



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Dr hab. inż. Juan Carlos Colmenares Quintero
Profesor Nadzwyczajny IChF-PAN
Kierownik zespołu
"Kataliza dla zrównoważonego przetwarzania
energii i ochrony środowiska, CatSEE"

Kasprzaka 44/52, PL-01 224 Warszawa
Tel.: +48 22 343 3215
Fax: +48 22 343 3448
e-mail: jcarloscolmenares@ichf.edu.pl
<http://foto-kataliza.org/>

29 czerwca 2017

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Diak pt.:

„Funkcjonalne materiały półprzewodnikowe: charakterystyka i zastosowanie,„

Przestawiona do recenzji praca doktorska wpisuje się w nurt szeroko prowadzonych badań nad chemiczną modyfikacją ditlenku tytanu w celu otrzymania nowych materiałów hybrydowych do potencjalnego zastosowania w fotokatalizie dla ochrony środowiska. W tym kontekście, niniejsza praca skupia się na otrzymywaniu trzech serii fotokatalizatorów: (1) nanopłytek o strukturze dekaedrów TiO_2 modyfikowanych nanocząstkami metali szlachetnych (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru) otrzymanych metodą fotodepozycji, (2) TiO_2 o strukturze dekaedrycznej modyfikowanego nanocząstkami bimetalicznymi (Ag/Pt, Ag/Au, Au/Pd, Au/Pt) osadzonymi metodą radiolizy oraz fotodepozycji, (3) dekaedrycznych cząstek TiO_2 modyfikowanych Rh i Ru otrzymanych metodą fotodepozycji oraz TiO_2 domieszkowanego Rh w trakcie syntezy hydrotermalnej.

W tej pracy, zakres prowadzonych badań obejmował kompleksową charakterystykę otrzymanych fotokatalizatorów wykorzystując standardowe techniki instrumentalne (wśród nich, np.: spektroskopia fotoelektronów XPS, dyfrakcja rentgenowska XRD, transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM). Dodatkowo, fotokatalizatory testowano w reakcji degradacji fenolu w fazie wodnej w obecności promieniowania z zakresu UV i widzialnego ($\lambda > 420$ nm), oraz szczegółowe wyjaśnienie mechanizmu degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu UV oraz Vis dzięki analizie półproduktów degradacji fenolu znakowanego węglem ^{13}C techniką GC-MS, oraz poprzez pośrednie wyznaczenie efektywności generowania rodników hydroksylowych w reakcji hydroksylowania techniką fotoluminescencyjną.

Wymienione zagadnienia ujęte zostały w formie siedmiu (7) rozdziałów. Praca przedstawiona jest w układzie standardowym: wstęp (wprowadzenie i przegląd literaturowy), cel i zakres pracy, część doświadczalna, omówienie i dyskusja wyników badań, wnioski i podsumowanie oraz bibliografia.

Cześć redakcyjna pracy (jej układ, język techniczny, jakość rysunków i tabel, itp.) składającej się z 151 stron (w tym 251 odnośników literaturowych, 10 tabeli, 64 rysunki) jest bez zarzutu. Układ rozprawy doktorskiej jest przejrzysty i logiczny, jednak mgr inż. Magdalena Diak nie ustrzegła się nielicznych literówek, np.:

str. 43: „Oczywistym wydaje się fakt, że sposób dystrybucji nanocząstek ko-katalizatora na powierzchni półprzewodnika jest bardzo istotnym czynnikiem *wpływających* na aktywność fotokatalityczną [94].”

str. 51: „Sygnał dla F 1 s pojawił się przy 684,3 eV, co jest typową wartością dla *indywidua* powierzchniowego Ti-F.”

różne strony: Proponowałbym lepiej użyć słowo „foto-osadzanie” zamiast „fotodepozycja”.

Mgr inż. Magdalena Diak przedstawiła w swojej pracy bardzo logicznie przygotowane, pouczające i bezpośrednio związane z zagadnieniami rozprawy doktorskiej pełny przegląd literaturowy który mógłby być bardziej zwięzły.

Autorka dobrze określiła swoje hipotezy badawcze i na podstawie przeprowadzonego rzetelnego przeglądu literaturowego sformułowała bez zarzutów cele, zakres, założenia i tezy pracy.

Warto podkreślić, na tyle na ile mi wiadomo z danych literaturowych, że globalnie istnieje bardzo mała ilość doniesień dotyczących modyfikacji dekaedrycznego TiO₂, więc praca pani mgr inż. Diak jest bardzo istotny wkład w tej tematyce, co udowodniła przedstawiając szeroką gamę ciekawych wyników.

Cześć doświadczalna, wyniki badań i dyskusje przedstawionej pracy są poprawne i uważam, że wszystkie wyniki charakteryzacji preparowanych fotokatalizatorów zostały zaprezentowane i opisane w bardzo przejrzysty sposób. Ponadto autorka wyselekcjonowała w przekonujący sposób materiały do swoich badań i wybrała prawidłową fotokatalityczną reakcję testową (degradacja fenolu w wodzie). W tych częściach rozprawy doktorskiej jedynie mogę mieć pewne uwagi, komentarze i/lub pytania które na pewno pomogłyby nam w lepszym zrozumieniu interpretacji wyników autorki, mianowicie:

- 1) **Strona 59**, w części „5.2.2 Preparatyka dekaedrycznego TiO₂”: Dlaczego TiO₂ wykorzystywany jako matryca do osadzania nanocząstek bimetalicznych w metodzie radiolizy nie był poddawany kalcynacji (400°C przez 4 h)?, ten fakt ułatwiłoby porównywanie wyników podczas dyskusji.
- 2) **Strona 62**, w części „5.10.1 Pomiar aktywności fotokatalitycznej w fazie wodnej pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis” i „5.10.2 Pomiar aktywności fotokatalitycznej w fazie wodnej pod wpływem promieniowania z zakresu Vis”, Dlaczego w 5.10.1 zastosowano „bez napowietrzenia, i dawka katalizatora równa 7,5 mg na 15 mL”, a w „5.10.2” stosowano „dawka fotokatalizatora 5 g/dm³ i napowietrzano (V = 5 dm³/h) przez 30 min w ciemności?. W mojej opinii, warto zbadać zmianę tylko jednego parametru, np. zakres długości fali światła.
- 3) Dlaczego początkowe stężenie fenolu w badaniu identyfikacji produktów pośrednich wynosiło 100 mg/L, kiedy w standardowych testach fotokatalitycznych użyto 20 mg/L? Czy taka pięciokrotna różnica w początkowym stężeniu fenolu nie by wpłynęła na kinetykę reakcji, a co za tym idzie na mechanizm reakcji?.
- 4) W przypadku próbek syntetyzowanych przez sekwencyjną redukcję dwóch metali nie jest tak łatwo się zorientować jaka to była sekwencja nanoszenia metali na powierzchnię TiO₂.
- 5) W doświadczeniu przy badaniu mechanizmu degradacji fenolu (znakowanego węglem ¹³C przy C-1) autorka wykorzystwała lampę z 8-krotnie większą mocą niż w pozostałych standardowych testach fotokatalitycznych. Czy jesteśmy w stanie twierdzić ze zastosowanie źródła promieniowania o większej mocy niż w pozostałych standardowych testach fotokatalitycznych nie spowoduje pewnych zmian w mechanizmie badanej reakcji?.
- 6) Ru i Rh były nanoszone na powierzchnię TiO₂ przez foto-osadzania. Czy autorka próbowała nanosić te same metale na powierzchnię TiO₂ metodą radiolizy?.

Wyróżniającym atutem pracy jest ogromna, dobrze zaprojektowana i systematyczna praca Pani mgr inż. Diak przy syntezie wszystkich fotokatalizatorów, ich pełnej charakteryzacji i systematycznie zbadanie mechanizmu fotokatalitycznej degradacji fenolu w roztworze wodnym, co może mieć ogromny wpływ na zaprojektowanie nowych technologii do oczyszczania wody. Warto podkreślić, że w literaturze naukowej bardzo mało zbadany jest mechanizm degradacji fenolu w obecności bimetalicznych układów na TiO_2 , i tu mamy rozprawę doktorską wprowadzającą nas do zgłębienia tego istotnego działu badań w fotokatalizie heterogenicznej dla ochrony środowiska. Pani mgr inż. Magdalena Diak udowodniła nam, w przypadku dekaedrycznego TiO_2 modyfikowanego nanocząstkami bimetalicznymi, że nie zawsze występuje zjawisko powierzchniowego rezonansu plazmonowego (jak w autorki przypadku), i że do tego celu muszą być spełnione serie warunków strukturalno-morfologicznych metali na powierzchni półprzewodnika.

Końcowa ocena merytoryczna pracy


Pani mgr inż. Magdalena Diak w pracy przedstawia wyniki swych badań w dość rozszerzonej formie.

Pomimo przedstawionych uwag i wątpliwości bardzo pozytywnie oceniam rozprawę doktorską Pani mgr inż. Magdaleny Diak. Praca jest ciekawa, porusza ważne zagadnienia istotne dla zrozumienia procesów dotyczących syntezy nowych materiałów zawierających mono- i bimetale na powierzchni dekaedrycznego TiO_2 , co może mieć istotny wpływ na zaprojektowanie lepszych układów fotokatalitycznych aktywnych pod światłem widzialnym dla potencjalnego zastosowania w ochronie środowiska. Za najważniejsze wkłady można uznać badania w zakresie możliwości dosyć prostej syntezy fotoaktywnych materiałów opartych na dekaedrycznym TiO_2 modyfikowanym jednym lub dwoma metalami. Dodatkowym atutem jest to, że w części doświadczalnej pracy przedstawiono bardzo ciekawe i przydatne wyniki szczegółowego badania mechanizmu degradacji fenolu w wodzie, co może się odbić pozytywnie w przyszłości na zaprojektowanie technologii oczyszczania wody w przypadku tak opornie do mineralizacji związków fenolowych.

Można powiedzieć, że mgr inż. Magdalena Diak biegle posługuje się stosowanymi metodami i technikami w pracy, stosując je do bliższego poznania natury badanych materiałów i mechanizmów reakcji.

Wyniki badań publikowane zostały w trzech bardzo dobrych czasopismach naukowych. Jednak dorobek naukowy autorki jest dużo większy i obejmuje łącznie siedem publikacji (sumaryczny IF = 40,174) w czasopismach z listy filadelfijskiej, jeden artykuł w recenzji, jeden rozdział w monografii, i piętnaście prezentacji na konferencjach. Pani mgr inż. Diak kilkakrotnie uczestniczyła w projektach badawczych jako wykonawca i uzyskała stypendium dla najlepszych doktorantów za osiągnięcia naukowe w latach 2015/2016.

Uważam, że praca spełnia wymogi dysertacji doktorskiej stawiane takim rozprawom i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Diak do publicznej obrony.



Z poważaniem,

