zebranymi w rozdziale 15.

Pomimo niewątpliwie wysokiej wartości poznawczej rozprawy, nie można nie zwrócić uwagi na jej braki w stronie edytorskiej. Doktorantce nie udało się uniknąć błędów maszynowych i stylistycznych, jak również niepoprawnych terminów, np. „energia szerokości pasma wzbronionego” zamiast „energia pasma wzbronionego” (str. 14), „dziury elektronowe” zamiast „dziury” (str. 15), „cząsteczki tlenu pochodzące z wody” zamiast „cząsteczki tlenu rozpuszczonego w wodzie” (str. 45), „woda utleniona” zamiast „nadtlenek wodoru” (str. 57), „energia promieniowania wynosząca 8 cm⁻¹” zamiast „rozdzielczość spektralna wynosząca 8 cm⁻¹” (str. 62), „pod niskim kątem (0,05°)” – parametr ten związany jest z krokiem pomiaru, a nie zastosowanym promieniowaniem (str. 62), „absorbancja była zgodna z prawem Lamberta-Beera” – odniesienie powinno dotyczyć nie absorbancji, ale zależności absorbancji od stężenia (str. 71), „widmo absorbancji” zamiast „widmo absorpcyjne” lub „widmo UV-vis” (str. 71), „Schotkiego” zamiast „Schottky’ego” (str. 95), „nanocząsteczek Ag i Au” zamiast „nanocząstek Ag i Au” (str. 97), „nanometalami” zamiast „nanocząstkami metali” (str. 107), „w szczelinie pasma” zamiast „w paśmie wzbronionym” (str. 115), czy skrót [a.u.] (od „arbitrary unit”) zamiast [j.u.] (od „jednostka umowna”). Znaleźć można również błędy na rysunkach – np. rys. 13 i 20 zawierają niepoprawną jednostkę absorbancji (%), a zdjęcia c i d na rys. 50 (str. 77) sugerują, że nanocząstki widoczne na powierzchni kryształów fotonicznych to Pt, nie Ag, natomiast zdjęcia e i f – że jest to Ag, nie Pt. Niektórym pozycjom literaturowym cytowanym w pracy przypisano błędną numerację, niezgodną z podaną w bibliografii (np. cytowana na str. 121 poz. lit. 49). Ponadto brak jest konsekwencji w numeracji równań – część nie ma przypisanych numerów, inne (np. str. 14 i 16) mają jednakową numerację.

Chciałabym, żeby podczas obrony Doktorantka odniosła się do następujących pytań i komentarzy, które nasunęły mi się podczas lektury rozprawy:

1. Na str. 64 znajduje się informacja, że w ostatnim etapie wytwarzania matryc polistyrenowych płytkę ustawiano pod kątem 30°. Dlaczego wybrano takie nachylenie płytki? Czy badano również inne ułożenie?
2. Na str. 65 podano, że ostatnim etapem syntezy kryształów fotonicznych była kalcynacja w temperaturze 500°C przez 2 h. Na jakiej podstawie wybrano takie

- parametry? Czy badano wpływ temperatury i czasu kalcynacji na aktywność fotokatalityczną wytwarzanych kryształów fotonicznych?
3. Na rys. 49 (str. 75) przedstawiono zdjęcia SEM kryształów fotonicznych oznaczonych jako PC300, z naniesionymi nanocząstkami Ag i Pt. Omawiając te zdjęcia Doktorantka wskazuje na odmienną strukturę warstw zbudowanych z nanocząstek różnych metali. Jaki wpływ na równomierność pokrycia kryształów fotonicznych nanocząstkami Ag i Pt, jak również strukturami bimetalicznymi Ag-Pt, a także na grubość warstw metalicznych miał czas naświetlania podczas fotodepozycji? W przypadku Ag czas ten wynosił 5 min, w przypadku Pt – 60 min, a w przypadku nanoszenia nanocząstek bimetalicznych, odpowiednio 5 i 30 min. Z czego wynikały tak różne czasy prowadzenia fotodepozycji?
 4. Na str. 79 podano, że dobór odpowiednich parametrów wytwarzania kryształów fotonicznych umożliwił uzyskanie powłok o grubości ok. 2 μm . Czym jest uzasadniony wybór takiej grubości?
 5. Na widmach XPS (str. 90 – 93) stwierdzono obecność sygnału pochodzącego od węgla. Powiązano go z obecnością węglowodorów zaadsorbowanych z powietrza lub pozostałościami matrycy polistyrenowej. Czy analogiczny sygnał od węgla stwierdzono również w przypadku powłoki referencyjnej TiO_2 , otrzymanej bez udziału mikrosfer polistyrenowych?
 6. Analiza struktury krystalograficznej została przeprowadzona bardzo pobieżnie. Nie podano, czy dyfraktogramy wszystkich otrzymanych materiałów były identyczne. Brak jest również wyjaśnienia, z czego wynika obecność metalicznego Ti na dyfraktogramie PC300 (rys. 65, str. 94).
 7. W pracy brak jest odniesienia do fotolizy i adsorpcji modelowych związków organicznych. W efekcie interpretacja wyników jest utrudniona. Czy badane były właściwości adsorpcyjne otrzymanych materiałów? Jaka była ich pojemność sorpcyjna w odniesieniu do rodaminy B i kwasu benzoowego? Czy podczas badań właściwości fotokatalitycznych, przed włączeniem źródła promieniowania, prowadzona była adsorpcja w ciemności? Czy wybrane modelowe substancje organiczne ulegały fotolizie w obecności zastosowanego promieniowania?
 8. Na str. 115 znalazło się sformułowanie: „*W niniejszej pracy eksperyment prowadzony był tak, aby otrzymać nanostruktury srebra oraz platyny w takiej ilości, aby działały one jako pułapki, a nie centra rekombinacji par elektron – dziura*”. W pracy brak jest informacji nt. badań wpływu ilości Ag i Pt na właściwości otrzymanych materiałów. Wobec powyższego, co Doktorantka miała na myśli pisząc o otrzymywaniu struktur „*w takiej ilości, aby działały jako pułapki*”?
 9. Na str. 115, w rozdziale poświęconym fotokatalitycznemu rozkładowi rodaminy B pod wpływem promieniowania UV, Doktorantka tłumaczy mechanizm fotokatalizy w obecności TiO_2 modyfikowanego nanocząstkami metalicznymi w kontekście migracji elektronów z TiO_2 do nanocząstki metalu. Natomiast na str. 116 znajduje się sprzeczne wyjaśnienie: „*Szybszy rozkład RhB w obecności struktur bimetalicznych przypisuje się dwóm zjawiskom: ulepszonemu przestrzennemu rozdzielaniu ładunku w półprzewodniku TiO_2 oraz przenoszeniu nośnika ładunku z metalicznych NSs do pasma przewodnictwa TiO_2* ”. Czy Doktorantka mogłaby doprecyzować, który z ww. mechanizmów ma jej zdaniem miejsce w przypadku rozkładu rodaminy B w obecności TiO_2 i promieniowania UV?
 10. Doktorantka dyskutuje mechanizm degradacji rodaminy B i kwasu benzoowego w oparciu o dane literaturowe (rys. 82 i 88). Czy badane były produkty rozkładu obu związków powstające w obecności promieniowania ultrafioletowego i widzialnego? Czy zachodziła mineralizacja w przypadku promieniowania widzialnego?

Powyższe uwagi mają głównie charakter dyskusyjny i w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości poznawczej i naukowej rozprawy. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż Doktorantka bardzo dobrze opanowała metodykę badawczą, co było szczególnie trudnym zadaniem ze względu na zastosowanie szeregu nowoczesnych technik pomiarowych. Doktorantka wykazała się ponadto wysokimi umiejętnościami w zakresie interpretacji wyników oraz formułowania wniosków. Założony cel pracy został osiągnięty, a oceniana dysertacja stanowi ważny wkład w rozwój badań kryształów fonicznych i ich zastosowania w fotokatalizie.

Za szczególne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- opracowanie metody wytwarzania matryc z mikrosfer polistyrenowych do otrzymywania kryształów fonicznych;
- opracowanie metody wytwarzania kryształów fonicznych TiO_2 o zdefiniowanych rozmiarach porów i grubości;
- opracowanie metody wytwarzania kryształów fonicznych modyfikowanych mono- i bimetalicznymi nanocząstkami Ag i Pt;
- wykazanie wpływu struktury i modyfikacji kryształów fonicznych nanocząstkami metali na ich właściwości spektroskopowe;
- wyjaśnienie aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów w zakresie promieniowania ultrafioletowego i widzialnego w odniesieniu do ich struktury, modyfikacji nanocząstkami metali oraz występowania efektu *slow photon*.

Rozprawa doktorska mgr Joanny Ginter spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie mgr Joanny Ginter do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Joanny Ginter. Podstawą mojego wniosku jest przede wszystkim wysoki poziom naukowy rozprawy, jak również bardzo dobry dorobek naukowy Doktorantki, obejmujący 5 artykułów w czasopismach z bazy JCR (w 3 publikacjach mgr Joanna Ginter jest pierwszą autorką) i liczne doniesienia konferencyjne, a także kierowanie projektem badawczym PRELUDIUM (związanym z tematem rozprawy), odbyty staż naukowy oraz zdobyte nagrody za najlepszą prezentację ustną i poster.

Ay Ginter