



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ
Prof. zw. dr hab. inż. Marta Radecka

Kraków 29.05.2019

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Mateusza Trochowskiego pt. "Różnorodność fotosensibilizacji funkcjonalizowanych powierzchniowo półprzewodników tlenkowych"

Spośród kilku warunków, które powinny spełniać półprzewodniki stosowane w obszarze fotokatalizy heterogenicznej, do najważniejszych należy absorpcja światła w zakresie widzialnym i efektywny transport ładunków. TiO_2 i ZnO to przedstawiciele szerokopasmowych półprzewodników z wartością przerwy wzbronionej E_g z zakresu 3.0-3.5 eV a ich zastosowanie oznacza, że wymagane jest rozszerzenie zakresu absorpcji światła o zakres widzialny przy jednoczesnym zachowaniu długich czasów rekombinacji nośników. Dodatkowy warunek to odpowiednia pozycja pasma walencyjnego i przewodnictwa w stosunku do poziomów redox odpowiednich reakcji oraz odporność na korozję i fotokorozję. Prace związane z poprawą efektywności procesów będących wynikiem oddziaływania światła z półprzewodnikami obejmują w dużym uproszczeniu: domieszkowanie podsiatki kationowej/anionowej (lub obu równocześnie), sensybilizację powierzchni (barwniki, metale szlachetne), tworzenie roztworów stałych czy układów hybrydowych (połączenie półprzewodnik/półprzewodnik lub półprzewodnik/metal). Jednak zwiększenie udziału procesów rekombinacji jest nieodłącznie związane z modyfikacją TiO_2 czy ZnO co nadal pozostaje najważniejszym problemem mającym wpływ na efektywność procesów fotokatalizy czy fotoelektrochemii. Duże oczekiwania wiąże się z nowym podejściem m.in. zastosowaniem nowych technologii, które mają na celu funkcjonalizację materiałów.

Przedmiotem rozprawy doktorskiej Pana mgr Mateusza Trochowskiego, która powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem Prof. dr hab. Wojciecha Macyka, są badania dotyczące mechanizmów fotosensybilizacji wybranych półprzewodników szerokopasmowych. Doktorant postawił sobie za cel weryfikację czterech hipotez badawczych:

1. Zabezpieczenie przed działaniem reaktywnych form tlenu fotosensybilizatora związanego z powierzchnią półprzewodnika poprzez pokrycie go cienką warstwą tego samego półprzewodnika
2. Większa trwałość pochodnych dihydroksolowych od katecholu

3. Wpływ na właściwości fotokatalityczne fotokatalizatorów pozornie nieistotnych czynników modyfikujących ich powierzchnię
4. Który z mechanizmów: rezonansowe przekazanie energii wywołane plazmonem (PIRET) czy transfer „gorących” elektronów odpowiada za fotosensybilizację ZnO nanocząstkami Au.

Uważam, że podjęcie prac naukowo-badawczych zgodnie z powyższymi hipotezami jest jak najbardziej celowe i ma swoje naukowe jak i praktyczne uzasadnienie.

Rozprawa posiada typowy układ i składa się z pięciu rozdziałów, poprzedzonych wstępem i wykazem skrótów. Całość pracy kończy podsumowanie wraz bibliografią oraz wykazem dorobku naukowego Doktoranta. W rozdziale pierwszym - *Stan wiedzy* - omówione zostały pojęcia określone przez doktoranta jako podstawowe, elementy fotochemii i fizyki ciała stałego, właściwości wybranych półprzewodników szerokopasmowych tj TiO_2 i ZnO jak również metody powierzchniowych modyfikacji fotokatalizatorów heterogenicznych. Wszystkie zamieszczone przez Doktoranta informacje pochodzą z dobrze dobranych źródeł i są na odpowiednio wysokim poziomie merytorycznym. Zaprezentowane zostały zarówno wiadomości podręcznikowe, na poziomie akademickim, jak i szczegółowe dane dotyczące badanych materiałów i zjawisk, których źródłem są publikacje w renomowanych czasopismach. Zaprezentowany opis wiedzy dobrze odpowiada zakresowi działań Doktoranta w dalszej części tekstu. Dobrym rozszerzeniem tej części pracy byłby podrozdział przedstawiający w sposób bardziej ogólny „światowe trendy” w obszarze badań dotyczących modyfikacji własności półprzewodników i ich układów do zastosowań fotokatalitycznych.

Zestawienie badanych materiałów, opis syntezy oraz stosowanych metod badawczych przedstawione w rozdziale 3 świadczą o bardzo dobrym przygotowaniu doktoranta do prowadzenia prac eksperymentalnych. Opisy są jasne i precyzyjne i nie pozostawiają najmniejszych wątpliwości, że Autor doskonale opanował techniki badawcze.

Prezentacja wyników wraz z ich dyskusją (rozdział 4) podzielona została na 4 części, zgodnie z przyjętymi hipotezami badawczymi. Pierwsza z tych części zatytułowana jest „*Badania nad poprawą fotostabilności fotokatalizatorów na bazie fotosensybilizatorów organicznych i nieorganicznych za pomocą depozycji warstw atomowych*”. Zdaniem Autora depozycja niewielkiej ilości dwutlenku tytanu poprawi fotostabilność fotosensybilizowanych katalizatorów na bazie komercyjnych nanoproszków TiO_2 w przypadku kiedy ograniczony zostaje dostęp reaktywnych form tlenu do modyfikatora. Fotokatalizatory w postaci TiO_2 -komercyjnie dostępny P25 firmy Ewonik (mieszanina anatazu i rutylu) oraz UV100 firmy Sachtlebem Chemie (nanoproszek anatazu) modyfikowano w pierwszym etapie powierzchniowo nakładając metodą impregnacji fotosensybilizatory, które następnie zabezpieczano poprzez osadzanie dodatkowego TiO_2 . Jako fotosensybilizatory zastosowano: kwasy-2,5-dihydroksyftalowy lub heksachloroplatynowy (IV); 2,3-naftalendiol oraz katechol. Osadzanie warstw atomowych „dodatkowego” TiO_2 przeprowadzono stosując depozycję warstw atomowych ALD. Liczba cykli osadzanych warstw wynosiła 10, 30, 50, 100 lub 200 cykli. Biorąc pod uwagę liczbę fotokatalizatorów, fotosensybilizatorów oraz cykli ALD daje to bardzo bogaty materiał eksperymentalny (60 próbek), który został scharakteryzowany fizykochemicznie, fotoelektrochemicznie. Dla tych materiałów określono również aktywność fotokatalityczną pod kątem wydajności generowania rodników hydroksylowych w reakcji

utleniania kwasu tereftalowego oraz pod kątem wpływu nanoszenia dodatkowych warstw TiO_2 na fotostabilność modyfikowanych powierzchniowo fotokatalizatorów.

W następnym rozdziale opisano wyniki badań dla pochodnych antrachinonu jako potencjalnie trwałego organicznego fotosensybilizatora w układach z tlenkiem tytanu (IV). Do modyfikacji powierzchniowej nanoproszków TiO_2 (P25 oraz UV100) użyto dihydroksylowe pochodne antrachinonu: 1,2-dihydroksyantracynon (12DHA), 1,4-dihydroksyantracynon (14DHA), 1,5-dihydroksyantracynon (15DHA) oraz 1,8-dihydroksyantracynon (18DHA). W tym przypadku seria materiałów liczyła 7 próbek, 4 modyfikatory DHA z UV100, jeden układ z P25 (15DHA@P25) oraz katechol jako referencja cat@UV100 a wykonane badania to charakterystyka fizykochemiczna i fotoelektrochemiczna jak również aktywność fotokatalityczna w kierunku w reakcji utleniania kwasu tereftalowego oraz degradacji 4-chlorofenolu (3CP). Wykonano także testy fotostabilności dla wybranych układów: cat@UV100, 12DHAN@UV100, 15DHA@UV100.

W rozdziale 4.3 pt. *"Wpływ depozycji niewielkich ilości TiO_2 na właściwości fotokatalityczne komercyjnych tlenków tytanu"* z intrygująco brzmiącym podrozdziałem „Nieoczywiste czynniki wpływające na fotoaktywność” Doktorant analizował w jaki sposób osadzanie warstw atomowych TiO_2 metodą ALD na nanoproszkach katalizatorów P25 i UV100 może wpływać na ich aktywność w zakresie światła widzialnego. Zastosowano materiały, które powstały w wyniku wykonania różnej liczby cykli depozycji warstw atomowych na nanoproszkach TiO_2 P25 i U100 (bez fotosensybilizatora). Badania tej grupy materiałów obejmowały charakterystykę fizykochemiczną, spektroelektrochemiczną, oraz fotoelektrochemiczną. Aktywność została określona w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego dla wybranych reakcji fotokatalitycznych: generowanie wodoru, reakcji hydroksylowania kwasu tereftalowego.

Ostatnia, czwarta hipoteza badawcza, została poddana weryfikacji w rozdziale „Fotokatalizatory na bazie tlenku cynku otrzymane w wyniku fotodepozycji nanocząstek złota”. Proszki ZnO o różnej wielkości ziaren; 20, 150nm, 5 μm oraz różnej ilości złota wyrażonej jako %wagowy nanoszono na powierzchni tlenku ZnO w procesie fotoosadzania. Tak otrzymane katalizatory badano pod kątem własności strukturalnych, optycznych, fotoelektrochemicznych i fotokatalitycznych w celu określenia mechanizmu oddziaływania zlokalizowanego rezonansu plazmowego z ZnO .

Na końcu pracy zamieszczono stosunkowo krótkie, jednostronicowe podsumowanie.

Analizując przedstawione w rozprawie informacje i wyniki badań, stwierdzam, że niektóre z nich wymagają ze strony Doktoranta pewnych wyjaśnień:

1. Na stronie 40 przy opisie domieszkowania tlenku cynku za pomocą różnych niemetalii pojawia się następujące stwierdzenie: „*w wyniku hybrydyzacji orbitali pochodzących od niemetalii oraz orbitali 2p tlenu w tlenku cynku następuje podwyższenie górnej krawędzi pasma przewodnictwa, a co za tym idzie zwężenie przerwy wzbronionej*”, które moim zdaniem wymaga wyjaśnienia.
2. Dla każdej serii materiałów wykonane zostały pomiary właściwości optycznych (Rys.31-37, 82, 89, 94, 95); spektralna zależność współczynnika odbicia dyfuzyjnego. Wielkość ta przekształcona za pomocą funkcji Kubelki-Munka w oparciu o zależność Tauca lub za

- pomocą analizy różniczki $dR/d\lambda$ pozwala na wyznaczenie wartości przerwy wzbronionej lub/i obserwację dodatkowego pasma absorpcji. Doktorant w rozdziale 3 „Procedury doświadczalne i aparatura pomiarowa”, punkt 3.1 przedstawia na Rys.22 sposób wyznaczania wartości E_g . Natomiast w całej pracy, jedynie dla serii ALD@caj@P25 zaprezentowano widmo różnicowe (Rys.54), brak jest natomiast informacji o wartości przerwy wzbronionej czy dodatkowych poziomach/pasmach absorpcji. Moim zdaniem analiza wyników pomiarów spektralnych – Tauc’a plot oraz widm różniczkowych - być może pozwoliłaby na pełniejszy opis wpływu modyfikacji powierzchni fotokatalizatorów na bazie TiO_2 . Proszę o wykonanie i przedstawienie takiej analizy np. dla widm zamieszczonych na Rys. 31, 35, 36.
3. W rozdziale 4.3.2 na Rys.79 Doktorant przedstawia dyfraktogramy dla komercyjnych nanoproszków TiO_2 modyfikowanych techniką ALD, stwierdzając że „*modyfikacja nie zmieniła składu fazowego badanych próbek*”, oraz że *brak obserwowalnych zmian może świadczyć o osadzaniu się nowych cząstek TiO_2 , najprawdopodobniej w postaci warstwy amorficznej*. Czy podjęto próbę wykonania pomiarów struktury krystalicznej w geometrii niskokątowej tzw. GID? Konfiguracja taka umożliwia przeprowadzenie dyfrakcji pod różnym kątem wnikania promieniowania X do próbki, co pozwala na analizę struktury na różnej głębokości. Moim zdaniem obserwacje „mikrostruktury” za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM w połączeniu z dyfrakcją elektronową stanowiłyby dobry punkt wyjścia do interpretacji uzyskanych wyników.
 4. Weryfikacja hipotezy „*Który z mechanizmów: rezonansowe przekazanie energii wywołane plazmonem (PIRET) czy transfer „gorących” elektronów odpowiada za fotosensybilizację ZnO nanocząstkami Au* ” wymaga występowania „dobrze ukształtowanego” powierzchniowego rezonansu plazmowego SPR, który polega na wzbudzeniu kolektywnych oscylacji elektronów w obszarze metalicznej nanocząstki poprzez pole elektryczne fali elektromagnetycznej. Wzmocnienie pola elektrycznego wewnątrz i w bezpośrednim sąsiedztwie metalu jest bezpośrednią przyczyną występowania wielu efektów optycznych. Powstawanie dodatkowego pasma absorpcyjnego, w zakresie widzialnym zależy nie tylko od rodzaju metalu ale również od wielkości nanocząstek i rozkładu na powierzchni półprzewodnika. Z analizy spektralnej zależności funkcji KM (Rys. 94 i 95) wynika, że takie pasmo występuje tylko dla ZnO_3 oraz ST_01. Czy w oparciu o uzyskane dane eksperymentalne można stwierdzić, które z parametrów procesu fotoosadzania mogą wpływać na wielkość i rozkład nanocząstek złota?
 5. Analiza widm emisyjnych dla próbek ZnO_3 oraz $Au@ZnO_3_1\%$ zdaniem Doktoranta pozwala zaproponować mechanizm przekazania energii zachodzący w przypadku fotosensybilizacji ZnO jako zachodzący za pośrednictwem „*wstrzyknięcia gorących elektronów*”. Moim zdaniem takie stwierdzenie powinno być poparte dodatkowymi badaniami, ponieważ różnice w widmach emisyjnych dla próbek ZnO_3 oraz $Au@ZnO_3_1\%$ nie są jednoznaczne w całym zakresie spektralnym. Proszę więc o informacje w oparciu np. o dane literaturowe w jaki sposób można rozróżnić oba mechanizmy tzn. *rezonansowe przekazanie energii wywołane plazmonem (PIRET) czy transfer „gorących” elektronów*.

Rozprawa napisana jest w większości jasnym i ścisłym językiem. Tekst opracowany jest jednak nie zawsze starannie zarówno pod względem edytorskim jak i merytorycznym. Z obowiązku recenzenta mogę wskazać na kilka przykładów.

- Strona 60: w wyniku syntezy *trzyma*no materiały o następującej liczbie cykli ALD
- Strona 71: metody fotosensybilizacji TiO_2 bazujące *ba* modyfikacji
- Strona 101: *widmo jest bardziej intensywne*
- Strona 134: zestawiono ze sobą obliczone z wykorzystaniem wzoru Scherrera średnie wielkości nanocząstek złota, a powinno być wielkość krystalitów
- Strona 141: *Wzbudzenie światłem o $\lambda=300\text{nm}$ ma na celu jak dla tego materiału wygląda emisja pochodząca od rekombinacji dziury i elektronu w ZnO .*

Błędy te jednak nie wpływają na całościową ocenę pracy.

Poziom pracy i wartość naukową uzyskanych wyników oceniam wysoko. Praca Pana mgr M.Trochowskiego wzbogaca i do pewnego stopnia systematyzuje wiedzę na temat możliwości modyfikacji powierzchni fotokatalizatorów na bazie TiO_2 i ZnO pomimo nie do końca wyjaśnionych mechanizmów fotosensybilizacji.

Zadania badawcze sformułowane przez Doktoranta wymagały od Niego ogromnego wkładu pracy doświadczalnej a ilość wyników zaprezentowanych w pracy budzi najwyższe uznanie dla Jego umiejętności prowadzenia pracy naukowo-badawczej. Przeprowadzona dyskusja obejmuje opis zachodzących procesów oraz relacje pomiędzy właściwościami otrzymanych grup fotokatalizatorów a ich aktywnością katalityczną.

Wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe przesłanki jestem w pełni przekonana, że rozprawa doktorska Pana mgr Mateusza Trochowskiego spełnia warunki postawione w art.13 ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 (Dz.U.Nr 65, 595 z późn. zm.) i zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Marta Roskade