



UNIWERSYTET GDAŃSKI



Gdańsk, 30 lipca 2016

Prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska, prof. zw
Katedra Technologii Środowiska
Wydział Chemii
Uniwersytet Gdański
e-mail: adriana.zaleska@ug.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Szymona Wojtyły
pt. *Reaktywne formy tlenu cząsteczkowego (1O_2 , O_3) w fotokatalizie heterogenicznej*
(promotor: dr hab. Wojciech Macyk, prof. UJ)

Fotokataliza heterogeniczna stosowana jest m.in. do degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej oraz gazowej, do generowania wodoru w procesie fotorozkładu wody, w powierzchniach samoczyszczących a także do konwersji CO_2 w kierunku węglowodorów. W reakcji fotokatalitycznej, podczas naświetlania półprzewodnika promieniowaniem o dostatecznej energii (większej od szerokości pasma wzbronionego danego półprzewodnika), foton ($h\nu$) może spowodować przeniesienie elektronu (e^-) z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, zostawiając lukę elektronową (dziurę - h^+) w paśmie walencyjnym. W reakcji fotogenerowanych dziur z cząsteczkami wody mogą powstawać rodniki hydroksylowe ($\cdot OH$), charakteryzujące się wysokim potencjałem utleniającym. Natomiast elektrony z pasma przewodzenia mogą reagować z tlenem cząsteczkowym prowadząc do formowania $O_2^{\cdot-}$ lub do H_2O_2 . W zależności od panujących warunków, dziury (h^+), rodniki $\cdot OH$, $O_2^{\cdot-}$, lub H_2O_2 odgrywają zasadniczą rolę w mechanizmie reakcji fotokatalitycznej.

Praktycznym aspektem badań prowadzonych przez mgr Szymona Wojtyłę była korelacja struktury elektronowej oraz morfologii wybranych fotokatalizatorów półprzewodnikowych z ich aktywnością. Praca obejmowała charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych fotokatalizatorów opartych na TiO_2 , ZnS , Cu_2O , Si oraz Fe_2O_3 a także efektywność generowania aktywnych form tlenu w obecności tych półprzewodników. W tym odniesieniu, tematyka dysertacji jest bardzo aktualna i wypełnia zapotrzebowanie na badania w zakresie opracowania nowych materiałów o właściwościach fotokatalitycznych a także wyjaśnienie mechanizmu ich działania.

Dysertacja wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego liczy 181 stron, 104 rysunki, 5 tabel oraz 277 pozycji literaturowych. Dysertacja ma tradycyjny układ: wprowadzenie, opracowanie literaturowe, cel pracy, część eksperymentalna, wyniki i wnioski, wykaz referencji, oraz na końcu zamieszczony jest dorobek naukowy Doktoranta.



UNIWERSYTET GDAŃSKI



Omówienie literatury przedmiotu (58 stron) jest merytorycznie poprawne i bardzo dobrze przygotowane. Doktorant omówił podstawy teorii pasmowej ciał stałych, mechanizmy reakcji fotokatalitycznych, reaktywne formy tlenu ze szczególnym uwzględnieniem tlenu singletowego oraz mechanizmy generowania reaktywnych form tlenu w układach fotokatalitycznych.

Celem nadrzędnym badań przeprowadzonych w obszernej części eksperymentalnej było określenie warunków sprzyjających generowaniu tlenu singletowego w układach heterogenicznych oraz lepsze zrozumienie mechanizmów i reguł rządzących tym procesem. Doktorant skoncentrował się przede wszystkim na procesach obejmujących fotoindukowane przeniesienie elektronu lub przekazanie energii na cząsteczkę O_2 i O_3 . Badania objęły:

- Preparatykę i charakterystykę fizykochemiczną fotokatalizatorów (ZnS , NiO , Cu_2O , Fe_2O_3 , silanowany TiO_2 , Si , SnO oraz SnO modyfikowany chitozanem, TiO_2 domieszkowany Fe , Cu oraz V) z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis, rentgenografii, skaningowej mikroskopii elektronowej, pomiarów fotoelektrochemicznych;
- Detekcję tlenu singletowanego generowanego w wybranych układach z wykorzystaniem laserowej fotolizy błyskowej, poprzez pomiar fosforescencji tlenu singletowego, metodą pośrednią poprzez chromatograficzne oznaczanie produktu utleniania α -terpinenu, oraz spektrofotometryczne oznaczanie produktu utleniania dihydroksynaftalenu;
- Ocenę aktywności fotokatalitycznej otrzymanych próbek w reakcji degradacji azuru B oraz reakcji degradacji kwasu 2,4 dichlorofenoksyoctowego (2,4-D);
- Badanie redukcji tlenu do anionrodnika ponadtlenkowego z wykorzystaniem pomiarów elektrochemicznych oraz spektroelektrochemicznych;
- Detekcję rodników hydroksylowych metodą pośrednią poprzez pomiar fluorescencji produktu utleniania kwasu tereftalowego.

Do najważniejszych osiągnięć pracy stanowiących jednocześnie element nowości naukowej zaliczam:

- Wytypowanie metody detekcji tlenu singletowego w heterogenicznych układach fotokatalitycznych;
- Zbadanie wydajności oraz mechanizmu generowania tlenu singletowego dla wybranych typów fotokatalizatorów;
- Wyjaśnienie roli ozonu w fotokatalitycznym generowaniu tlenu singletowego i rodników hydroksylowych

Część doświadczalna została dobrze zaplanowana, prezentacja i omówienie wyników są przeprowadzone poprawnie. Najtrudniejszy do czytania okazał się Rozdział 6. W trakcie obrony chciałabym usłyszeć, czym kierował się Doktorant wybierając fotokatalizatory do badań dotyczących detekcji tlenu singletowego opisanych w Rozdziale 6. Każda z opisanych metod była testowana w obecności innych fotokatalizatorów: tj. (1) metoda oparta na pomiarze czasów życia emisji 1O_2 w obecności kropek kwantowych ZnO ; (2) metoda oparta na pomiarze widm emisyjnych 1O_2 w



UNIWERSYTET GDAŃSKI



obecności TiO_2 P25; (3) metoda oparta na utlenianiu α -terpinolu w obecności TiO_2 P25, anatazu (Tronox AK-1) oraz rutyłu (Tronox TR); oraz (4) metoda oparta na utlenianiu dihydroksynaftenu w obecności Cu_2O (Sigma Aldrich) oraz TiO_2 P25.

Ponadto, w pracy znalazłam nieliczne błędy edytorskie oraz pewne nieścisłości. Poniżej wymieniono najważniejsze pytania oraz uwagi dotyczące dysertacji:

1. Błędnie cytowana literatura (np. str. 26 „...Ru/ZnS jako fotokatalizatory redukcji CO_2 [8, 83]...”, chodzi prawdopodobnie o pozycję literaturową [82] Baran et al.; str. 30 Doktorant pisze, że „Henderson nazwał proces rozkładu wody świętym Graalem fotokatalizy.” ale podana pozycja literaturowa [108] to artykuł autorstwa Maeda i Domen'a; na str. 48 Doktorant podaje wartości dolnej krawędzi pasma przewodnictwa rutyłu, anatazu i brukitu nawiązując do publikacji Daimon et. al (2008), a w pracy tej nie podano tych wartości; błędnie podany tytuł artykułu opublikowanego w *RCS Advances* (prawidłowy tytuł to: „The quenching effect of chitosan crosslinking on ZnO nanoparticles photocatalytic activity” a nie „Bioactive chitosan-ZnO nanocomposites with quenched photocatalytic activity” jak podaje Doktorant na str. 161);
2. Czytanie pracy byłoby ułatwione gdyby Doktorant zestawiał w tabeli symbole próbek fotokatalizatorów wraz z opisem ich metodyki otrzymywania (np. nie potrafiłam zidentyfikować próbki MF 117 opisanej na str. 98);
3. Na Rys. 7.3.4 zestawiono efektywność degradacji azuru B w obecności różnych fotokatalizatorów. Czy takie porównywanie ma sens skoro efektywność degradacji fotokatalizatorów w postaci proszków oraz w postaci warstwy napyłonej na powierzchnię szklanej płytki była mierzona w innych warunkach? (tj. naświetlanie 15 ml zawiesiny zawierającej $1\text{g}/\text{dm}^3$ fotokatalizatora w przypadku fotokatalizatorów proszkowych oraz naświetlanie 2 ml roztworu azuru B, w którym prawdopodobnie zanurzono płytkę z fotokatalizatorem);
4. Czym Doktorant może wytłumaczyć wzrost stężenia 2,4-D po 90 minutach prowadzenia procesu ozonowania w warunkach ciemnych w obecności TiO_2 modyfikowanego Cu oraz Fe (Rys. 8.3.8B)?

Powyższe uwagi, poczynione z obowiązku recenzenta, w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości poznawczej i aplikacyjnej rozprawy. Należy podkreślić, że rozprawa cechuje się bardzo dobrym poziomem naukowym a przedstawione wyniki badań są spójne. Praca ma istotne zalety metodyczne i stanowi oryginalne osiągnięcie Doktoranta w zakresie lepszego zrozumienia mechanizmu generowania aktywnych form tlenu w heterogenicznych układach fotokatalitycznych. Doktorant zaprezentował dużą sprawność i samodzielność w prowadzeniu badań eksperymentalnych i interpretacji wyników tych badań. Przeprowadzone badania eksperymentalne pozwoliły Jemu na osiągnięcie celu pracy zdefiniowanego na początku rozprawy.



UNIwersYTET GDAŃSKI



Na opublikowany dorobek mgr Szymona Wojtyły łącznie składa się 7 artykuły opublikowane w czasopismach indeksowanych w JCR, 2 artykuły będące w trakcie przygotowania oraz 21 doniesień na konferencjach krajowych i zagranicznych. Doktorant był również kierownikiem projektu w programie PRELUDIUM a także wykonawcą w projekcie badawczym TEAM finansowanym przez FNP.

Pomimo tego, iż dorobek naukowy Doktoranta jest imponujący (sumaryczny IF > 40), to w wykazanym dorobku na razie brakuje publikacji związanych z pracami eksperymentalnymi realizowanym w ramach pracy doktorskiej.

Reasumując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa pt. *„Reaktywne formy tlenu cząsteczkowego (1O_2 , O_3) w fotokatalizie heterogenicznej”* jest dowodem umiejętności samodzielnego prowadzenia badań. Rozprawa spełnia warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane pracom doktorskim (*Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym z późn. zm.*). W związku z tym wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Szymona Wojtyły do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Adriana Zaleska-Medynska