

Warszawa, 13-09-2019

dr hab. inż. Marcin Pisarek, prof. IChF PAN

Laboratorium Analizy Powierzchni

Instytut Chemii Fizycznej PAN

ul. Kasprzaka 44/52

01-224 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej: mgr Joanna Kapusta-Kołodziej

Praca doktorska Pani mgr Joanny Kapusty-Kołodziej pt. „Badanie procesu syntezy nanoporowatego tlenku tytanu (TiO_2) na drodze elektrochemicznego utleniania w aspekcie jego wykorzystania jako potencjalnego materiału o aktywności fototelektrochemicznej” wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Grzegorza Sulki jest pracą eksperymentalną z zakresu elektrochemii, która dotyczy wytwarzania i charakterystyki anodowego tlenku tytanu. Celem tych badań było wytworzenie nanoporowatych nanostruktur o optymalnych parametrach morfologicznych i strukturalnych na powierzchni Ti lub siatki Ti do zastosowań fotokatalitycznych.

Praca doktorska Pani Joanny Kapusty-Kołodziej jest podsumowaniem wyników eksperymentalnych opublikowanych w 7 artykułach w wysokoindeksowych czasopismach z listy JCR jak: *Electrochimica Acta*, *Applied Surface Science*, gdzie doktorantka była 5-krotnie pierwszym autorem (prace załączone do rozprawy). Przedłożona praca do recenzji odnosi się do badań związanych z procesami utleniania anodowego dwóch różnych podłoży Ti w postaci folii (2D) oraz siatki (3D) w różnych warunkach oraz elektrolitach zawierających jony fluorkowe. Tego typu materiały, ze względu na stosunkowo prostą metodę syntezy są cały czas popularnym przedmiotem badań wielu ośrodków naukowych, które starają się zoptymalizować strukturę i morfologię nanoporowatych tlenków tytanu do dedykowanych zastosowań. Niniejsza praca wpisuje się w aktualne trendy tego typu badań z pogranicza chemii/elektrochemii oraz inżynierii materiałowej w kontekście aktywności fotoelektrochemicznej wytworzonych materiałów. Omówienie najważniejszych wyników badań zostało podzielone na 5 głównych części: wprowadzenie, cel pracy, metodykę badań, opis wyników wraz z dyskusją oraz podsumowanie. Podstawą pracy eksperymentalnej są

wyniki badań przedstawione w postaci 32 rysunków w formie zdjęć mikroskopowych, schematów, wykresów oraz 2 tabel, co w znaczący sposób ułatwia zrozumienie treści pracy. Materiał faktograficzny został odpowiednio dobrany w odniesieniu do publikacji stanowiących spójny zbiór tematyczny rozprawy doktorskiej. Cel pracy w oparciu o wprowadzenie dotyczące wykorzystania anodowego tlenku tytanu jako efektywnego materiału, stosowanego w ogniwach fotoelektrochemicznych (aspekt ekologiczny pracy – materiał nietoksyczny dla środowiska, człowieka, niedrogi w otrzymaniu o ściśle zdefiniowanych właściwościach strukturalnych, elektronowych, fizykochemicznych, odnawialne źródła energii – rozkład wody – wodór jako paliwo przyszłości) został sformułowany bardzo precyzyjnie. W świetle doniesień literaturowych oraz postawionych hipotez badawczych głównym celem pracy było zbadanie wpływu parametrów procesu utleniania anodowego i warunków obróbki termicznej na morfologię i właściwości fotoelektrochemiczne nanoporowatego dwutlenku tytanu poprzez realizację celów pośrednich, które zostały sformułowane na str. 24. Zaawansowana preparatyka próbek poczynawszy od przygotowania powierzchni Ti do formowania anodowych warstw tlenkowych poprzez proces wielostopniowej anodyzacji w różnych warunkach i układach wraz z odpowiednio dobranymi metodami badawczymi (mikroskopia SEM, spektroskopia EDS, badania strukturalne XRD, metody analizy obrazu, badania fotoelektrochemiczne) pozwoliła na realizację postawionych celów pracy. W opisie uzyskanych wyników badań i dyskusji Autorka wykazała bardzo szczegółowo, jak mogą wpływać warunki procesu anodyzacji takie jak: napięcie (stałe, zmienne), temperatura, czas, rodzaj elektrolitu oraz substratu Ti (2D, 3D) na morfologię powstałych nanoporowatych warstw TiO_2 , a tym samym na ich aktywność fotoelektrochemiczną. Ostatnim merytorycznym punktem pracy jest podsumowanie, w którym Pani mgr Joanna Kapusta-Kołodziej zawarła najważniejsze osiągnięcia pracy doktorskiej. Określiła jakie możliwe czynniki geometryczne syntezy nanomateriałów tlenkowych jak: średnica porów, rozmiary komórek, gęstość porów, porowatość, stopień uporządkowania, grubość i struktura warstw mają wpływ na fotoodpowiedź badanych układów. W świetle otrzymanych wyników, doktorantka wytypowała na tym etapie badań najbardziej obiecujące warstwy pod kątem zastosowań fotokatalitycznych, dla których otrzymano maksymalne natężenie fotoprądów dla długości fali światła równej 350 nm. Są to układy nanoporów tlenku tytanu (IV) otrzymane zarówno w elektrolicie na bazie glikolu etylenowego jak i gliceryny z dodatkiem wody oraz fluorku amonu. Dla glikolu optymalnymi parametrami anodyzacji są: napięcie w zakresie 40 -50 V, temperatura procesu 20°C, czas procesu 10 min. W przypadku gliceryny: napięcie 40 V, czas 1 h, temperatura 20°C. Przy tych

warunkach doktorantka otrzymała morfologie o najwyższym współczynniku regularności, które były wygrzewane w temperaturze 400°C przez 2h. Warunki takie były najbardziej odpowiednie zarówno dla folii Ti jak i siatki Ti. Należy w tym miejscu nadmienić, że siatka tytanowa stanowiła nową drogę do syntezy tego typu nanostruktur na obiektach trójwymiarowych, co było nowym podejściem w projektowaniu innowacyjnych rozwiązań stosowanych w badaniach fotoelektrochemicznych. Tego typu nanostruktury 3D posiadały wyższą efektywność foto-konwersji niż typowe układy TiO₂/Ti. Perspektywicznym rozwiązaniem okazało się również zastosowanie anodyzacji pulsacyjnej Ti, która zaowocowała otrzymaniem porowatych warstw TiO₂ o nowej morfologii wykazującej cechy budowy bambusa, co również przyczyniło się do zwiększenia aktywności fotoelektrochemicznej. Całość opracowania została zakończona streszczeniem pracy oraz spisem literatury liczącym 166 pozycji. Cytowane publikacje, książki, źródła internetowe uwzględniały zarówno wiedzę najnowszą z ostatnich kilku lat, a także ugruntowaną wiedzę z tego obszaru badań.

Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki badań, chcę podkreślić główne zalety recenzowanej pracy:

- szczegółowa próba powiązania czynników geometrycznych wytworzonych nanostruktur z ich fotoodpowiedzią (badania fotoelektrochemiczne),
- zaproponowanie nowych materiałów 3D opartych o siatki Ti oraz 2D o budowie bambusa do badań fotoelektrochemicznych.

Chciałbym w tym miejscu nadmienić, że przedłożoną pracę do recenzji pt. „Badanie procesu syntezy nanoporowatego tlenku tytanu (TiO₂) na drodze elektrochemicznego utleniania w aspekcie jego wykorzystania jako potencjalnego materiału o aktywności fototelektrochemicznej” oceniam pozytywnie w kategoriach merytorycznych i spełnia ona wszystkie wymagania wynikające z „Ustawy o stopniach i tytułach naukowych” i wnoszę o dopuszczenie doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą. Uważam, że cele rozprawy doktorskiej Pani mgr. Joanny Kapusty Kołodziej zostały w pełni zrealizowane. Badania zostały wykonane z dużym nakładem pracy i znajomością metod badawczych. Autorka wykazała się w tym względzie należyłą kompetencją. Recenzowana praca nie posiada istotnych błędów merytorycznych, można w niej znaleźć pewne usterki językowe, interpunkcyjne jak:

- str. 23 ostatnie zdanie wytłuszczone –o polepszonych właściwości (właściwościach)
- str. 31 brak kropki -oraz wpływu średnicy drutu jako substratu wykorzystywanego do procesu anodyzacji Wysunęli wniosek, iż..... - oraz wpływu średnicy drutu jako substratu wykorzystywanego do procesu anodyzacji. Wysunęli wniosek, iż
- str. 34 niezrozumiałe zdanie: „W tych samych warunkach prowadzenia procesu anodyzacji, a w różnych elektrolitach wytwarzane jest pole elektryczne o różnym natężeniu i szybkości roztwarzania chemicznego warstw tlenku są różne”
- str. 53 przedostatnie zadanie -Warstwy tego rodzaju wykazały ulepszone właściwości.... (wykazały poprawę, wykazały stosunkowo lepsze ...)
- str. 66 „Jest to zgodne w wynikami wcześniejszych badań (Publikacja V) oraz (149)” -z wynikami naszych wcześniejszych badań oraz danymi literaturowymi (149)....”
- str. 72 brak kropki -zawierającego jony fluorkowe Należy w tym miejscu..... -zawierającego jony fluorkowe. Należy w tym miejscu.....

Tym niemniej chciałbym zwrócić uwagę na pewne aspekty pracy, które wymagają pewnego komentarza ze strony doktorantki. Uważam, że są to uwagi skierowane na przyszłość, które można wziąć pod uwagę w dalszych badaniach z tej tematyki.

1. Czy zmiana kształtu anody z płaskiej folii Ti (2D) na siatkę Ti (3D) może faktycznie znacząco wpłynąć na foteodpowiedź? Jakie czynniki z wyjątkiem geometrycznych mogą pozytywnie wpłynąć na aktywność fotoelektrochemiczną? Czy są to właściwości elektryczne układu? Czy rozmiar oczek siatki może wpłynąć pozytywnie?
2. Czy doktorantka próbowała zmieniać stosunek objętości wody do glikolu lub wody celem otrzymania idealnych struktur o maksymalnym stopniu uporządkowania (upakowania)? Wpływ lepkości elektrolitu.
3. Czy usuwanie warstwy tlenkowej pomiędzy poszczególnymi etapami anodyzacji może prowadzić do formowania się morfologii kompleksowej, złożonej bez zmiany napięcia anodyzacji?
4. Dlaczego doktorantka uważa, że zależność przedstawiona na rys. 16A wydaje się nieistotna statystycznie? Na rysunku są pewne wyraźne różnice wpływające na rozmiar komórki, które zależą od warunków procesu anodyzacji.

5. Czy geometria układu anodyzacji, pozycjonowanie próbki w sposób A i B, wpływa na rozkład pola elektrycznego? „.....Powody wpływu geometrii układu na parametry strukturalne ATO (zwłaszcza rozmiar komórek) nie są całkowicie jasne, być może związane są z różnymi warunkami hydrodynamicznymi podczas procesu....”
6. Czy nie celowym byłoby porównanie porowatości oraz gęstości porów dla tych samych próbek wytworzonych w tych samych elektrolitach, ale w różnych układach A i B?
7. Dlaczego doktorantka nie zdecydowała się na określenie kinetyki wzrostu warstw tlenkowych w funkcji czasu tzn. określenie grubości warstwy po 30s, 1 min, 3 min, 5 min itd...? Kinetyka narastania tlenku jest bardzo szybka, co widać na krzywych gęstości prądu w funkcji czasu rejestrowanych podczas anodyzacji. Po określonym czasie 10 min grubość warstwy jest znacząca kilka μm . Kinetyka jakiegoś procesu chemicznego/elektrochemicznego zwykle uzależniona jest od czasu nie tylko od temperatury i innych czynników zewnętrznych. Grubość otrzymanej warstwy tlenkowej ma znaczący wpływ na fotoodpowiedź układu, co sugerują otrzymane wyniki dla warstwy o grubości 1 i 5,5 μm . Wówczas można byłoby ustalić optymalną grubość warstwy do badań fotoelektrochemicznych.



Dr hab. inż. Marcin Pisarek, prof. IChF PAN