



# Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Dr hab. inż. Juan Carlos Colmenares Quintero  
Profesor Nadzwyczajny ICChF-PAN  
Kierownik zespołu  
"Kataliza dla zrównoważonego przetwarzania  
energii i ochrony środowiska, CatSEE"

Kasprzaka 44/52, PL-01 224 Warszawa

Tel.: +48 22 343 3215

Fax: +48 22 343 3448

e-mail: [jcarioscolmenares@ichf.edu.pl](mailto:jcarioscolmenares@ichf.edu.pl)

<http://foto-kataliza.org/>

25 sierpnia 2016

## Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Szymona Wojtyły pt.:

### „REAKTYWNE FORMY TLENU CZĄSTECZKOWEGO ( $^1\text{O}_2$ , $\text{O}_3$ ) W FOTOKATALIZIE HETEROGENICZNEJ„

Przetawiona do recenzji praca doktorska wpisuje się w nurt szeroko prowadzonych badań nad procesami generowania i przeniesienia ładunków, które są ważnymi procesami w reakcjach fotokatalitycznych. W tym kontekście, niniejsza praca skupia się na zrozumieniu procesów aktywacji cząsteczki tlenu: przeniesieniu elektronu z wzbudzonego półprzewodnika do cząsteczki tlenu lub bezpośrednim przekazaniu energii.

Opiniowana praca poświęcona jest zagadnieniu określenia przydatności znanych i opracowania nowych prostych metod detekcji tlenu singletowego w układach heterogenicznych. Praca Pana mgr Szymona Wojtyły jest związana z tym obszarem badań.

Obejmuje ona takie zagadnienia jak:

1. ochrona środowiska (oczyszczanie wody i powietrza).
2. zaprojektowanie nowych układów fotokatalitycznych dla zielonej syntezy organicznej i dla zastosowań medycznych (np. leczenie chorób nowotworowych).

Wymienione zagadnienia ujęte zostały w formie dziecięciu (10) rozdziałów. Praca ma układ klasyczny: wstęp (wprowadzenie i przegląd literaturowy), cel i zakres pracy, część doświadczalna, omówienie i dyskusja wyników badań, wnioski i podsumowanie oraz bibliografia.

Strona redakcyjna pracy (jej układ, język, jakość rysunków, itp.) składającej się z 181 stron (w tym 277 odnośników literaturowych) jest bez zarzutu. Układ pracy jest przejrzysty i logiczny, jednak autor nie ustrzegł się nielicznych literówek, np.:

str. 8: w tekście opisany jest rysunek 1.1.0 kiedy, jak widzimy na stronie 9, powinno być rysunek 1.1.1.

str. 17: „...do worzenia rodników...”

str. 57: „...kompozyt  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ...”

str. 77: w tekście jest mowa o równaniu 5.2 które nie zostało przedstawione w pracy.

str. 82: „...nieprężeniach sieci...”

str. 97: „...należy do grupy metod impulsowego pozwalających...”

str. 104: rysunek 6.3.2. powinny być rysunek 6.3.3.

J.C.

W opisach niektórych równań chemicznych są pewne błędy edytorskie (np. nie ma prawidłowego opisu anionorodnika, rodnika, itp.), np. przy równaniach: (2.3), (2.16), (2.19), (9.2), (9.3). Również, w moim odczuciu powinno być wiązanie Si-O-TiO<sub>2</sub> przy schemacie syntezy silanowanego materiału MTMS@TiO<sub>2</sub> (Rysunek 4.1.1.b).

W mojej recenzji postaram się omówić najważniejsze (w mojej opinii) aspekty pracy, na końcu przedstawię ogólną ocenę merytoryczną pracy.

Mgr Szymon Wojtyła przedstawił w swojej pracy bardzo logicznie przygotowane, pouczające i bezpośrednio związane z zagadnieniami rozprawy doktorskiej badania literaturowe. Autor przedstawił zwięzłą bibliografię z dobrze wybranymi odnośnikami literaturowymi. Jedyne mogę mieć następujące uwagi/komentarze: Znalazłem błędy w numeracji odnośników literaturowych podanych w treści rozprawy doktorskiej (w części literaturowej są inne numery), np.: [108], [248], [249].

Cele, zakres, założenia i tezy pracy zostały przez autora jasno sformułowane i obejmują określenie warunków sprzyjających generowaniu tlenu singletowego w układach heterogenicznych (opartych na różnych półprzewodnikach preparowanych przez autora, takich jak TiO<sub>2</sub>, ZnS, Cu<sub>2</sub>O, Si i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oraz zrozumienie mechanizmów i praw rządzących tym procesem. Mgr Wojtyła zwrócił szczególną uwagę na możliwe generowanie <sup>1</sup>O<sub>2</sub> w wyniku różnych procesów obejmujących fotoindukowane przeniesienie elektronu lub przekazanie energii na molekuly O<sub>2</sub> i O<sub>3</sub>. Dodatkowym ważnym elementem pracy było znalezienie korelacji między aktywnością a strukturą elektronową i morfologią preparowanych fotokatalizatorów.

W „Część eksperymentalna”, warto, przy pierwszym pojawieniu się w tekście, tłumaczyć co oznaczają skrótory typu TWEEN 80, ITO, FTO. Również w punkcie „4.1.8. Tlenek tytanu modyfikowany jonami żelaza, miedzi lub wanadu” należałoby dodać przynajmniej krótki opis syntezy dla UV100-Fe oraz UV100-Cu.

Opis metodologii rozprawy doktorskiej jest poprawny i uważam, że wszystkie wyniki charakteryzacji materiałów zostały zaprezentowane i opisane w bardzo klarowny sposób. Ponadto autor wytypował w uzasadniony sposób materiały do swoich badań. W tej części jedynie mogę mieć drobne uwagi które na pewno pomogłyby czytelnikowi w lepszym zrozumieniu otrzymanych wyników, mianowicie:

- Mam pewne wątpliwości przy twierdzeniu autora że otrzymana struktura krystaliczna Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), bowiem ostatni krok autora w syntezie tego materiału była kalcynacja w temperaturze 900 °C przez 3 godziny co może doprowadzić, najprawdopodobniej, że w takich warunkach mogła powstać jedynie najbardziej termodynamiczna trwała struktura krystaliczna hematytu ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Dodatkowo, na podstawie pomiaru dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, mgr Wojtyła określił strukturę kubiczną maghemitu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rysunek 5.2.3) ale proszę brać pod uwagę że bardzo podobny dyfraktogram można otrzymać dla magnetytu (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) i dlatego jest to trudne do wyraźnego odróżnienia tych struktur techniką XRD. W mojej opinii, należałoby potwierdzić strukturę krystaliczną  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> innymi metodami (np. techniką Mossbauer). Również zauważyłem, że w tej części dotyczącej stosowania techniki XRD, niektóre podane wskaźniki Millera (strona 81) dla anatazu i rutyli są niewłaściwe (np. 25,2° (011) dla anatazu), dodatkowo, autor w tekście napisał: „...Główne piki zostały zaznaczone na rysunku 5.2.7 czerwonymi kwadratami (rutyli) lub niebieskimi kółkami (anataz)...”, a powinno być na odwrót (zresztą jak jest w opisie rysunku 5.2.7).

- Dlaczego (Rysunek 7.2.8.) odchylenie standardowe określono tylko dla niemodyfikowanego ditlenku tytanu a nie dla wszystkich fotokatalizatorów?
- Strony 15 i 57: „nietoksyczność” półprzewodników (np.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}$ ) jest tematem kontrowersyjnym i otwartym do dyskusji w świecie nauki i w przemyśle, zwłaszcza kiedy chodzi o nanometryczne wielkości tych materiałów.
- Przy syntezie tlenku miedzi (I) stosowano 10 mL roztworu *D*-glukozy ( $0,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), i mam pytanie: Czy wykryto obecność węgla (np. techniką XPS) na powierzchni tego materiału co mogłaby mieć wpływ na własności fizykochemiczne (np. lepsza hydrofobowość do adsorpcji tlenu, lepszy transport/transfer ładunku) powierzchni tego materiału?. Jak jest opisane w pracy, przy badaniu tego materiału autor zaobserwował największy sygnał tlenu singletowego.

Ważnym atutem pracy jest ogromna, dobrze zaprojektowana i systematyczna praca autora przy detekcji różnych aktywnych form aktywnego tlenu, zwłaszcza tlenu singletowego, bowiem, tlen singletowy ze względu na jego wysoką reaktywność jest bardzo trudny do zbadania (a jeszcze w fazie skondensowanej pomiary są dodatkowo utrudnione z powodu bardzo krótkiego czasu życia tlenu singletowego). Często wykorzystywana technika detekcji jest bezpośredni pomiar emisji fosforescencji  $^1\text{O}_2$ , jednak stosunkowo niska czułość tej metody wynikająca z niskiego prawdopodobieństwa przejść promienistych w cząsteczce  $^1\text{O}_2$  zmotywowała autora do poszukiwania nowych, prostych i wiarygodnych metod detekcji tlenu singletowego. Z tego powodu autor słusznie podjął się próby porównania kilku metod po uprzednim ich zaadoptowaniu do potrzeb testowanych fotokatalizatorów. Analizując wady i zalety przetestowanych metod, uznał, iż najbardziej wiarygodną, powtarzalną i najprostszą metodą detekcji tlenu singletowego jest pomiar stacjonarnych widm fosforescencji w zawiesinach niewodnych. Na tej metodzie mgr Szymon Wojtyła oparł większość wyników swojej rozprawy doktorskiej. Metoda ta, wraz z metodą pośrednią opartą na utlenianiu  $\alpha$ -terpinenu do askaridolu, została użyta przez mgr Szymona Wojtyłę jako podstawowe narzędzie do analizy  $^1\text{O}_2$  w pracy.

Pragnę zwrócić uwagę autorowi ze spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) (jak zresztą autor podkreślił w rozdziale 2, strona 46) z użyciem znaczników spinowych jest bardzo dobrą techniką która daje jednoznaczny dowód na istnienie tlenu singletowego. Dlaczego nie było zastosowana w tej pracy?

Mgr Wojtyła słusznie sygnalizował w swojej pracy że w środowisku wodnym fosforescencja jest dodatkowo zmniejszona wskutek rezonansowego przenoszenia energii z cząsteczki  $^1\text{O}_2$  na drgania O–H cząsteczek wody, i metody pomiarów widm fosforescencji mają wielką trudność w ilościowym oznaczeniu powstającego  $^1\text{O}_2$  ze względu na różne rozpraszanie światła w badanych układach. Dlatego mgr Wojtyła pomiary przeprowadził w deuterowanym metanolu. Pragnę przy tym zagadnieniu poznać opinię autora o przyszłości przeprowadzenia tych pomiarów jakościowych i ilościowych w wodzie (woda jako najbardziej pożądanym zielonym rozpuszczalnikiem do syntez organicznych i naturalnym medium w układach biologicznych).

Zaciekawiła mnie (i nadal mnie intryguje) obserwacja mgr Wojtyły, że w obecności tlenku żelaza(III) powstawanie tlenu singletowego jest możliwe nawet kiedy energia użytego światła nie była wystarczająca do zainicjowania procesu bezpośredniej fotolizy  $\text{O}_3$ . Myślę, że decyzja autora o dokładnym badaniu mechanizmu aktywności powszechnego, taniego i stosunkowo mało toksycznego fotokatalizatora tlenku żelaza(III) jest bardzo dobrym i trafnym posunięciem.

### Końcowa ocena merytoryczna pracy

Autor w pracy przedstawia wyniki swych badań w dość rozszerzonej formie. Relatywnie słabszym elementem pracy jest wąska grupa technik charakteryzacji układów heterogenicznych.

Pomimo przedstawionych uwag bardzo pozytywnie oceniam pracę Pana mgr Szymona Wojtyły. Praca jest ciekawa, porusza ważne zagadnienia bardzo istotne dla zrozumienia procesów dotyczących aktywacji tlenu i generowania jego reaktywnych form, co może mieć istotne wpływ na zaprojektowanie lepszych układów fotokatalitycznych dla ochrony środowiska, zielonej syntezy chemikaliów i zastosowań w medycynie. Za najważniejsze wkłady można uznać badania w zakresie możliwości wykorzystania nowych, prostych, wiarygodnych i powtarzalnych metod detekcji różnych aktywnych form tlenu w tym tlenu singletowego, jak i również uzyskane odpowiedzi przez autora na pytanie czy fotokatalizatory aktywujące redukcję  $O_2$  są również zdolne do aktywacji  $O_3$ . Dodatkowym atutem jest to, że w części doświadczalnej pracy przedstawiono niezbędne dane dotyczące tych prostych technik w sposób umożliwiający zainteresowanemu ewentualne powtórzenie eksperymentów.

Można wnioskować, że autor rozprawy doktorskiej biegle posługuje się stosowanymi metodami w pracy, stosując je do bliższego poznania natury badanych materiałów i procesów.

Należy dodać, że mgr Wojtyła jest współautorem siedmiu publikacji (ich sumaryczny IF = 38,58) w renomowanych czasopismach naukowych oraz posiada w swoim dorobku kilka wystąpień konferencyjnych.

Uważam, że praca spełnia wymogi dysertacji doktorskiej stawiane takim rozprawom i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr Szymona Wojtyły do publicznej obrony.

