

---

Szczecin, 31.10.2019

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Kai Spilarewicz-Stanek pt. „*Ocena wpływu tlenku grafenu oraz nanostruktur srebra na aktywność fotokatalityczną powłok ditlenku tytanu*”. Praca została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem dr hab. Ireneusza Piwońskiego, prof. UŁ. Tematyka pracy dotyczy problemów otrzymywania, charakterystyki oraz zastosowania powłok ditlenku tytanu modyfikowanych nanocząstkami srebra oraz płatkami tlenku grafenu w reakcji fotokatalitycznego rozkładu rodaminu B w świetle UV oraz Vis. Podstawą opracowania recenzji jest uchwała Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego z dnia 11 września 2019 r.

Procesy fotokatalityczne są od wielu lat badane w kierunku ich wykorzystania do usuwania organicznych zanieczyszczeń z powietrza i wody oraz otrzymywania czystego nośnika energii, jakim jest wodór. Jednak mimo licznych badań, wiele zagadnień związanych z tą tematyką nie zostało jeszcze rozwiązanych. Np. aktywność wielu materiałów fotokatalitycznych jest nieznaczną ze względu na szybką rekombinację fotogenerowanych elektronów i dziur. Stąd też, działania mające na celu ograniczenie niekorzystnego procesu rekombinacji są bardzo istotne dla fotokatalizy. Wykorzystanie materiałów nanokompozytowych zamiast pojedynczych półprzewodników jest jedną z możliwości sprzyjających efektywnemu rozdzieleniu generowanych nośników ładunku. W nanokompozytach elektrony i dziury mogą przemieszczać się od jednego składnika nanokompozytu (półprzewodnik) do drugiego (inny półprzewodnik, metal, tlenki metali, siarczki metali, materiały węglowe itp.), dzięki czemu ich rozdział jest efektywniejszy i wzrasta prawdopodobieństwo zajścia reakcji charakterystycznych dla procesów fotokatalitycznych. Innym ważnym aspektem limitującym możliwość praktycznego zastosowania fotokatalizy jest powszechne stosowanie materiałów fotokatalitycznych w postaci proszków, które pomimo wielu zalet wymagają separacji z układu reakcyjnego, co zwiększa koszty prowadzenia tych reakcji. Dlatego też, wybór fotokatalizatorów w postaci powłok ditlenku tytanu modyfikowanych srebrem i tlenkiem grafenu jest dobrze uzasadniony i bardzo aktualny.

Praca doktorska Pani Kai Spilarewicz-Stanek napisana jest w układzie tradycyjnym, liczy 155 stron, zawiera 101 rysunków, 4 tabele oraz 115 pozycji literaturowych. Większość cytowanej literatury to angielskojęzyczne publikacje naukowe z ostatnich lat. Rozprawa składa się z dwóch głównych części: *Wstępu teoretycznego i Części doświadczalnej*. *Wstęp teoretyczny* jest w rzeczywistości obszerną *Częścią literaturową* zawierającą przegląd literatury dotyczący realizowanej tematyki. *Część doświadczalna* natomiast zawiera opis syntez i zastosowanych metod badawczych oraz omówienie uzyskanych wyników eksperymentów. *Wstęp teoretyczny* poprzedza *Wykaz skrótów* oraz *Streszczenie* w języku polskim i angielskim. Ponadto, na końcu pracy znajduje się *Spis rysunków* oraz *Bibliografia*. Zagadnienia poruszane w pracy znajdują odzwierciedlenie w czterech publikacjach naukowych, które ukazały się w recenzowanych czasopismach z listy JCR (*Applied Surface Science, Microporous and Mesoporous Materials, RSC Advances, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*) o sumarycznym współczynniku oddziaływania IF wynoszącym 15,65 (liczba cytowani – 31). Doktorantka prezentowała również wyniki badań na wielu polskich oraz międzynarodowych konferencjach naukowych. Była również kierownikiem 2 projektów oraz wykonawcą w 1 projekcie naukowo-badawczym.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska jest napisana starannie oraz poprawnym językiem. Analizując jej treść znalazłam nieliczne błędy stylistyczne i edytorskie. Poniżej przedstawiam niektóre z nich (błędy te nie muszą być dyskutowane podczas obrony pracy doktorskiej):

- odwołując się w treści pracy do rysunków, Doktorantka używa dwóch sformułowań: „na rysunku” oraz „na rys.”. Uważam, że rysunki powinny być przywoływane w całej pracy według tej samej zasady.
- brak przywołania w treści pracy rysunków nr 13 i 43 oraz tabeli 2.
- str. 42 – zamiast „Szczegóły zostały zebrane w poniższej tabeli”- powinno być „Szczegóły zostały zebrane w tabeli 1”.
- str. 51 – zamiast „Praca Wen’a i współautorów [71] była to jedną z pierwszych prac...” powinno być „Praca Wen’a i współautorów [71] była jedną z pierwszych prac
- str. 80 – zamiast „Na rysunku przedstawiono wykres wybranych widm absorbancji (...) czasu naświetlania – rys. 45” – powinno być „Na rysunku 45 przedstawiono wykres wybranych widm absorbancji (...) czasu naświetlania”.

- str. 86 – zamiast „*Podsumowując, mechanikę procesu fotokatalizy modelują dwa procesy.....*” powinno być „*Podsumowując, mechanizm procesu fotokatalizy modelują dwa procesy...*”
- str. 9 – zamiast „*pozawala*” powinno być „*pozwala*”, str. 29 – zamiast „*pojedyncze płatki*” powinno być „*pojedyncze płatki*”, str. 36 – zamiast „*przeprowadzili badana*” powinno być „*przeprowadzili badania*”, str. 46 – zamiast „*rozkładając fotokatalityczne oranż*” powinno być „*rozkładając fotokatalitycznie oranż*”, str. 63 – zamiast „*fotokatalitycznych*” powinno być „*fotokatalitycznych*”, str. 116 – zamiast „*Na rys. przedstawiono...*” powinno być „*Na rys. 84 przedstawiono...*”
- str. 72 – „*Celem upewnienia się, że proces rozkładu związku barwnego zakończył się, dokonano dodatkowych dwóch pomiarów po 140 minutach naświetlania (szara krzywa) oraz 160 minutach (fioletowa krzywa)*” – niestety jest to bardzo słabo widoczne na rysunku. Ta sama uwaga dotyczy rysunku 48.
- Doktorantka zamieszcza w pracy *Spis rysunków*, pomija natomiast *Spis Tabel*.

Ponadto chciałabym zwrócić się do Doktorantki o ustosunkowanie się do poniżej przedstawionych pytań i wątpliwości:

- str. 63 – „*W efekcie uzyskano promieniowanie w przedziale od 260 nm do 400 nm odpowiadające UV oraz od 680 nm wzwyż odpowiadające podczerwieni*” – zdanie to sugeruje, że podczerwień zaczyna się już od 680 nm. Dlaczego nie zastosowano w tym przypadku filtra (tak jak dla promieniowania Vis) odcinającego promieniowanie podczerwone? Proszę o wyjaśnienie wpływu temperatury (czy obserwowano wzrost temperatury roztworu reakcyjnego podczas naświetlania lampą UV?) na przebieg reakcji fotokatalitycznych.
- str. 68 – preparatyka powłok ditlenku tytanu – dlaczego zastosowano potrójną warstwę żeluzi na podłożu krzemowym? Czy przy doborze temperatury kalcynacji (500 °C) przeprowadzono badania wstępne? Czy technika ta jest powtarzalna, tzn. czy otrzymywane powłoki charakteryzują się takimi samymi parametrami?
- str. 89, rys. 53 – „*Można zauważyć, że piki pochodzące od srebra mają większą intensywność od pików odpowiadających TiO<sub>2</sub>, co można tłumaczyć ekranowaniem sygnału pochodzącego od powłoki przez nanostrukturę srebra*” - proszę o wyjaśnienie efektu ekranowania w technice dyfrakcji rentgenowskiej.

- str. 100 – „*Dodatek GO nie spowodował zmiany wartości energii przerwy wzbronionej  $TiO_2$  podobnie jak modyfikacja powierzchni za pomocą AgNS*” – Doktorantka wysnuła ten wniosek na podstawie analizy jednej próbki, otrzymanej z zastosowaniem układu dyspersyjnego GO o najniższym stężeniu wynoszącym 0,01 mg/ml. Dlaczego wybrano tą próbkę? Czy wykonano widma DRS dla pozostałych materiałów? Czy wzrost zawartości GO w próbkach również nie wpływa na wartość przerwy energetycznej, oraz przebieg widm absorpcyjnych?
- str. 104 – „*Na podstawie tego wykresu można stwierdzić, że każda przeprowadzona modyfikacja powierzchni  $TiO_2$  za pomocą GO przyspiesza rozkład rodaminy B w świetle UV*” - opis ten nie pokrywa się z przywołanym tutaj rysunkiem 69. Z przedstawionego rysunku wyraźnie widać, że jedynie dwa materiały ( $TiO_2$ -GO<sub>35%</sub>,  $TiO_2$ -GO<sub>51%</sub>) wykazują wyższą aktywność w porównaniu do  $TiO_2$ .
- str. 108 – „*W związku z tym aktywność fotokatalityczna modyfikowanej powłoki pochodzić będzie w połowie od powierzchni niezmodyfikowanej i w połowie od powierzchni pokrytej GO*” – wydaje mi się, że stwierdzenie to jest zbyt dużym uogólnieniem. Proszę o wyjaśnienie postawionej tezy.
- str. 114, Tabela 3 – w ostatniej kolumnie przedstawione zostały wielkości dotyczące maksymalnego i średniego rozmiaru oraz liczebności AgNS dla katalizatora o nazwie  $TiO_2$ -AgNS. Przypis do tabeli sugeruje, że dane te dotyczą dwóch materiałów  $TiO_2$ -AgNS oraz  $TiO_2$ -AgNS-GO. Czy to oznacza, że obie te próbki charakteryzowały się dokładnie tymi samymi parametrami wielkości AgNS? Proszę o wyjaśnienie jakich katalizatorów dotyczą dane znajdujące się w tej kolumnie?
- str. 136 – Podsumowanie – zamiast skróconego opisu przeprowadzonych przez Doktorantkę badań należało w punktach podać najważniejsze wnioski wynikające z analizy otrzymanych wyników eksperymentów.

Pomimo powyższych uwag, uważam, że praca doktorska Pani mgr Kai Spilarewicz-Stanek jest rozprawą o dużej wartości naukowej. Doktorantka wykazała się umiejętnościami planowania badań eksperymentalnych, prowadzenia eksperymentów oraz co niejednokrotnie trudniejsze analizowania uzyskanych wyników oraz wyciągania prawidłowych wniosków. Realizując bardzo szeroki zakres prac badawczych osiągnęła założony cel badań. Chciałabym również podkreślić, że krytyczne uwagi, poczynione z obowiązku recenzenta, nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej.

Podsumowując, stwierdzam, że praca doktorska Pani Kai Spilarewicz-Stanek pt. „Ocena wpływu tlenku grafenu oraz nanostruktur srebra na aktywność fotokatalityczną powłok ditlenku tytanu” spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytułach oraz o stopniach naukowych i tytułach w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw z dnia 21 czerwca 2016 r., poz. 882) w związku z czym wnioskuję o dopuszczenie kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Beata Zielińska*