

Gdańsk, 31 października 2017

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 Agnieszki Magdziarz

pt. *Sonophotodeposition: coupling of sonication and photodeposition in the synthesis of titanium dioxide-based photocatalytic materials*

promotor: dr hab. Juan Carlos Colmenares Quintero

Ditlenek tytanu jest materiałem półprzewodnikowym, który znalazł zastosowanie między innymi w procesie fotokatalizy heterogenicznej. Fotokatalizatory półprzewodnikowe mogą być stosowane do degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej oraz gazowej, do generowania wodoru w procesie fotorozkładu wody, w powierzchniach samoczyszczących, do fototransformacji związków organicznych, a także w procesie tzw. sztucznej fotosyntezy. Aktywność fotokatalityczna materiałów półprzewodnikowych ściśle zależy od ich właściwości powierzchniowych, które z kolei mogą być regulowane warunkami preparatyki. W tym odniesieniu tematyka dysertacji jest aktualna i wypełnia zapotrzebowanie na badania w zakresie opracowywania nowych metod preparatyki a także otrzymywania nowych materiałów o właściwościach fotokatalitycznych.

Dysertacja przygotowana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie zawiera zwarte opracowanie (43 strony), w którym najważniejsze osiągnięcia pracy doktorskiej a także opublikowane artykuły wchodzące w skład rozprawy doktorskiej (1 patent 4 artykuły oryginalne oraz 1 artykuł o charakterze przeglądowym opublikowane w czasopiśmie z bazy JCR). W krótkim opracowaniu Doktorantka przedstawiła podstawy teoretyczne procesu sonochemicznego oraz fotochemicznego, cel pracy, najważniejsze wyniki badań oraz podsumowanie uzyskanych wyników. Dysertacja została przygotowana w języku angielskim i zawiera również streszczenie zarówno w języku angielskim jak i polskim a także wykaz dorobku naukowego Doktorantki. Wykorzystywana metodyka badawcza a także proces planowania doświadczeń zostały w sposób bardzo przejrzysty przedstawione w

postaci schematu oraz zebrane w postaci tabelarycznej.

Celem obszernych badań przeprowadzonych przez mgr Agnieszkę Magdziarz w części eksperymentalnej było opracowanie i przetestowanie nowej metody oraz zaprojektowanie i przetestowanie urządzenia wykorzystującego ultradźwięki oraz promieniowanie UV do syntezy fotokatalizatorów na bazie TiO_2 . W części doświadczalnej Doktorantka w sposób zwarty, ale szczegółowo omówiła stosowaną metodykę badawczą a także omówiła najważniejsze wyniki badań. Badania objęły:

- opracowanie metody oraz urządzenia do sonofotocemicznej metody otrzymywania fotokatalizatorów;
- preparatykę serii próbek fotokatalizatorów typu TiO_2 modyfikowany nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi (Pd/TiO_2 ; $\text{Fe/TiO}_2/\text{zeolit}$; $\text{Pt-Fe/TiO}_2/\text{zeolit}$; $\text{Pd-Fe/TiO}_2/\text{zeolit}$ oraz $\text{Fe/TiO}_2/\text{zeolit}$);
- charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych próbek z wykorzystaniem takich technik jak DR/UV-Vis, XPS, XRD, EDXRF, spektroskopia Mössbauer'a, HRTEM-EDS, SEM-EDS, analiza BET oraz ICP-MS;
- ocenę aktywności fotokatalitycznej w modelowych reakcjach, takich jak: utlenianie metanolu w fazie gazowej, selektywne utlenianie alkoholu benzyłowego w fazie wodnej oraz utlenianie fenolu w fazie wodnej.

Do najważniejszych osiągnięć pracy stanowiących jednocześnie element nowości naukowej zaliczam:

- opracowanie nowej metody preparatyki fotokatalizatorów (wykorzystującej jednocześnie ultradźwięki oraz promieniowanie UV do osadzania nanocząstek metalicznych na powierzchni półprzewodnika) a także próbę wyjaśnienia roli procesu fotochemicznego oraz sonochemicznego podczas sonofotoosadzania;
- korelację właściwości powierzchniowych (w tym ilości nanocząstek metalicznych) z właściwościami otrzymanych materiałów w wybranych reakcjach fotokatalitycznych;
- wyjaśnienie wpływu ilości nanocząstek metalicznych osadzonych na powierzchni matrycy półprzewodnikowej na wydajność oraz selektywność w reakcji utleniania alkoholu benzyłowego.

Część doświadczalna została dobrze zaplanowana, prezentacja i omówienie wyników są przeprowadzone w sposób klarowny i spójny. Praca została również bardzo starannie przygotowana pod względem edytorskim. Poniżej wymieniono najważniejsze pytania oraz uwagi dotyczące dysertacji:

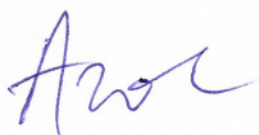
1. Podczas publicznej obrony pracy doktorskiej, prosiłabym Doktorantkę o przedstawienie głównych hipotez badawczych (zabrakło mi tego w pracy);
2. Proszę o wyjaśnienie, jakie były warunki preparatyki próbki Pd-TiO_2 metodą fotodepozycji (próbka odniesienia 1%Pd/P90/PD opisana w *artykule 2*). Z opisu w artykule wynika, że większa zawartość formy PdO w nanocząstkach metalicznych jest efektem obecności nadmiaru tlenu (pochodzącego z liganda prekursora oraz tlenu z powietrza), który powodował utlenianie palladu do PdO. Czy tlen nie był usuwany przed procesem fotoosadzania poprzez przepłukiwanie roztworu gazem inertnym podobnie jak w procesie sonofotoosadzania?

3. W przypadku układów kompozytowych (takich jak matryca półprzewodnika modyfikowana powierzchniowo nanocząstkami platyny i żelaza) w mojej opinii nie powinno się wyznaczać na podstawie widm DR/UV-Vis szerokości pasma wzbronionego (E_g) dla otrzymanego kompozytu. Powierzchniowa modyfikacja nie będzie raczej powodować typowego „zwężenia” pasma wzbronionego czy pojawienia się nowych pasm energetycznych jak to się dzieje w przypadku domieszkowania – więc jest to chyba za duże uproszczenie;
4. Jaka była stabilność otrzymanych próbek (szczególnie w przypadku próbek modyfikowanych powierzchniowo żelazem)?
5. Czy otrzymane próbki wykazywały aktywność pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego?.

Powyższe uwagi, poczynione z obowiązku recenzenta, w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości poznawczej i aplikacyjnej rozprawy. Należy podkreślić, że rozprawa cechuje się wysokim poziomem naukowym a przedstawione wyniki badań są spójne. Praca ma istotne zalety metodyczne i stanowi oryginalne osiągnięcie Doktorantki w zakresie lepszego zrozumienia wpływu metody sonofotocemicznej na właściwości powierzchniowe oraz fotokatalityczne TiO_2 modyfikowanego nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi. Doktorantka zaprezentowała dużą sprawność i samodzielność w prowadzeniu badań eksperymentalnych i interpretacji wyników tych badań. Przeprowadzone badania eksperymentalne pozwoliły Jej na osiągnięcie celu pracy zdefiniowanego na początku rozprawy.

Na podkreślenie zasługuje fakt, iż mgr Agnieszka Magdziarz jest współautorem 10 artykułów opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR, 1 patentu oraz 1 rozdziału w monografii.

Reasumując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa pt. „*Sonophotodeposition: coupling of sonication and photodeposition in the synthesis of titanium dioxide-based photocatalytic materials*” 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 Instytutu Chemii Fizycznej PAN o dopuszczenie mgr Agnieszki Magdziarz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wydaje się również, że złożoność rozwiązywanego zagadnienia, obszerny zakres pracy, duża wnikliwość i rzetelność Doktorantki w prowadzeniu pracy naukowej a także bogaty dorobek naukowy zasługują na wyróżnienie pracy i wnioskuję o rozważenie takiego wniosku.



Adriana Zaleska-Medynska