



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii

prof. dr hab. Konrad Szaciłowski

Kraków, 12.06.2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Syrek pod tytułem
„Fotoelektrochemiczne właściwości nanostrukturalnych anodowych tlenków tytanu i
wolframu”**

Rozprawa doktorska pani Karoliny Syrek poświęcona jest badaniom nad otrzymywaniem i badaniem struktury, morfologii i właściwości fotoelektrochemicznych tlenkowych warstw anodowych otrzymywanych na powierzchni tytanu i wolframu. Jest to ciekawa i aktualna tematyka, o dużym potencjale poznawczym oraz o bardzo istotnych aspektach praktycznych.

Rozprawa posiada klasyczny układ. Po spisie treści i wykazie skrótów i oznaczeń następuje krótkie wprowadzenie pokazujące szeroki kontekst zawartych w pracy wyników: alternatywne źródła energii i problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska. Część literaturowa stanowi dość obszerny (ok. 40 stron, ponad 170 cytowanych pozycji literaturowych) przegląd literaturowy poświęcony zagadnieniom poruszonym w dalszych częściach rozprawy: problemom ochrony środowiska, anodowemu utlenianiu metali, podstawowych właściwości półprzewodników oraz elektrochemii i fotoelektrochemii.

Po części literaturowej przedstawiony jest cel pracy oraz szczegółowe tezy badawcze, których prawdziwość Doktorantka będzie dowodzić w dalszych rozdziałach rozprawy. Następne kilkanaście stron poświęconych jest materiałom i metodologii badań. Jest to zdecydowanie najlepiej napisana część rozprawy, zawierająca stosunkowo niewiele uchybień merytorycznych. Najobszerniejszą część rozprawy stanowi opis uzyskanych wyników, po którym następują podsumowanie, streszczenia i spis cytowanej literatury, liczący 231 pozycji.

Praca jest starannie ilustrowana przejrzystymi schematami, diagramami i wykresami. Niestety praca posiada bardzo wiele poważnych uchybień merytorycznych, a także sporo błędów i usterek edytorskich, sprawia też wrażenie pisanej w pośpiechu i bez głębszej



ACMiN
AGH

Akademia Górniczo-Hutnicza

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii

al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

tel. +48 12 617 5283, e-mail: szacilow@agh.edu.pl

refleksji nad przedstawianymi wynikami, co w przypadku prac doktorskich z zakresu nauk chemicznych jest trudne do zaakceptowania. Szczególnie rażące są niekonsekwencje i sprzeczności, zwłaszcza te pojawiające się na sąsiednich stronach. Zdecydowanie nieprzemyślane są hipotezy badawcze, które w większości są trywialne i nie prowadzą do oryginalnych rozwiązań naukowych, a jedynie są potwierdzeniem dobrze ugruntowanej wiedzy. Wobec tego pojawiają się poważne wątpliwości, czy przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi formalne określone w artykule 13 ustawy o stopniach i tytule naukowych oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Artykuł ten mówi, że rozprawa doktorska powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. O ile nie ma wątpliwości co do oryginalności (w sensie własności intelektualnej) przedstawionych w pracy wyników, to ich wartość naukowa jest wątpliwa. Rozprawa w większości ma charakter raportu z przeprowadzonych badań (czyli kolekcji wyników) a nie rozprawy naukowej, w której prowadzona jest analiza wyników i dyskusja nad nimi. Za Doktorantką przemawia jedynie fakt, że część jej wyników została opublikowana, co sugeruje że były one nowatorskie. Szkoda, że cel i tezy pracy są tej nowości naukowej pozbawione.

Poniżej przedstawiono najpoważniejsze uchybienia i braki merytoryczne, a także zagadnienia, które powinny być bardziej szczegółowo przedyskutowane.

Zaraz po spisie treści (strony 8-10) zamieszczono spis skrótów używanych w pracy, jednakże uporządkowanych w całkowicie przypadkowy sposób, co sprawia, że spis taki staje się praktycznie bezużyteczny dla czytelnika.

Na stronie 12 Doktorantka stwierdza, że nanostrukturalne półprzewodniki charakteryzują się „znacznie większą ruchliwością nośników ładunku, oraz zwiększoną absorpcją światła”. Z tego zdania nie wynika jednak, od czego te wielkości są większe. Proszę o dokładne wyjaśnienie, od czego większe są wspomniane wielkości, oraz jakie są przyczyny fizyczne tych zjawisk.

Na stronie 13 Doktorantka stwierdza, że woda jest źródłem energii w wielu procesach w tym w fotoelektrolizie wody oraz w procesie uzyskiwania energii elektrycznej z ruchu falowego mórz. Proszę o sprecyzowanie, co dokładnie jest źródłem energii w obu wymienionych procesach, a także w jaki sposób Doktorantka wykorzystuje wodę jako źródło energii.

Na stronie 14 pojawia się dość kontrowersyjne stwierdzenie o źródłach leków w środowisku, jako główny sprawca tego faktu wymienione są medycyna i weterynaria, Doktorantka zauważa także rosnącą rolę przemysłu farmakologicznego, dzięki któremu leki są dostępne bez recepty. Bardzo proszę o szerszy komentarz do tego stwierdzenia. Do tej recenzent spotykał się z opinią, że leki są produkowane wyłącznie przez przemysł farmaceutyczny (a nie farmakologiczny), a nie przez lekarzy i weterynarzy.

Wyjaśnienie efektu podwojenia fotoprądu (str. 43), niezwykle ważne z punktu widzenia recenzowanej pracy, zostało przedstawione w sposób całkowicie niezrozumiały.

Na stronie 47 Doktorantka powinna podać szczegółowo warunki stosowalności metody Motta-Schottky'ego i w tym kontekście krytycznie przeanalizować obserwowane odchylenia od liniowości. Wyjaśnienie podane przez Doktorantkę jest spekulacją nieopartą innymi obserwacjami.

Strona 49: proszę o wyjaśnienie, co to jest 'wskazówka' w mikroskopie elektrochemicznym, i jaka jest jej rola w generacji szumu.

Na stronach 53-54 Doktorantka przedstawia cel pracy, którym jest 'zbadanie właściwości fotokatalitycznych i fotoelektrochemicznych nanostrukturalnych tlenków anodowych tytanu i wolframu'. 17 tez przedstawionych w dziewięciu punktach na stronach 53-54 ma w większości charakter oczywistych stwierdzeń, których prawdziwość można wykazać na przykładzie istniejącej bogatej literatury.

W części doświadczalnej (str. 58) nazwę pochodnej ferrocenu podano błędnie i nie sprecyzowano (poza podaniem skrótów), jakie polimery były przedmiotem badań. Istnieją setki, jeśli nie tysiące elektroaktywnych polimerów zawierających ferrocen, takie pominięcie istotnej z punktu widzenia interpretacji wyników, informacji, jest niedopuszczalne, zwłaszcza w przypadku rozpraw doktorskich kandydatów do stopnia doktora nauk chemicznych.

W części doświadczalnej (str. 64) są istotne braki w opisie jednej z ważniejszych technik stosowanych w pracy – pomiarom fotoelektrycznym. Nie wiadomo jak była prowadzona

obróbka danych, brak też informacji o charakterystyce spektralnej źródła światła, a może mieć to kolosalne znaczenie przy interpretacji wyników.

Strona 68: Podczas wygrzewania próbek zachodzi kilka procesów – spiekanie i wzrost wielkości kryształów anatazu oraz przemiana anatazu w rutil. Proszę o wyjaśnienie, który z procesów w większym stopniu będzie odpowiadał za obserwowane zmiany szerokości pasma wzbronionego, i dlaczego w rozprawie nie pokazano tych wyników.

Opis właściwości fluorkowanego TiO_2 na stronie 69 jest całkowicie nielogiczny. Proszę o sprecyzowanie roli jonów fluorkowych w modyfikacji właściwości chemicznych powierzchni TiO_2 .

Str.83: Czy eksperymenty prowadzono w zakresie pasma absorpcji jonów azotanowych (190-240 nm)? Jeśli nie, to hipoteza o udziale jonów azotanowych w procesach fotokatalitycznych jest w tym przypadku pozbawiona podstaw doświadczalnych.

Obserwacje wpływu naświetlania na wzrost warstw anodowych są niekompletne (str. 85-91). Doktorantka jednocześnie zmieniała dwa parametry procesu (intensywność i długość fali światła), więc nie ma sposobu na stwierdzenie, który z parametrów ma decydujący wpływ na przebieg procesu. Podobnie jak autorzy cytowanej pracy Doktorantka nie podaje przekonującego wyjaśnienia obserwowanych zjawisk.

Wnioski przedstawione na str. 92 nie mają podstaw doświadczalnych. Dlaczego ważne jest dopasowanie długości padającego światła do wartości szerokości pasma wzbronionego? Promieniowane w tym obszarze jest znacznie słabiej absorbowane niż promieniowanie o nieco krótszej fali. Jakie procesy fotochemiczne/fotofizyczne miały by być odpowiedzialne za obserwowane zjawisko? Jaka jest statystyka badanych próbek, jak ilościowo wygląda średnia zmiana natężenia maksymalnego fotoprądu i jakie jest odchylenie standardowe?

Str. 97: Proszę o wyjaśnienie czym różni się średni rozmiar komórki od średniej średnicy komórki – według opisu przedstawionego przez Doktorantkę jedna z wielkości zmienia się wraz z szybkością mieszania elektrolitu, a druga nie. 'Korelacja' pomiędzy średnią wielkością a średnią gęstością komórek jest raczej oczywista i wynika z prostych relacji geometrycznych

(na określonej powierzchni można zmieścić więcej małych obiektów niż dużych) i trudno by było zaobserwować efekt odwrotny.

Analiza geometrii rozkładu nanorurek (str. 99) jest pobieżna i niejasna, w szczególności Doktorantka nie tłumaczy pojawienia się dalszych maksimum na wykresach PDF. Ponadto wykresy rozkładu kąтового wykazują drobne różnice, także całkowicie zignorowane w opisie.

Wniosek (str. 102) mówiący że brak różnicy wartości generowanego fotoprądu dla próbek uzyskiwanych w obecności i przy braku mieszania ultradźwiękowego dowodzi najprawdopodobniej zbliżonej grubości warstw stoi w sprzeczności z wcześniej wykazanym (str. 101) wpływem ultradźwięków na grubość warstw tlenkowych. Proszę wobec tego o sprecyzowanie i szczegółowe omówienie, od czego jeszcze mogą zależeć natężenia fotoprądów dla takich warstw.

Str. 103: W pierwszym zdaniu nowego rozdziału Doktorantka przynajmniej częściowo podważa wnioski pojawiające się stroną wcześniej, gdzie wykazano, że grubość i morfologia warstw nie mają znaczącego wpływu na wartości natężenia generowanego fotoprądu.

Opis pomiarów pracy wyjścia (str. 109) jest bardzo niejasny – proszę o dokładne zdefiniowanie opisywanych wielkości fizycznych i jaśniejszą dyskusję tych zagadnień, w szczególności o dokładniejsze omówienie zależności pracy wyjścia od długości fali. Czy dotyczy to światła padającego na próbkę podczas pomiarów WF, czy też podczas powstawania warstw?

Niejasna jest też analiza obrazów uzyskanych techniką elektrochemicznej mikroskopii skaningowej (str. 120). Skala zmian na Rys. 70 wskazuje że na rysunku (a) maksymalna różnica w wartościach prądu wynosi 3 nA, a na rys. (b) 4 nA, a więc skala zmian jest podobna, lecz kierunek zmian jest odwrotny. Czy rzeczywiście w ciemności następuje wydzielanie tlenu z powierzchni TiO_2 przy potencjale 0 V (względem elektrody Ag/AgCl)? Proszę o komentarz i dokładne omówienie wyników.

Wyjaśnienie wpływu światła na reakcje elektrochemiczne pochodnych ferrocenu są co najmniej niejasne. O ile przykład literaturowy jest uzasadniony (reakcje elektrochemiczne na powierzchni niedomieszkowanego krzemu wymagają światła z uwagi na brak dostępnych nośników ładunku w ciemności, zwłaszcza w obszarze warstwy zubożonej, to w przypadku porowatych filmów TiO_2 jest to znacznie słabiej uzasadnione. Wydaje się, że prąd tła był zbyt duży (lub ilość pochodnej ferrocenu zbyt mała), aby zaobserwować procesy redoks związane z ferrocenem. Po zwiększeniu ilości ferrocenu (Rys. 81e) pojawia się intensywny sygnał. Szkoda, że dla porównania nie zamieszczono woltamperogramu samego modyfikatora. W opisie doświadczenia oraz we wnioskach brak jakiegokolwiek próby interpretacji obserwowanego zjawiska.

Na stronie 137 zauważono zmianę położenia maksimum fotoprądu generowanego przez WO_3 : 350 nm dla warstw anodowych i 340 nm dla warstw termicznych. Czy to jest znacząca zmiana i jaki jest błąd pomiarowy oraz odchylenie standardowe? Jaka może być przyczyna takiej zmiany?

W pracy są dwa rysunki o numerze 86, co więcej pod drugim rysunkiem 86 (str. 140) brakuje podpisu do części b.

Czy natężenie pola elektrycznego (str. 147) znacząco wpływa na kinetykę roztwarzania WO_3 w elektrolicie? Proszę o podanie mechanizmu tego zjawiska.

Na stronach 149-150 Doktorantka analizuje fotoprądy generowane przez warstwy anodowe WO_3 . Jako optymalny potencjał anodowania zostano 50 V. Na rysunku 93 widać wyraźnie, że największe natężenia prądu uzyskano dla warstw uzyskanych przy potencjale 70 V. Proszę o wyjaśnienie, jakie kryteria zostały wybrane przy tej optymalizacji.

Na stronie 158 Doktorantka pisze: „Powszechnie wiadomo, że właściwości fotoelektrochemiczne są silnie związane z morfologią warstw anodowych”. Tymczasem na stronie 153 Doktorantka stwierdza: „*We wcześniejszych podrozdziałach pracy pokazano jak ważnym parametrem wpływającym na właściwości fotoelektrochemiczne elektrod jest grubość anodowych warstw.*”, a także dalej: „*Prawdopodobnie decydującym czynnikiem o natężeniu generowanego fotoprądu nie jest morfologia powierzchni, a grubość uzyskanej warstwy*

(podobnie jak w przypadku anodowego TiO_2).” Proszę o ustosunkowanie się do sprzeczności pomiędzy tymi dwoma stwierdzeniami.

Proszę o wyjaśnienie, co dokładnie oznacza stwierdzenie „średnia poprawa generowanego fotoprądu wynosi $24 \pm 3\%$ ” (str 159).

Zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 102 (str. 164) nie następuje wymiana indywiduów chemicznych pomiędzy elektrodą pracującą (anodowy TiO_2 lub WO_3) a odizolowaną od niej warstwą katalityczną Fe_3O_4 . Co więcej, przedstawiony proces powstawania nadtlenu wodoru z wody i tlenu w obecności protonów jest dość nieortodoksyjny, ale zgodny z opisem w tekście „Głównym źródłem nadtlenu wodoru będą woda i tlen” (str. 165). Proszę o szczegółowe wyjaśnienie mechanizmu tego procesu i określenie źródła energii niezbędnej do zajścia tej reakcji.

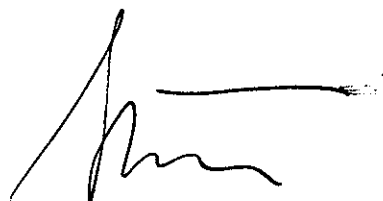
Zmiana fotoprądów rejestrowanych dla ‘warstwowych’ elektrod jest raczej niewielka (Rys. 104). Jaka jest powtarzalność tej obserwacji – proszę o ilościowe przedstawienie statystyki pomiarów.

Jak wygląda wpływ mieszania elektrolitu na generowanie fotoprądu dla normalnych elektrod w porównaniu z elektrodami aDS- WO_3 . Bez tej informacji interpretacja wyniku z Rys. 107 nie jest wiarygodna.

Czy oprócz zmian stosunku pola powierzchni warstw tlenkowych elektrod aDS badano wpływ odległości pomiędzy warstwami na rejestrowane fotoprądy? Wyjaśnienie podane w pracy jest pozbawione logiki, gdyż w przypadku (3) (rys. 109) odległość pomiędzy krawędziami elektrod jest mniejsza niż w przypadku (1), a podane wartości to gęstość, a nie natężenie prądu, a więc jest to wielkość, która od pola powierzchni elektrody nie zależy. Co więcej, zgodnie z rys. 102 odległość pomiędzy elektrodami nie powinna mieć znaczenia, gdyż nie następuje pomiędzy nimi przepływ masy.

Powyższe uwagi krytyczne wymagają szczegółowej odpowiedzi w czasie publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Doktorantka podjęła się złożonego tematu i opanowała wiele trudnych technik pomiarowych oraz zebrała dużo materiału doświadczalnego. Z uwagi na

bardzo wiele poważnych uchybień merytorycznych pojawia się wątpliwość, czy jest to wystarczające do uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych. Z drugiej strony Doktorantka jest autorką 12 opublikowanych prac, które w sumie były cytowane 56 razy, i dają Doktorantce indeks Hirscha równy 5. Porównanie danych bibliometrycznych z jakością rozprawy doktorskiej jest uderzające. Nie usprawiedliwia to niskiego poziomu naukowego rozprawy, braku głębszej refleksji nad wynikami badań i trywialnych hipotez badawczych, ale pozwala na pewien kredyt zaufania. Wobec tego, zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki wnoszę o dopuszczenie pani mgr Karoliny Syrek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'K' followed by a horizontal line and a wavy line below it.