



prof. dr hab. Wojciech Macyk

Grupa Fotokatalizy
Kierownik Zakładu Chemii Nieorganicznej
Prodziekan ds. badań i współpracy
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

✉ macyk@chemia.uj.edu.pl

☎ (+48)126862494

🌐 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

Clearwater Beach, FL, 15.11.2017

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Magdziarz
pt. „SonoPhotoDeposition: coupling of sonication and photodeposition
in the synthesis of titanium dioxide-based photocatalytic materials”**

Wśród rozwijanych współcześnie zaawansowanych procesów utleniania (*advanced oxidation processes*; AOP) jedną z dominujących pozycji zajmuje fotokataliza heterogeniczna. Bazuje ona na fotokatalitycznym generowaniu reaktywnych rodników, a wśród nich jednego z najsilniejszych utleniaczy, jakim jest rodnik wodorotlenowy. Utlenianie zanieczyszczeń organicznych fotogenerowanymi rodnikami może prowadzić do ich całkowitej mineralizacji (utlenienia). Do procesów AOP zalicza się również utlenianie zanieczyszczeń w warunkach działania ultradźwięków. Mimo, że mechanizmy sonochemicznego i fotokatalitycznego generowania rodników różnią się od siebie, skutek ich działania może być podobny. Dlatego stosunkowo często rozważa się łączenie tych dwóch technik zwiększając w ten sposób wydajność tworzenia rodników poprzez jednoczesne zastosowanie ultradźwięków, światła i fotokatalizatora. Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Magdziarz również łączy ze sobą fotokatalizę z sonochemią, ale robi to w dość nieoczekiwany sposób. Ultradźwięki nie służą do wzmocnienia efektu generowania rodników w trakcie prowadzenia procesu fotokatalitycznego, ale do wspomagania syntezy fotokatalizatorów charakteryzujących się lepszymi parametrami użytkowymi. Pomysł sonofotochemicznej depozycji metali i ich tlenków na powierzchni fotokatalizatorów półprzewodnikowych powstał kilka lat temu w grupie dr. hab. inż. Juana Carlosa Colmenaresa Quintero, profesora Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk i został skutecznie zrealizowany przez Panią Agnieszkę Magdziarz, która w grupie profesora Colmenaresa pracuje od września 2012 roku. Wyniki jej kilkuletniej pracy zebrane zostały w rozprawie „SonoPhotoDeposition: coupling of sonication and photodeposition in the synthesis of titanium dioxide-based photocatalytic materials” (tytuł polski: „SonoFotoOsadzanie: połączenie sonikacji i fotoosadzania w syntezie materiałów fotokatalitycznych na bazie dwutlenku tytanu”) będącej zbiorem obejmującym obszerne

wprowadzenie i omówienie tematu pracy, patent, cztery artykuły oryginalne i pracę przeglądową. Rozprawa napisana w języku angielskim zawiera również inne niezbędne elementy, jak streszczenia, spisy, podsumowanie i oświadczenia współautorów.

Omówienie rozprawy rozpocznę od opisu jej struktury. Przystępując do lektury można odnieść wrażenie podobne do rozpakowywania cukierka zawiniętego w kilka warstw opakowań. Najpierw w Przedmowie (*Preface*) Autorka opisuje, co znajdziemy w kolejnych częściach pracy, następnie, dopiero na stronie siedemnastej pojawia się spis treści (*Contents*), który znowu daje obraz tego, co zawierają dalsze strony. Kolejno, ze Wstępu (*Introduction*, s. 25) dowiadujemy się, jak przedstawione zostanie wprowadzenie do sonochemii. Na stronie czterdziestej siódmej zdefiniowany został cel pracy (*Research goals*), na czterdziestej ósmej Autorka przedstawiła schemat obrazujący powiązanie ze sobą poszczególnych artykułów, wreszcie kolejne strony, do sześćdziesiątej ósmej (*Thesis development: introduction to the articles* i *Final comments on this work and future outlook*), stanowią omówienie publikacji, które jako zbiór w rozdziale piątym są właśnie tym rozpakowywanym cukierkiem. Zdaję sobie sprawę, że struktura ta jest w pewnym stopniu konsekwencją wyboru Autorki przedstawienia rozprawy w formie zbioru artykułów, jednak liczba wskazówek jak czytać pracę, co w niej znajdziemy i dlaczego tak a nie inaczej zostało to poukładane, jest chyba zbyt duża.

Sama praca została jednak przygotowana bardzo starannie. Wprowadzenie do podstaw sonochemii i fotokatalizy, jak również zestawienie tych dwóch technik razem, zostało opisane na bardzo dobrym poziomie. Wstęp jest wartościowym omówieniem tematu, z którego czytelnik może uzyskać nietrywialne informacje. Całość jest dobrze ilustrowana własnymi lub zapożyczonymi (za zgodą odpowiednich wydawnictw) rysunkami i schematami.

Pierwsza z przedstawionych prac (Artykuł 1) jest patentem przyznany w 2015 roku przez Urząd Patentowy RP opisujący sonofotokatalityczną metodę osadzania cząstek metali i ich tlenków na powierzchni półprzewodników (nazwaną przez autorów sonofotoosadzaniem) oraz aparaturę umożliwiającą przeprowadzenie takiego procesu. Opis nowej techniki modyfikacji półprzewodników w formie proszków został zilustrowany kilkoma praktycznymi przykładami. Wskazano czynniki odgrywające istotną rolę w syntezie nowych materiałów. Z kolei w Artykułach 2 i 4, opublikowanych odpowiednio w *Applied Catalysis B: Environmental* (2014) i w *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2016), opisano zastosowanie metody sonofotoosadzania do depozycji nanocząstek palladu lub dwuskładnikowych układów Pd-Fe i Pt-Fe na powierzchni TiO₂ lub TiO₂ osadzonego na zeolicie Y. Otrzymane fotokatalizatory testowano w reakcjach utleniania metanolu w fazie gazowej (Artykuł 2) i fenolu w fazie ciekłej (Artykuł 4). Artykuły 3 i 5 (*ChemCatChem*, 2016 i *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017) opisują fotokatalizatory testowane pod kątem selektywnego utleniania alkoholu benzyloвого do benzaldehydu. Przedmiotem badań były tu materiały na bazie TiO₂ naniesionego na zeolit, na których osadzano związki żelaza wykorzystując acetyloacetonian żelaza(III) jako prekursor. W gotowych materiałach większość żelaza

występowała w postaci Fe_2O_3 i szczawianu żelaza(III). Ostatnim artykułem wchodzącym w skład rozprawy jest praca przeglądowa (Artykuł 6, *Molecules*, 2017) przedstawiająca technikę sonofotoosadzania w porównaniu ze znacznie popularniejszym sonoelektroosadzaniem. Według Autorki jedyną grupą badawczą stosującą i rozwijającą metodę sonofotoosadzania jest właśnie grupa Profesora Colmenaresa.

Oprócz zaproponowania i rozwinięcia nowatorskiej, tytułowej metody osadzania dużym atutem prac wchodzących w skład rozprawy Pani Magdziarz jest wnikliwa analiza składu i morfologii uzyskiwanych próbek i porównanie ich z fotokatalizatorami uzyskanymi poprzez zastosowanie metod fotoosadzania i sonoosadzania. W pracach wykorzystane są techniki DRS, XRD, XPS, EDS, TEM, spektroskopia Mössbauera, porozymetria. Dzięki nim Autorka mogła zaproponować wyjaśnienie nie tylko mechanizmów powstawania nanocząstek w warunkach sonofotoosadzania, ale również podjęła się wyjaśnienia różnic w obserwowanej fotoaktywności otrzymanych fotokatalizatorów. Słabym punktem recenzowanych prac jest niewielka liczba porównywanych materiałów (od dwóch-trzech do sześciu w każdej publikacji). Zwiększenie liczby materiałów w każdej serii, szczególnie poprzez dodanie materiałów referencyjnych, czyli fotokatalizatorów nie zawierających żelaza (m.in. $\text{TiO}_2/\text{ZeSPD}$) i nie zawierających zeolitu (m.in. $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SPD}$), ułatwiłoby interpretację wyników i ustalenie roli tych komponentów oraz efektu SPD w testowanych reakcjach fotokatalitycznych.

W recenzowanej pracy znalazłem pewne błędy i nieścisłości, spośród których wymienię następujące:

1. We wstępie do fotokatalizy, powołując się na literaturę, Autorka dzieli reakcje fotokatalityczne ze względu na ich mechanizm na fotokatalizę bezpośrednią i pośrednią (*direct*, *indirect*), przy czym fotokatalizą pośrednią nazywa reakcję fotochemiczną, w której substrat absorbuje światło i ulega przekształceniu w obecności niewzbudzonego katalizatora. W świetle aktualnie obowiązującej definicji fotokatalizy (wg IUPAC) reakcja taka w ogóle nie może być nazwana fotokatalityczną. Co więcej, na rysunku 1.12 błędnie przypisano tym dwóm przypadkom rysunki a) i b), bowiem zarówno w części a) jak i b) przedstawiono obydwa mechanizmy równocześnie.
2. W równaniu 3.7 niepoprawnie zapisano cząsteczkę HCN, a równanie 3.15 nie zostało poprawnie zbilansowane.
3. W części rozprawy metal oznaczany jest symbolem M (poprawnie), a w części skrótem Me (niepoprawnie, gdyż jest on zarezerwowany dla grupy metylowej). Na stronie 58 pojawia się również dziwny zapis ligandu $(\text{acac})_2$.
4. W Artykułach 2, 4, 5 przedstawiono zaskakująco niskie wartości szerokości przerwy wzbronionej dla modyfikowanych próbek TiO_2 (nawet 2,08 eV). Moim zdaniem wartości te wynikają z błędnej interpretacji odpowiednich przekształceń Tauca widm przedstawionych w odpowiednich publikacjach, gdyż depozycja nanocząstek metalu lub ich tlenków nie może w tak istotny sposób zmienić struktury elektronowej ziaren TiO_2 .

5. W Artykule 4 niejasne jest znaczenie czterech ostatnich kolumn w Tabeli 2. Prawdopodobnie oznaczenia Pd/Fe i Pt/Fe powinny być tytułami dwóch ostatnich kolumn.
6. Trudno ocenić, na ile różna, a na ile podobna jest aktywność i selektywność działania fotokatalizatorów przedstawionych na rysunku 5 w Artykule 5, gdyż nie podano informacji o błędach pomiarowych czy statystycznych. Podobnych informacji brakuje również w innych pracach.
7. Wzór szczawianu żelaza(III) to $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, a nie $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Warto pamiętać również, że stopień utlenienia pierwiastka w nazwie związku zapisuje się w nawiasie przylegającym do nazwy pierwiastka (bez odstępów), np. „tytan(IV)”, a nie „tytan (IV)”.

Dobra rozprawa doktorska nie może wyczerpywać tematu. Wręcz przeciwnie, powinna prowokować do jego drażnienia i zmuszać do stawiania nowych pytań. Kilka z nich chciałbym przedstawić jeszcze przed publiczną obroną:

1. Można postawić hipotezę, że za zwiększoną aktywność fotokatalityczną materiałów poddanych sonofotoosadzaniu mogą być odpowiedzialne względnie trwałe rodniki generowane w trakcie syntezy. Ich obecność mogłaby zostać potwierdzona przy pomocy spektrometrii EPR. Czy tego typu hipoteza była rozpatrywana? Czy Doktorantka potrafiłaby przedstawić argumenty przemawiające za tą hipotezą lub przeciw niej?
2. Jak wynika z wniosków przedstawionych w Artykule 2 podczas sonofotoosadzania powstaje głównie metaliczny pallad, podczas gdy w trakcie fotoosadzania powstają stosunkowo duże ilości tlenku palladu. Autorka tłumaczy to redukującymi właściwościami sonogenerowanych rodników H^\bullet , jednak podczas działania ultradźwięków powstają również silne utleniacze, jak chociażby rodniki hydroksylowe. Dlaczego one nie miałyby odgrywać istotnej roli w procesie utleniania?
3. W Artykule 2 zwrócono uwagę na nietypowy przebieg utleniania metanolu w obecności 0.5%Pd/P90/SPD (Rysunki 6, 7). Czy są to wyniki powtarzalne? Jak można je wytłumaczyć?
4. Przedstawione w Artykule 4 wyniki testów fotokatalitycznych nie wykazują kinetyki pierwszego rzędu, typowej dla modelu Langmuira-Hinshelwooda. Po dość szybkim początkowym przebiegu reakcja utleniania fenolu praktycznie zatrzymuje się. Dlaczego? Jaka może być rola żelaza w przedstawionej grupie fotokatalizatorów?
5. Czy do opisanej w Artykule 3 konwersji alkoholu benzyłowego w benzaldehyd konieczna jest obecność żelaza lub/i zeolitu w próbce? Jak wyglądałby przebieg tej reakcji w obecności $\text{TiO}_2/\text{Ze}(\text{SPD}, \text{UI})$ i $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SPD}$?

Uważam, że przedstawiona przez Panią mgr inż. Agnieszkę Magdziarz praca stanowi istotny wkład w rozwój nowatorskiej metody sonofotoosadzania, która z pewnością może być bardzo użyteczna w kontekście syntezy fotokatalizatorów. W czterech z pięciu artykułów Doktorantka jest pierwszym autorem, w jednej drugim (po swoim promotorze), we wszystkich



prof. dr hab. Wojciech Macyk

Grupa Fotokatalizy, Kierownik Zakładu Chemii Nieorganicznej, Prodziekan ds. badań i współpracy

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

✉ macyk@chemia.uj.edu.pl, ☎ (+48)126862494, 🌐 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

tych pracach jest również autorem korespondencyjnym. Przedstawione oświadczenia współautorów potwierdzają wiodącą rolę Pani Magdziarz w przygotowaniu tych prac. Wkład pozostałych autorów (innych niż promotor) polegał na przeprowadzeniu pomiarów jedną z metod (m.in. XRD, TEM, XPS, Mössbauer) i analizie uzyskanych wyników. Synteza fotokatalizatorów, wykonanie i interpretacja pomiarów umożliwiających uzyskanie podstawowych informacji na ich temat (widma odbiciowe, porozymetria, testy fotokatalityczne), a także w dużej mierze przygotowanie i „obrona” manuskryptów, były dziełem Pani Magdziarz. Nie mam żadnej wątpliwości, że posiadała ona umiejętności krytycznej analizy literatury (o czym świadczy wstęp i artykuł przeglądowy), prowadzenia badań i interpretacji wyników w zakresie sonochemii, fotokatalizy oraz syntezy i charakteryzowania materiałów hybrydowych (artykuły oryginalne) oraz ma doświadczenie z realizacją prac badawczo-rozwojowych (wnioski patentowe). Należy zwrócić również uwagę na pozostałe osiągnięcia Doktorantki obejmujące pięć innych publikacji, współautorstwo rozdziału książki wydawnictwa Wiley-VCH, uzyskanie projektu Preludium i udział w projektach Marie Curie International Reintegration Grant oraz Sonata Bis.

Biorąc pod uwagę wartość naukową przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej uważam, że spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim w artykule 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Magdziarz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie zwracam się do Rady Naukowej IChF PAN z wnioskiem o wyróżnienie ocenianej rozprawy.