

Szczecin, 13.09.2019 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr Michała Pacia, pt. „*Aktywacja cząstek O_2 , H_2O i H_2O_2 w procesach fotoindukowanego przeniesienia elektronu*”

Tematyka badawcza

Pan mgr Michał Pacia podjął się bardzo ambitnego zadania, związanego z wyjaśnieniem podstaw zachodzących reakcji fotochemicznych z udziałem cząstek tj. O_2 , H_2O i H_2O_2 na powierzchni tlenku tytanu(IV) podczas jego wzbudzenia promieniowaniem z zakresu UV-Vis. Obecnie prowadzi się bardzo dużo badań naukowych w kierunku wykorzystania procesów fotokatalitycznych z udziałem półprzewodników i utylizacji energii słonecznej do różnych celów, tj. oczyszczanie powietrza i wody z zanieczyszczeń organicznych, wytwarzanie wodoru, selektywna synteza organiczna, powłoki samoczyszczące oraz sterylizacja powierzchni. Jednakże wciąż brak jest dokładnego wyjaśnienia różnic w aktywności fotokatalitycznej pomiędzy poszczególnymi półprzewodnikami. Znajomość warunków zachodzenia reakcji, a dokładnie powstawania reaktywnych form tlenu w obecności cząstek tj. np. O_2 i H_2O bądź H_2O_2 , daje możliwość przewidywania aktywności fotokatalitycznej materiałów na podstawie ich parametrów fizykochemicznych. Szczególną uwagę naukowców zwraca ostatnio reaktywność eksponowanych płaszczyzn krystalograficznych anatazu i rutylu, które mogą tworzyć centra utleniania bądź redukcji. Jest to nowy obszar badań, prowadzony przez niewielką liczbę naukowców ze względu na trudność w preparatyce kryształów o dominującej ekspozycji wybranej płaszczyzny krystalograficznej. Dlatego też zbadanie ścieżek aktywacji wspomnianych wcześniej cząstek tlenowych na kryształach anatazu i rutylu o określonej ekspozycji wybranych płaszczyzn krystalograficznych uważam za bardzo nowatorskie i interesujące.

W literaturze opisanych jest i stosowanych kilka różnych metod, pozwalających na detekcję reaktywnych rodników tlenowych, jednakże nie zawsze mogą one być bezkrytycznie stosowane we wszystkich układach reakcyjnych. Doktorant podjął się weryfikacji tych metod w kierunku ich przydatności do badania powstawania rodników tlenowych, tj. HO^\bullet , $O_2^{\bullet-}$ oraz 1O_2 w obecności fotokatalizatora i promieniowania UV-Vis. W swoich badaniach uwzględnił czynniki zewnętrzne, wpływające na wydajność tych reakcji, tj. medium (woda/powietrze), temperatura, pH roztworu, obecność i zmiana stężenia tlenu w układzie, itp. Jest to bardzo cenna analiza skuteczności i

przydatności metod w oznaczaniu reaktywnych form tlenu, która z pewnością będzie przydatna dla wielu badaczy naukowych, zajmujących się tematyką fotokatalizy.

Dodatkowo Pan mgr Michał Pacia wzbogacił swoje badania naukowe o pomiary aktywacji H_2O i H_2O_2 na modyfikowanych powierzchniowo fotokatalizatorach, aby oszacować wpływ modyfikacji na wydajność tworzenia rodników tlenowych.

Cenną częścią pracy jest także dokładna analiza i wyjaśnienie metody wyznaczania energii pasma wzbronionego w półprzewodnikach modyfikowanych powierzchniowo o różnych strukturach, a także badania fotoelektrochemiczne oraz pomiar gęstości stanów elektronowych we wzbudzonych półprzewodnikach z uwzględnieniem potencjału pasma przewodnictwa.

Uważam, że podjęta tematyka badawcza przez Doktoranta jest bardzo ciekawa i przydatna z punktu widzenia oceny aktywności fotokatalitycznej materiałów, posiada nowatorski charakter oraz wnosi dużo cennych i nowych informacji, dotyczących procesów fotokatalitycznych.

Układ pracy

Przedstawiona do recenzji praca Pana mgr Michała Pacia obejmuje 140 stron. Składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, wykazu stosowanych skrótów, rozdziału wstępu, w którym zawarty jest przegląd dostępnej literatury, dotyczącej przedstawionej tematyki pracy, a następnie opisany jest cel pracy, metodyka badawcza, wyniki wraz z dyskusją i podsumowaniem. Na końcu zamieszczony jest spis literatury oraz informacje na temat dorobku naukowego Doktoranta. Praca napisana jest bardzo dobrze i starannie, przedstawione treści są logiczne i zrozumiałe, a stosowana terminologia jest jak najbardziej poprawna. Wszystkie rysunki i tabele są podpisane, a w tekście rozprawy są do nich odwołania. Jedyne rozdział 5 zatytułowałabym jako „Wnioski” zamiast „Podsumowanie”, ponieważ każdy z podrozdziałów, dotyczący otrzymanych wyników badawczych kończy się podsumowaniem, zatem nie do końca wiadomo czy „Podsumowanie” w rozdziale 5 jest podsumowaniem części badań czy też całej pracy badawczej.

Dorobek naukowy Doktoranta

Pan mgr Michał Pacia posiada bogaty, znaczący i bardzo imponujący dorobek naukowy, który obejmuje razem 11 prac opublikowanych w znakomitych czasopismach z listy filadelfijskiej, w tym 5 z nich jest związanych z treścią rozprawy doktorskiej. Należy podkreślić, że wszystkie prace zostały opublikowane w bardzo prestiżowych czasopismach o dużym współczynniku oddziaływania IF, tj. *Coordination Chemistry Reviews* - IF=13,476, *Journal of Materials Chemistry A* - IF=10,733, *ACS Catalysis* – IF=12,12,221, *J. Phys. Chem. Lett.* – IF=7,329 oraz *Journal of Physical Chemistry C* – IF=4,309. Niewiele jest młodych naukowców, którzy mogliby pochwalić się tak wybitnym dorobkiem naukowym jak Pan mgr Michał Pacia. Większość publikacji ma charakter zespołowy, co

jest związane prawdopodobnie z tym, że Doktorant w trakcie realizacji pracy doktorskiej brał czynny udział w dwóch grantach badawczych, jeden z nich o nazwie TEAM (*Activation of small molecules in photocatalytic systems*) finansowany był przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej, a drugi o nazwie OPUS (*Inżynieria stanów elektronowych fotokatalizatorów półprzewodnikowych*) przyznany był przez Narodowe Centrum Nauki. Myślę, że otrzymanie bardzo interesujących wyników badań przez Doktoranta oraz opublikowanie ich w bardzo dobrych czasopismach było też zasługą pracy całego zespołu prof. Wojciecha Macyka. Świadczy to o bardzo dobrym poziomie naukowym prowadzonych prac w tym zespole.

Oprócz publikacji i pracy w projektach badawczych Doktorant może pochwalić się licznym udziałem w abstraktach konferencyjnych jako główny autor, który prezentował wyniki badań lub też współautor. Na dwóch konferencjach Doktorant wygłosił prezentacje ustne.

Podsumowując osiągnięcia naukowe Doktoranta stwierdzam, że są one ponad przeciętne i zasługują na wyróżnienie. Nadmienię, że Pan mgr Michał Pacia już jako młody naukowiec posiada liczbę cytowań swoich prac naukowych około 240 i indeks Hirsha $h=8$, co jest znacznym osiągnięciem, biorąc pod uwagę krótki okres trwania Jego kariery naukowej.

Ocena merytoryczna pracy

W pracy poddano weryfikacji metody oznaczania reaktywnych form tlenu, w celu oceny ich przydatności do ewaluacji aktywności fotokatalitycznej półprzewodników. Zastosowana metodyka badawcza oraz wyciągnięte wnioski były poprawne i logiczne. Czytając tę część pracy nasunął mi się jeden komentarz, dotyczący oznaczania rodników hydroksylowych w roztworze z kwasem tereftalowym. Jest to bardzo skuteczna metoda i łatwa do przeprowadzenia, jednakże nie zgodzę się ze stwierdzeniem, że jedynym możliwym produktem addycji rodnika HO^\bullet jest kwas 2-hydroksytereftalowy. W niewielkich ilościach powstaje też kwas 4-hydroksybenzoesowy, co udowodniły przeprowadzone wcześniej badania m. in. przez moją grupę badawczą, które zostały opublikowane w czasopiśmie *Journal of Photochemistry and Photobiology* w 2013 r. Dla małych stężeń kwasu tereftalowego, tj. $1,265 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, ulega on konwersji głównie do kwasu 4-hydroksybenzoesowego bez tworzenia kwasu 2-hydroksytereftalowego. Oczywiście nie miało to wpływu na przeprowadzoną dalszą analizę badań, w pracy zastosowano właściwe stężenie kwasu tereftalowego, dla którego głównym produktem reakcji był kwas 2-hydroksytereftalowy.

Podczas omawiania aktywności fotokatalitycznej różnych materiałów zabrakło w pracy wyjaśnienia odnośnie pochodzenia próbki oznaczonej jako nR, która posiadała nanokrystaliczny rutyl i charakteryzowała się powierzchnią właściwą $122 \text{ m}^2/\text{g}$, czy była to próbka komercyjna czy też spreparowana w laboratorium?

W pracy wykazano, że dolna krawędź pasma przewodnictwa próbki komercyjnej rutylu

oznaczonej jako TR posiada potencjał równy około (-1,5) w stosunku do elektrody odniesienia Ag/AgCl (str.83) i jest wyżej położona niż dla próbki komercyjnej anatazu o nazwie AK-1, dla której ten potencjał wynosi około (-1,1). Druga próbka rutyłowa o nazwie nR także wykazała bardziej ujemny potencjał położenia dolnej krawędzi przewodnictwa w porównaniu z próbką AK-1. Oznacza to, że rutył posiada większe zdolności redukcyjne niż anataz, co udowodniono poprzez liczne inne badania przedstawione w tej pracy doktorskiej. Jest to bardzo ciekawy wynik, a zarazem odmienny od licznych doniesień literaturowych, wg których pasmo przewodnictwa rutyłu umiejscowione jest poniżej pasma przewodnictwa anatazu, co zresztą Doktorant przedstawił w części literaturowej dysertacji (str. 18). Przedstawione wyniki potencjałów krawędzi pasm przewodnictwa z prac badawczych Doktoranta są bardziej ujemne niż te przedstawiane w innej literaturze naukowej. Czy Doktorant mógłby skomentować te różnice, czy są one wynikiem zastosowania innej elektrody odniesienia bądź pH roztworu elektrolitu?

Bardzo interesujące informacje uzyskano na temat mechanizmów tworzenia rodników HO^\bullet oraz $\text{O}_2^{\bullet-}$ w obecności cząsteczek tlenu, wody lub H_2O_2 stosując metodę EPR oraz utlenianie kwasu tereftalowego. Udowodniono, że nadtlenek wodoru w obecności rutyłu ulega redukcji do rodnika hydroksylogowego, a w obecności anatazu ulega utlenieniu do rodnika $\text{O}_2^{\bullet-}$. Metoda EPR okazała się bardzo skuteczna do detekcji rodników $\text{O}_2^{\bullet-}$ w środowisku bezwodnym, a metoda utleniania kwasu tereftalowego do ilościowego oznaczania rodników HO^\bullet podczas naświetlania fotokatalizatora w roztworze wodnym. Badania fotoelektrochemiczne także potwierdziły duże zdolności redukcyjne rutyłu w porównaniu z anatazem. Metodą EPR niestety nie udało się udowodnić powstawania rodników hydroksylogowych w wyniku redukcji H_2O_2 , jednakże analizując widmo EPR próbek podczas naświetlania bez dodatku i z dodatkiem H_2O_2 widać wyraźnie, że po dodaniu H_2O_2 ilość rodników $\text{O}_2^{\bullet-}$ dla rutyłu uległa zmniejszeniu, a dla anatazu nieznacznemu zwiększeniu, co może świadczyć o tym, że w przypadku rutyłu mogła zajść redukcja H_2O_2 , a powstałe rodniki HO^\bullet uległy rekombinacji np. z elektronami, skutkiem czego powstawało mniej rodnika $\text{O}_2^{\bullet-}$, a w przypadku anatazu nastąpiło utlenianie H_2O_2 do rodnika $\text{O}_2^{\bullet-}$, skutkiem czego sygnał od anionorodnika ponadtlenkowego uległ nieznacznemu zwiększeniu. Wynika z tego, że w środowisku bezwodnym czas życia powstałych rodników HO^\bullet może być bardzo krótki, ponieważ ulegają one łatwo rekombinacji. Natomiast w środowisku wodnym łatwo desorbują z powierzchni fotokatalizatora i są zastępowane cząsteczkami wody, wówczas ich czas życia jest dłuższy wobec nieobecności wygaszaczy i mogą łatwo ulegać detekcji.

W pracy porównano także właściwości redukcyjne spreparowanych próbek anatazu oraz monokryształów rutyłu o ekspozycji wybranych płaszczyzn krystalograficznych z dystrybucją gęstości stanów elektronowych. Stwierdzono, że największe właściwości redukcyjne spośród próbek

anatazu posiada próbka A₁₀₁ o ekspozycji płaszczyzny 101 w 80%, co było spowodowane położeniem pasma przewodnictwa tej próbki najniżej na skali potencjału w porównaniu do innych struktur anatazu. Jednakże próbka oznaczona jako A₀₀₁^C, która charakteryzowała się ekspozycją płaszczyzny 001 w 80% także posiadała dużą dystrybucję gęstości stanów elektronowych w zakresie bardzo ujemnego potencjału, a jednocześnie wykazała słabe zdolności redukcyjne. Czy mogło to być spowodowane głębokim, a nie powierzchniowym pułapkowaniem elektronów czy też ich małą koncentracją? Szkoda, że w pracy nie przedstawiono ilościowo gęstości stanów elektronowych dla poszczególnych materiałów. Interesujący jest fakt, że próbka A₁₀₁ o ekspozycji płaszczyzny krystalograficznej 101 w 80% miała największe właściwości redukcyjne spośród wszystkich przebadanych próbek anatazu, a próbka o ekspozycji tej samej płaszczyzny w 100%, spreparowana w obecności dodatków organicznych wykazała się dużo gorszymi zdolnościami redukcji. Czy może mieć tu znaczenie metoda preparatyki?

W podsumowaniu na str.106, dotyczącym wpływu ekspozycji płaszczyzny krystalograficznej w monokryształach rutilu na jego aktywność do tworzenia rodników HO• w obecności wygaszaczy wkradł się najprawdopodobniej błąd w indeksowaniu płaszczyzn, ponieważ wymieniona jest płaszczyzna 100, która nie była przedmiotem badań. Zatem weryfikacji wymaga opis wyników w tym rozdziale pracy.

Wymienione powyżej drobne uwagi i komentarze mają charakter czysto dyskusyjny, a nie krytyczny w stosunku do recenzowanej pracy doktorskiej, którą ogólnie uważam za ciekawą i dobrze napisaną. Na pochwałę zasługuje dobry dobór stosowanych metod analitycznych oraz bardzo dobra analiza otrzymanych wyników badań.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktoranta uważam:

- 1) weryfikację dostępnych i stosowanych metod oznaczania reaktywnych form tlenu
- 2) wykazanie aktywności rutilu w procesach redukcyjnych
- 3) określenie wpływu ekspozycji płaszczyzn krystalograficznych anatazu i rutilu na ich aktywność fotokatalityczną w procesach utleniania i redukcji
- 4) opracowanie wskazówek do prawidłowego stosowania metody linii bazowej w celu określenia energii przerwy wzbronionej półprzewodników modyfikowanych
- 5) wyjaśnienie wpływu modyfikacji powierzchniowej tlenku tytanu(IV) związkami fluoru na poprawę jego aktywności fotokatalitycznej
- 6) wykazanie, że fotosensybilizacja anatazu związkami barwnymi zachodzi wg tego samego mechanizmu jak dla rutilu.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Michała Pacia spełnia warunki określone w art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych

i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz.882 i 1311), w związku z tym przedkładam wniosek o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo duże osiągnięcia naukowe Pana mgr. Michała Pacia, wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o wyróżnienie pracy, o ile spełnione są wszystkie ustawowe warunki wymagane na Wydziale.

Beata Fryba