

Kraków, 21 października, 2019 r.

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Adamczyk
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN im. Jerzego Habera
ul. Niezapominajek 8
30-239 Kraków

OCENA

Rozprawy doktorskiej Pani mgr Kai Spilarewicz-Stanek, zatytułowanej:
*Ocena wpływu tlenku grafenu i nanostruktur srebra na aktywność fotokatalityczną
ditienu tytanu.*

1. Analiza rozprawy.

Rozprawa doktorska Pani mgr Kai Spilarewicz-Stanek wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, a funkcję promotora pełnił prof. nadzw. dr hab. Ireneusz Piwoński.

Rozprawa ma układ standardowy obejmuje 155 stron tekstu, wzbogaconego o 101 rysunków i fotografii, widm, wzorów chemicznych, schematów reakcji itp. Spis literatury obejmuje 115 pozycji, głównie z lat 2010-2018. Użyteczny jest również wykaz skrótów ułatwiający analizę merytoryczną rozprawy. Praca składa się z dwóch zasadniczych części: pierwszej, nazwanej przez autorkę częścią teoretyczną, będącą w istocie lapidarnym przeglądem literaturowym (obejmującym 46 stron tekstu) oraz drugiej, zasadniczej części doświadczalnej, w której autorka opisuje badania własne.

Przegląd literaturowy obejmuje cztery rozdziały, dotyczące min.: otrzymywania, charakterystyki ditienu tytanu i jego właściwości fotokatalitycznych, modyfikacji nanocząstkami srebra, tlenkiem grafenu oraz obydwoma materiałami równocześnie. Schemat przeglądu literaturowego pokrywa się z późniejszym opisem badań własnych przedstawionym w części doświadczalnej, co ułatwia analizę merytoryczną pracy. Jednakże takie podejście ma też swoje ograniczenia, gdyż utrudnia ogólne spojrzenie na inne aspekty formowania katalizatorów np. na oddziaływania decydujące o kinetyce

i mechanizmach osadzania nanocząstek określające trwałość tworzonych powłok. Pobieżnie opisane są również metody syntezy nanocząstek, szczególnie srebra, oraz metody ich charakterystyki fizykochemicznej.

Druga część doświadczalna rozpoczyna się przedstawieniem celu pracy, który pokrywa się z późniejszym opisem badań oraz tezy pracy sformułowanej ogólnie jako: *Modyfikacja powierzchni powłoki TiO₂ za pomocą nanocząstek srebra lub tlenku grafenu prowadzi do zmiany aktywności fotokatalitycznej układu ...* Większe znaczenie miałyby sformułowanie stwierdzające jaki jest oczekiwany mechanizm tego procesu oraz, że możliwa jest poprawa właściwości katalitycznych, co było główną motywacją podjętych badań.

Następnie doktorantka opisuje stosowane techniki badawcze oraz metody preparatyki i charakterystyki fizykochemicznej powłok ditlenku tytanu na podłożu krzemowym. Przedstawia wyniki badań dotyczących kinetyki fotokatalitycznego rozkładu rodaminy B na niemodyfikowanym katalizatorze TiO₂ dla zakresu długości fali promieniowania 200-400 nm (ultrafiolet) oraz dla zakresu widzialnego. W następnych rozdziałach opisuje modyfikacje tego katalizatora przez wytwarzanie nanocząstek srebra (które nazywa nanostrukturami srebra) fotochemiczną metodą *in situ*, przedstawia charakterystykę fizykochemiczną katalizatorów oraz wyniki badań rozkładu rodaminy B.

Ten sam schemat opisu stosuje dla przypadku modyfikacji katalizatora dokonywanych przez osadzanie tlenku grafenu z suspensji wodnych oraz dla przypadku gdy katalizator tytanowy był modyfikowany równocześnie nanocząstkami srebra i tlenkiem grafenu (jak również przypadek odwrotny). W ostatnim rozdziale przedstawia interesujące wyniki badań dotyczące trwałości powłok tlenku grafenu na TiO₂, następnie formułuje wnioski oraz przedstawia krótkie podsumowanie.

Należy odnotować dobry poziom techniczny rozprawy napisanej w sposób przejrzysty, z dużą dbałością o jej szatę graficzną dobre (z małymi wyjątkami ilustracje) szczególnie w części literaturowej, atrakcyjne schematy i wykresy w kolorze.

Z obowiązku recenzenta należy wspomnieć jednak o pewnych słabościach pracy, głównie natury technicznej, szczególnie o wielu nieścisłych sformułowaniach. Wymienię jedynie niektóre z nich, które pojawiają się najczęściej:

strona 9: ... *fotokataliza jest to reakcja katalityczna, której towarzyszy absorpcja światła przez katalizator lub przez substrat...*

strona 71: ... *przemiana rodaminy B z udziałem promieniowania UV...*, ...*dekoloryzacja* ... (także w wielu innych miejscach)

str. 73: ... *roztwór początkowo błednie...*

str. 86 ...*światło Vis nie wzbudza TiO_2 , ...mechanikę procesu fotokatalizy modelują dwa procesy...*

str. 88 ...*rozpuszczalnik (alkohol) pełnił również rolę zmiatacza dziur elektronowych...*

str. 92 ...*pojawienie się nanostruktur o odmiennym kształcie: paleczek oraz zaoblonych wielokątów...*

str. 99 ... *właściwości fotokatalitycznych fotokatalizatorów otrzymanych na drodze fotokatalitycznego wzrostu AgNS.*

str. 115... *rozmiar AgNS uległ nieznacznemu wzrostowi.*

Takich potknięć stylistycznych jest więcej, ale na szczęście przy odrobinie wysiłku można się domyślić co autorka miała na myśli w tych sformułowaniach.

Jeżeli chodzi o ilustracje to dosyć dziwnie prezentują się Rys. 27, 28 zarówno jeżeli chodzi o sam kształt widm, jak również mało zrozumiałe podpisy. Podobnie na Rys. 53 (dyfraktogram) sygnały pochodzące od anatazu zaznaczone gwiazdkami są praktycznie niewidoczne. Na Rys. 59 i 63, 64 przedstawiono zależność stałej szybkości reakcji od rozmiaru cząstek Ag. Ze względu na małą ilość punktów doświadczalnych oraz brak zaznaczonego błędu pomiaru, wykresy te nie wnoszą wiele nowego w porównaniu z wcześniejszymi Tabelami.

Należy podkreślić, że te uwagi o charakterze technicznym, nie wpływają na ogólną wysoką ocenę dysertacji, gdyż doktorantka wykazała się samodzielnością i oryginalnością myślenia, dobrym warsztatem naukowym w dziedzinie opisu doświadczalnego procesów fizykochemicznych, związanych z modyfikacją warstewek ditlenku tytanu i ilościowego określenia efektywności tak otrzymanych katalizatorów.

Zrealizowała obszerny zakres pracochłonnych badań doświadczalnych, uzyskując oryginalne wyniki o znaczeniu poznawczym, jak również pewnym potencjale praktycznych zastosowań. Warto wspomnieć, że te wyniki badań zostały przedstawione w czterech artykułach w czasopismach o wysokim wskaźniku cytowania.

Główne osiągnięcia naukowe, będące wynikiem tych badań są następujące:

- Opracowanie metody zol-żel wytwarzania trwałych warstw ditlenku tytanu na podłożu krzemowym i ich pełna charakterystyka fizykochemiczna.
- Przeprowadzenie obszernych pomiarów referencyjnych fotokatalitycznego rozkładu rodaminy B na tak spreparowanych katalizatorach, wyznaczenie stałych szybkości oraz określenie mechanizmu procesów rozkładu zarówno dla zakresu UV i dla zakresu światła widzialnego.
- Opracowanie fotochemicznej metody modyfikacji warstw ditlenku tytanu nanocząstkami srebra oraz pełna charakterystyka fizykochemiczna uzyskanych katalizatorów.
- Określenie mechanizmu osadzania cząstek tlenku grafenu na warstwach ditlenku tytanu, morfologii tworzonych pokryć oraz ich trwałości w różnych warunkach fizykochemicznych.
- Przeprowadzenie obszernych pomiarów kinetyki rozkładu rodaminy na kompozytach dwuskładnikowych (ditlenek tytanu, nanocząstki Ag lub tlenku grafenu) i wyjaśnienie mechanizmu tego procesu.
- Przeprowadzenie unikatowych pomiarów kinetycznych dla katalizatorów w postaci kompozytów trójskładnikowych ditlenek tytanu/nanocząstki srebra/tlenek grafenu o różnej morfologii.
- Potwierdzenie efektu synergii dla układów trójskładnikowych, w szczególności wpływu zjawiska redukcji tlenku grafenu wskutek generowania rodników tlenowych przez ditlenek tytanu.
- Wskazanie możliwości modyfikacji katalizatora pozwalających zwiększyć jego aktywności w procesach rozkładu rodaminy.

Można oczekiwać, że znaczenie uzyskanych wyników mogłoby być większe gdyby doktorantka zastosowała dla porównania inną metodę modyfikacji powierzchniowych katalizatora polegającą na syntezie nanocząstek srebra metodą redukcji chemicznej oraz ich osadzaniu w kontrolowanych warunkach transportu, np. metodą dip-coating zastosowaną dla tlenku grafenu. Nanocząstki otrzymane w ten sposób charakteryzują się mniejszą dyspersyjnością, a pokrycie otrzymanych warstewek można kontrolować w znacznie szerszym zakresie.

A propos, jest zastanawiające dlaczego nie podjęta została próba wyznaczenia stopnia pokrycia nanocząstek srebra, co umożliwiłoby ilościową interpretację pomiarów kinetyki rozkładu rodaminu, zamiast użycia jakościowego parametru, tzw. liczebności struktur.

Bardzo użyteczne byłoby też określenie stałych kinetycznych rozkładu rodaminu w przeliczeniu na jednostkę powierzchni katalizatora oraz intensywność oświetlenia, co umożliwiłoby łatwiejsze porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi.

W pracy daje się też odczuć brak analizy statystycznej uzyskanych wyników, co szczególnie dotyczy stałych kinetycznych fotokatalitycznego rozkładu rodaminu dla różnych zakresów długości fali promieniowania.

Te uwagi nie wpływają na ogólną wysoką ocenę merytoryczną pracy, prosiłbym jednak doktorantkę o komentarz.

2. Wniosek końcowy

Podsumowując analizę rozprawy doktorskiej mgr Kai Spilarewicz-Stanek można stwierdzić, że uzyskane przez nią wyniki mają znaczenie poznawcze stanowią oryginalny i istotny wkład do dziedziny fizykochemii układów fotokatalitycznych. Szczególne znaczenie ma określenie mechanizmu osadzania cząstek tlenku grafenu na warstewkach ditlenku tytanu, morfologii tworzonych struktur oraz ich trwałości w różnych warunkach fizykochemicznych, przeprowadzenie unikatowych pomiarów kinetyki rozkładu rodaminu dla katalizatorów w postaci kompozytów trójskładnikowych o różnej morfologii oraz wykazanie możliwości modyfikacji katalizatora z ditlenku

tytanu zwiększających jego aktywności w procesach rozkładu zanieczyszczeń.

Z tego względu stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia wymogi ustawy z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz wnioskuje o dopuszczenie mgr Kai Spilarewicz-Stanek, do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Adamczyk