

**Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr Joanny Ginter
„Kryształy fotoniczne TiO₂ modyfikowane nanostrukturami mono-
i bimetalicznymi jako nowoczesne materiały funkcjonalne o
wysokiej aktywności fotokatalitycznej”**

Od wielu lat trwają poszukiwania materiałów fotokatalitycznych działających w świetle widzialnym. Materiały takie, o ile były by nietoksyczne, tanie i stabilne, umożliwiłyby realizację wielu procesów z udziałem światła słonecznego. Oczyszczanie wody, ścieków i powietrza, dezynfekcja i czyszczenie powierzchni czy też produkcja paliw są przykładami najważniejszych procesów, w których takie fotokatalizatory mogłyby znaleźć powszechne zastosowanie. Materiałem spełniającym wiele kryteriów kwalifikujących do zastosowania w wymienionych procesach jest dwutlenek tytanu. Niestety nie spełnia on najważniejszego kryterium – jego zbyt szerokie pasmo wzbronione umożliwia wykorzystanie światła słonecznego tylko w minimalnych stopniu.

W tą jakże istotną tematykę wpisuje się rozprawa doktorska pani Joanny Ginter. Jej głównym celem jest wykorzystanie struktur

fotonicznych TiO_2 jako efektywnych fotokatalizatorów do usuwania modelowych zanieczyszczeń z wody, a ponadto zwiększenie wydajności badanych katalizatorów poprzez ich domieszkowanie nanostrukturami metalicznymi.

Rozprawa doktorska ma klasyczny układ. Po spisie treści, spisie stosowanych skrótów i streszczeniach zasadniczą część pracy otwiera dość obszerna część literaturowa. Poświęcona jest one trzem głównym zagadnieniom: procesowi fotokatalizy na przykładzie TiO_2 , klasyfikacji, właściwościom oraz wytwarzaniu kryształów fotonicznych, a także zastosowaniu kryształów fotonicznych w optymalizacji procesów fotokatalitycznych.

Po części literaturowej opisany jest zwięźle cel pracy oraz jej tezy, a także został przedstawiony plan badań. Kolejny rozdział opisuje wszystkie stosowane w badaniach materiały i odczynniki, użytą aparaturę oraz procedury pomiarowe. Opis w większości jest przejrzysty i szczegółowy, umożliwiając powtórzenie opisywanych badań.

Główną część pracy stanowi rozdział poświęcony wynikom badań, po nim następują krótkie podsumowanie i wnioski końcowe. Wyniki badań są opisane w jasny i klarowny sposób, bogato ilustrowane surowymi wynikami pomiarów oraz w większości przypadków poprawnie interpretowane.

Pracę zamyka zwięźle podsumowanie zbierające najważniejsze wyniki oraz bibliografia licząca 75 pozycji. Ponadto w części końcowej zamieszczono zestawienie publikacji i prezentacji konferencyjnych Doktorantki oraz parametry bibliometryczne.

Praca zawiera szereg, najczęściej drobnych, uchybień merytorycznych lub zbyt dużych uproszczeń i skrótów myślowych. Najważniejsze z nich wymieniono poniżej:

str. 11: Półprzewodniki posiadają charakterystyczną strukturę *elektronową*, a nie *elektroniczną*. Ponadto zamieszczony opis procesu oczyszczania wody w użyciu fotokatalizatora jest zbyt strywializowany. Ponadto podana w tym samym fragmencie tekstu definicja terminu

„fotokataliza” jest bardzo nieścisła. Według ‘Kompendium Terminologii Chemicznej’ (Z. Stasicka, O. Achmatowicz 2005) fotokataliza to „reakcja katalityczna, której towarzyszy absorpcja światła przez katalizator lub przez substrat”.

str. 13: Uzasadnienie większej aktywności fotokatalitycznej anatazu w porównaniu z innymi odmianami polimorficznymi jest bardzo niejasne. Proszę o precyzyjne odniesie się do danych literaturowych porównujących aktywność anatazu, rutyłu oraz ich mieszanin.

str. 15: Kryteria energetyczne procesów fotokatalitycznych na powierzchni TiO_2 są błędnie opisane. Nie można porównywać energii z potencjałem – są to inne wielkości fizyczne i wyrażane przy pomocy innych jednostek.

str. 61: W opisie badań spektrofotometrycznych brakuje szczegółowego opisu, w jaki sposób mierzono widma absorpcyjne i odbiciowe warstw kryształów fotonicznych.

str. 67-68: W opisie testów fotokatalitycznych brak informacji o charakterystyce spektralnej i gęstości mocy światła stosowanego do badań. Jaka była stabilność czasowa źródła.

str. 67: Czy zaobserwowano pojawienie się fazy AgCl w przypadku osadzania Pt na Ag z roztworów chlorkowych. Gdyby biegł tam proces cementacji, to produktem ubocznym powinien być trudno rozpuszczalny chlorek srebra.

str. 68: Proszę o uzasadnienie wyboru rodaminy jako testowego zanieczyszczenia. Wzbudzenie rodaminy w obecności fotokatalizatora też będzie prowadziło do jej degradacji. Kinetyka tej reakcji też będzie zależała od morfologii powierzchni, więc odseparowanie efektów fotonicznych od innych procesów może być bardzo trudne. Jak

właściwości powinien mieć idealny układ modelowy. Czy zna Pani przykłady takich związków?

str. 70, 72: Czy rodamina i kwas benzoesowy ulegają adsorpcji na TiO_2 i czy zostało to uwzględnione w ślepych próbach?

str. 92: W dwóch następujących po sobie zdaniach stwierdzono że w próbkach był obecny chlor i go nie było. Proszę o sprecyzowanie problemu obecności chloru, także w kontekście komentarza do strony 67.

str. 94: Dyfraktogramy zostały nazwane „widmami rengenowskimi”. Proszę o porównanie dyfraktometrii i spektroskopii rentgenowskiej. Jakie informacje daje jedna, a jakie druga technika?

str. 98-99: Proszę o dyskusję na temat technik wyznaczania szerokości pasma wzbronionego półprzewodników.

str. 108 i dalsze: Ile widm i ile punktów pomiarowych w funkcji czasu rejestrowano w typowym eksperymencie fotokatalitycznym? Widma (np. na str. 108) sugerują tylko kilka pomiarów a krzywe kinetyczne (np. na stronie 112) nie mają zaznaczonych punktów pomiarowych. Szczegółowe przedstawienie tych danych, zwłaszcza dla układów wolno reagujących (albo z małą wydajnością kwantową) jest szczególnie ważne. W przypadku TiO_2 (str. 127) wydaje się, że poza pierwszym widmem pozostałe są identyczne, ale krzywa kinetyczna (str. 130) temu przeczy. Utrudnia to poprawną analizę wyników.

str. 115-116: Powstawanie anionorodników ponadtlenkowych na wzbudzonym TiO_2 jest dobrze znanym procesem. Na diagramie energetycznym (str. 116) trzeba by rozważyć różne reakcje redoks z udziałem tlenu rozpuszczonego w wodzie.

str. 125-126: Widma przedstawione na rysunkach posiadają znacząco różne absorbancje, choć według danych z części doświadczalnej niniejszej rozprawy pomiary prowadzone były przy stałym stężeniu. Jaka jest przyczyna tych rozbieżności? Czy przy analizie wyników brano pod uwagę adsorpcję substratów na powierzchni katalizatora?

Powyższe uwagi krytyczne nie wpływają na zdecydowanie pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy lecz wskazują na konieczność nieco głębszej (lub staranniejszej) analizy wyników oraz nieco dokładniejszej lektury dostępnej literatury. Doktorantka podjęła się ambitnego tematu, zgromadziła obszerny zbiór danych doświadczalnych i wyciągnęła bardzo istotne wnioski. O jakości prac pani Joanny Ginter jednoznacznie świadczą jej osiągnięcia publikacyjne: w czasie trwania studiów doktoranckich opublikowała (wg informacji zawartych w rozprawie) 5 publikacji w czasopismach, które były łącznie cytowane 20 razy dając indeks Hirscha równy 3. Jak na młodego pracownika naukowego, na samym początku kariery, jest to bardzo przyzwoity wynik.

Uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne 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. Wobec powyższego wnoszę o dopuszczenie pani mgr. Joanny Ginter do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

