Prof. dr hab. Magdalena Skompska
Kierownik Pracowni Elektrochemii
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
tel.: 22 55 26 411
e-mail: mskomps@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 9.10.2019

Recenzja pracy doktorskiej Pana magistra Michała Paci, pt.: „Aktywacja cząsteczek O_2, H_2O i H_2O_2 w procesach fotoindukowanego przeniesienia elektronu"

Procesy fotokatalityczne, w wyniku których w stosunkowo prosty i tani sposób można przekształcać energię słoneczną w energię chemiczną, są powszechnie wykorzystywane do degradacji zanieczyszczeń organicznych, w procesach bakteriobójczych, a także w wielu reakcjach syntezy związków organicznych. Jednym z najważniejszych etapów tych procesów jest generowanie aktywnych form tlenu, takich jak anionorodnik ponadtlenkowy ($O_2^{\bullet-}$) i rodnik hydroksylowy (HO•), które podlegać mogą dalszym przemianom, prowadzącym do wytworzenia innych reaktywnych cząsteczek. Procesy te przebiegają efektywnie za pośrednictwem fotokatalizatorów, których potencjał górnej krawędzi pasma walencyjnego jest usytuowany poniżej potencjału utleniania wody do rodnika hydroksylowego, a potencjał dolnej krawędzi pasma przewodnictwa powyżej potencjału pary redoks $O_2/O_2^{\bullet-}$. Warunki te spełnia dwutlenek tytanu, uważany za najbardziej efektywny fotokatalizator wzbudzany promieniowaniem z zakresu UV. Pomimo tysięcy publikacji rocznie dotyczących TiO_2, w literaturze naukowej wciąż toczy się dyskusja na temat różnic w aktywności fotokatalitycznej anatzu i rutylu oraz właściwości utleniających i redukujących różnych płaszczyzn krystalograficznych obu materiałów. W tym kierunku, między innymi, poprowadzone zostały badania przez Pana magistra Michała Pacię w pracy doktorskiej, wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Grupie Fotokatalizy, pod kierunkiem Prof. dr hab. Wojciecha Macyka.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr Michała Paci, pt.: „Aktywacja cząsteczek O_2, H_2O i H_2O_2 w procesach fotoindukowanego przeniesienia elektronu" liczy 123 stron i ma standardowy układ z podziałem na część literaturową (30 stron) i część doświadczalną obejmującą metodykę badań (13 stron) oraz dyskusję uzyskanych wyników (68 stron). *Bibliografia* obejmuje 193 odnośników literaturowych.

W części literaturowej Doktorant w zwięzły sposób przedstawił podstawowe informacje dotyczące półprzewodników i ich właściwości redoks, a także wiadomości na temat reaktywnych form tlenu i mechanizmów ich generowania na powierzchni TiO_2 oraz właściwości kilku półprzewodników, które stosował w swojej pracy eksperymentalnej. Dokonał również szczegółowej analizy doniesień literaturowych na temat aktywności fotokatalitycznej poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych anatazu i rutylu, ponieważ temu zagadnieniu poświęcona jest duża część rozprawy doktorskiej. Do części literaturowej mam kilka uwag i pytań.

1. Na diagramie energetycznym przedstawionym na Rys. 5 położenie krawędzi pasm energetycznych ZnO i TiO_2 (anataz) jest identyczne, natomiast badania wielu autorów pokazały, że TiO_2 i ZnO tworzą heterozłącze typu II, dzięki czemu stosując ten układ można uzyskać lepszą separację fotowygenerowanych par elektron-dziura.
2. Na Rys. 6 brakuje opisu osi Y (Potencjał V vs SEW)
3. Autor podaje, że schemat na Rys. 7 został zaczerpnięty z publikacji [20], której jest współautorem, ale oryginalnie jest on autorstwa Hirakawy i współpracowników i ten odnośnik powinien zostać również zacytowany w opisie pod rysunkiem..
4. Zauważyłam rozbieżności w podawanych przez Autora wartościach potencjału redoks tworzenia rodnika hydroksylowego. Na stronie 22 Doktorant podaje, że potencjał rodnika hydroksylowego wynosi 2.73 V (pH=7). Z diagramu przedstawionego na Rys. 6 wynika, że potencjał redoks układu $\bullet OH/H_2O$ w roztworze o pH=0 wynosi 2.38 V *vs* SEW i około 1.97 V przy pH=7. W Tabeli 2 podana jest wartość 2,33 V vs SEW w warunkach pH=7, a na stronie 28 wartość 2.53 V vs SEW. Te rozbieżności powinny zostać wyjaśnione i skorygowane.
5. Podobnie, potencjał pary redoks $O_2/O_2^{\bullet -}$ wynosi -0.33 V (Rys. 6), natomiast na Rys. 9 podana jest wartość -0.28 V.
6. Na stronie 23 Doktorant pisze: Proces jednoelektronowej redukcji tlenu do anionorodnika ponadtlenkowego jest termodynamicznie mniej korzystny od dwuelektronowej redukcji do rodnika nadtlenkowego". Czym się różni anionorodnik ponadtlenkowy od anionorodnika nadtlenkowego? Jaki jest schemat tego drugiego procesu?
7. Niektóre informacje są podane przed Doktoranta zbyt ogólnikowo. Na przykład, na str. 26 zdanie: „Zaobserwowano aktywność katalityczną MoO_3 w kilku różnych procesach [71]" nie niesie za sobą żadnych konkretnych informacji i przykłady takich procesów powinny zostać podane. Podobnie stwierdzenie : „NiO jako półprzewodnik typu p znajduje zastosowanie w ogniwach barwnikowych DSSC" jest mało konkretne. Należało choćby jednym zdaniem wspomnieć o tym, w jakim charakterze stosowany jest tam NiO.

Część doświadczana została poprzedzona krótkim rozdziałem, w którym w sposób klarowny zostały sformułowane szczegółowe cele pracy. Doktorant zarysował cały szereg ambitnych zadań, zmierzających miedzy innymi do lepszego zrozumienia zależności między strukturą krystalograficzną TiO_2 a aktywnością fotokatalityczną materiału oraz zbadania ścieżek aktywacji cząsteczek O_2, H_2O i H_2O_2 na kryształach anatazu i rutylu o określonej ekspozycji płaszczyzn krystalograficznych.

W rozdziale 3.1 Doktorant podaje spis odczynników i materiałów stosowanych w pracy, ale brakuje wyjaśnienia, czym różnią się między sobą poszczególne formy anatazu o zwiększonej ekspozycji płaszczyzn (001), oznaczone skrótami: A_{001}, A_{001C} i o-A_{001}. Podobne pytanie dotyczy anatazu A_{110}, o-A_{100} i o-$A_{100'}$. Domyślam się, że różnica polegała na różnych warunkach syntezy, ale tego wyjaśnienia brakuje nie tylko w części dotyczącej przygotowania materiałów, ale również w rozdziale 4.3. Nie znalazłam również wyjaśnienia skrótu n-R.

W Rozdziale 4.1 Doktorant zweryfikował metody analizy jakościowej i ilościowej reaktywnych form tlenu. O ile dość łatwo dawało się oznaczać fotowygenerowane rodniki hydroksylowe, to bardzo problematyczna okazała analiza ilościowa anionorodnika ponadtlenkowego ze względu na jego bardzo małą trwałość w roztworach wodnych. Następnie Doktorant porównywał wydajność generowania rodnika hydroksylowego poprzez badanie zmian stężenia kwasu hydroksytereftalowego w obecności komercyjnie dostępnego anatazu i rutylu oraz kompozytu P25. Zdecydowanie najbardziej aktywny okazał się kompozyt P25, ale ciekawe jest widoczne na Rys. 37 znaczne spowolnienie procesu powstawania TAOH po około 20 minutach naświetlania. Dlaczego tak się dzieje?

W wyniku badań przeprowadzonych z dodatkiem nadtlenku wodoru Doktorant potwierdził, że dodatek H_2O_2 do układu katalitycznego opartego na anatazie powoduje wygaszanie reakcji tworzenia rodnika hydroksylowego, natomiast w przypadku użycia katalizatora rutylowego obecność nadtlenku wodoru powoduje wzrost szybkości produkcji tego bardzo aktywnego katalitycznie rodnika. Różnice te przypisane zostały lepszej adsorpcji tlenu na powierzchni rutylu i różnym dla obu form polimorficznych TiO_2 mechanizmom procesów generowania aktywnych form tlenu.

W kilku miejscach Autor stosuje pewne przeskoki myślowe, które trochę utrudniają podążanie za tekstem. Na przykład, po zdaniu na stronie 73: „Po tym czasie, w którym H_2O_2 ulegnie całkowitemu utlenieniu dziurami do $O_2^{\bullet-}$..." pojawia się reakcja tworzenia rodnika wodoronadtlenkowego ($H_2O_2 + h_{VB}^+ \rightarrow H^+ + HO_2^\bullet$). Pomocne byłoby przedstawienie całego schematu prowadzącego wytworzenia rodnika ponadtlenkowego.

W rozdziale 4.2.2 Doktorant zaprezentował wyniki badań fotoelektrochemicznych dla anatazu, rutylu i P25, przeprowadzonych przy różnych potencjałach i różnych długościach fali światła wzbudzającego, w obecności tlenu i w warunkach beztlenowych. Bardzo podoba mi się sposób prezentacji tych wyników, bowiem pomimo dużej liczby zmienianych parametrów, łatwo można prześledzić ich wpływ na aktywność fotoelektrochemiczną próbek. Badania te pokazały, że rutyl redukuje tlen znacznie wydajniej niż anataz, a także potwierdziły wcześniejsze obserwacje dotyczące wpływu nadtlenku wodoru na generowanie rodnika hydroksylowego. Ponieważ te procesy są złożone szkoda, że doktorant w trakcie dyskusji nie posłużył się odpowiednimi schematami. Takie schematy pojawiają się dopiero na stronie 91. W zadaniu na stronie 79: „w warunkach bez akceptora elektronów w układzie .....możliwe jest zaobserwowanie fotoprądów katodowych w zakresie niskiego fotopradu", Autor miał zapewne na myśli niską wartość potencjału.

Położenie dolnej krawędzi pasma przewodnictwa komercyjnych próbek TiO_2 zostało określone z pomiarów spektroelektrochemicznych. Można zauważyć, że wartości podane na Rys. 49 znacznie różnią się od danych literaturowych (diagram na Rys. 2), oczywiście po uwzględnieniu innej elektrody odniesienia (Ag/AgCl). Ponadto, z Rysunków 2 i 6 wynika, że dolna krawędź pasma przewodnictwa dla anatazu umiejscowiona jest przy bardziej ujemnych potencjałach niż dla rutylu, a z danych eksperymentalnych przedstawionych na rys. 49 wynika, że jest odwrotnie. Jak można wytłumaczyć tę rozbieżność? Dlaczego potencjały przedstawione na Rys. 49 podane są względem elektrody Ag/AgCl, natomiast te na Rys. 50 zmierzone zostały

względem elektrody srebrnej. Ten drugi wybór jest uzasadniony ponieważ badania prowadzone były w roztworach niewodnych.
Położenie dolnej krawędzi pasma przewodnictwa można również oszacować (oczywiście z pewnymi zastrzeżeniami) z wykresów Mott-Schottky'ego. Czy takie pomiary były wykonywane?

W rozdziale 4.3 Doktorant przedyskutował wyniki badań uzyskanych dla anatazu i rutylu, zsyntezowanych przy użyciu odpowiednich stabilizatorów w celu uzyskania zwiększonego udziału wybranych płaszczyzn krystalograficznych (101), (100) lub (001) dla anatazu oraz (110), (101) lub (001) dla rutylu. Badania przeprowadzone zostały bardzo starannie i w pełni doceniam ogrom pracy włożonej przez Doktoranta by uzyskać pełny obraz aktywności fotokatalitycznej poszczególnych materiałów. Pomiary przeprowadzone w obecności wygaszaczy reaktywnych form tlenu (EDTA i H_2O_2) pozwoliły Doktorantowi potwierdzić wysoką aktywność płaszczyzn (001) anatzu w procesach aktywacji H_2O i wykazać bardzo dobre właściwości płaszczyzn (101) w procesie aktywacji H_2O_2. Wyniki te zostały skorelowane z pomiarami gęstości stanów elektronowych. Doktorant wykazał, że sterowanie geometrią daje możliwość modyfikowania właściwości fotokatalizatora i stanowi ważne narzędzie w inżynierii nanomateriałów. Szkoda tylko, że informacje dotyczące samej syntezy, a tym samym sposobów sterowania geometrią nanokryształów TiO_2, są bardzo skrótowe. Pojawia się również pytanie, czy obecność stabilizatorów stosowanych w trakcie syntezy, lecz niecałkowicie usuniętych na etapie wygrzewania, mogła mieć wpływ na właściwości powierzchniowe tlenków? Zapewne pomocne w wykryciu obecności resztek tych stabilizatorów byłyby badania XPS.

Doktorant przeprowadził również badania komercyjnego TiO_2 modyfikowanego związkami zawierającymi fluor oraz związkami organicznymi (katecholem, kwasem salicylowym, kwasem ftalowym i tereftalowym) w celu określenia wpływu modyfikacji powierzchniowej na wydajność aktywacji cząsteczki H_2O. Zbadana została również aktywność innych półprzewodników (V_2O_5, MoO_3, WO_3, ZnO, Bi_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2 i NiO) w aktywacji cząsteczek H_2O i H_2O_2. Dyskusja wyników w tych dwóch rozdziałach jest bardzo skrótowa i pozostawia poczucie pewnego niedosytu. Wyniki te mogą zostać jednak potraktowane jako zapowiedź dalszych, bardziej kompleksowych i pogłębionych badań.

Podsumowanie

Rozprawa doktorska mgr Michała Paci jest wielowątkowa i ciekawa. Doktorant przedstawił i przeanalizował bardzo obszerny materiał badawczy i przeprowadził dojrzałą dyskusję, świadczącą Jego rozległej wiedzy i zdolnościach analitycznego myślenia. Ważnym aspektem pracy jest korelacja wyników eksperymentalnych z wynikami obliczeń teoretycznych gęstości stanów elektronowych.
Doktorant zaprezentował się jako bardzo uzdolniony, dociekliwy i rzetelny młody badacz. Moje uwagi krytyczne w żaden sposób umniejszają wysokiej wartości merytorycznej pracy i mojej bardzo pozytywnej oceny dokonań Doktoranta. Na uznanie zasługuje również dorobek naukowy

mgr Michała Paci. Wyniki Jego badań zostały opublikowane w pięciu pracach, które ukazały się w renomowanych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku oddziaływania. Sumaryczny IF tych prac wynosi 48, co daje bardzo wysoki wynik 9,6 średnio na pracę. Należy również podkreślić, że publikacje te są tylko częścią dorobku Doktoranta, obejmującego łącznie 11 prac, co na tym etapie rozwoju naukowego jest wynikiem bardzo dobrym.

W mojej ocenie rozprawa doktorska Pana mgr Michała Paci pt.: „Aktywacja cząsteczek O_2, H_2O i H_2O_2 w procesach fotoindukowanego przeniesienia elektronu" spełnia wszystkie wymagania wynikające z *Ustawy o stopniach i tytule naukowym* z dnia 14 marca 2003 (*Dz. Ustaw* z dnia 16 kwietnia 2003 r. z późniejszymi zmianami) i dlatego wnoszę o dopuszczenie magistra M. Paci do dalszych etapów procedury doktorskiej.