

Dr hab. inż. Anna Skwierawska

13.08.2018

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych

Recenzja pracy doktorskiej pani mgr inż. Martyny Marchelek

Zatytułowanej: „Kompozyty półprzewodnikowe: metody otrzymywania, charakterystyka i fotoaktywność”

Fotokatalityczne właściwości TiO_2 wykorzystywane są od lat w procesach degradacji związków organicznych w fazie gazowej i ciekłej. Podstawowym mankamentem zastosowania tlenku tytanu(IV) jest fakt, że absorbuje on prawie wyłącznie promieniowanie UV, dlatego podczas fotokatalizy wykorzystane jest zaledwie od 3 do 5% promieniowania słonecznego. Z tego względu synteza półprzewodników tytanowych aktywnych w zakresie promieniowania widzialnego ($\lambda > 400$ nm) stanowi podstawowy kierunek badań wielu ośrodków naukowych zajmujących się fotokatalizą.

Fotokatalizatory o podwyższonej aktywności w UV lub aktywne pod wpływem światła widzialnego otrzymuje się zwykle poprzez domieszkowanie TiO_2 niemetalami (takimi jak: azot, siarka, węgiel, bor, fosfor, fluor oraz jod), lub poprzez osadzenie na powierzchni półprzewodnika cząstek mono- oraz bimetalicznych. Ważnymi parametrami podczas prowadzenia fotodepozycji, na co szczególną uwagę zwróciła Doktorantka, są: natężenie promieniowania, długość drogi optycznej, oraz zdolność wiązki do równomiernej penetracji całej objętości mieszaniny reakcyjnej.

Należy zaznaczyć, że metale szlachetne niezaadsorbowane na powierzchni fotokatalizatora posiadają słabe właściwości fotokatalityczne, natomiast cząstki metali osadzone na powierzchni półprzewodnika mają zdolność magazynowania elektronów. Właściwości absorpcyjne nanocząstek metali zależą od: wielkości, kształtu i struktury elektronowej metalu. Zwiększanie rozmiaru cząstek metali szlachetnych (tj. platyna, pallad) powoduje asymetryczne poszerzenie i przesunięcie maksimum pasma absorpcji od 200 do 1750 nm. Istotna jest także liczebność nanocząsteczek, zbyt duża ich ilość prowadzi bowiem do zmniejszenia powierzchni właściwej fotokatalizatora.

Zwiększenie aktywności fotokatalitycznej można również osiągnąć wykorzystując bardziej złożone układy a mianowicie nanocząstki bimetaliczne. W tym przypadku bardzo ważne są: rodzaj metalu, rozmiar i kształt osadzanych cząstek, a także sposób ich adsorpcji i rozpowszechnienia na powierzchni fotokatalizatora, a także powstający ładunek wokół struktur metalicznych. Przeniesienie elektronów w strukturze bimetalicznej pozwala na zahamowanie procesu adsorpcji produktów rozkładu, a jednocześnie zwiększenie adsorpcji grup hydroksylowych umożliwia przyspieszenie reakcji fotokatalitycznych.

Ulepszanie właściwości fotokatalitycznych osiąga się poprzez zastosowanie odpowiednich kompozytów. Przykładem takiego fotokatalizatora jest układ złożony z $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$. Tytanium strontu to półprzewodnik typu *p* o strukturze perowskitu, posiadający podobną szerokość przerwy energetycznej do TiO_2 (ok. 3,1 eV). Jednak krawędź pasma przewodnictwa SrTiO_3 jest przesunięta o 200 mV w kierunku potencjału o niższej energii w stosunku do TiO_2 . Dzięki czemu otrzymany układ umożliwia: przepływ elektronów w strukturze kompozytu, separację fotogenerowanych ładunków i w konsekwencji poprawę właściwości fotokatalitycznych.

To właśnie ten ostatni typ katalizatorów, dodatkowo modyfikowany nanocząstkami metali szlachetnych lub kropkami kwantowymi (QD) był przedmiotem badań prowadzonych przez Doktorantkę, a powstały cykl pięciu publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej stanowi podstawę oceny oryginalności rozwiązania problemu naukowego.

Dokonując oceny prezentowanej rozprawy w takiej formie należy określić udział pani mgr Martyny Marchelek w przygotowaniu każdego z manuskryptów oraz wywiązać się z realizacji podstawowych celów pracy, którymi były:

1. Projektowanie trwałych materiałów fotoaktywnych lub modyfikacja stosowanych już półprzewodników wykazujących wysoką aktywność pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego umożliwiającą fotorozkład w środowisku wodnym jak i gazowym.
2. Preparatyka fotokatalizatorów w postaci wieloskładnikowych kompozytów i fotokatalizatorów modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami metali szlachetnych oraz kropkami kwantowymi.
3. Próby wyjaśnienia mechanizmu fotowzbudzenia nowych materiałów oraz określenia mechanizmu rozkładu fenolu (w fazie wodnej) i toluenu (w fazie gazowej). Pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis oraz Vis.
4. Określenie wpływu rodzaju i ilości metalu na aktywność fotokatalityczną półprzewodnika w reakcji degradacji modelowych związków organicznych.

Analizując oświadczenia współautorów można stwierdzić iż w każdym przypadku otrzymane katalizatory, a w przypadku trzech prac wszystkie, były wynikiem pracy mgr Martyny Marchelek. O niewątpliwie znaczącym udziale Doktorantki w każdej z ocenianych publikacji świadczy również fakt, iż powstały one dzięki środkom pochodzącym z własnych grantów. Pierwszy dla Młodych Naukowców wspierany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (BMN nr 538-8620-B059-15) i drugi PRELUDIUM8 wspierany przez Narodowe Centrum Nauki (UMO-2014/15/N/ST8/03753). Natomiast opis projektu doktorskiego wskazuje jednoznacznie, że jest on przykładem dobrze zaplanowanej i wykonanej pracy badawczej. Ponadto umieszczenie w omawianym dokumencie tabeli przedstawiającej cel i zakres pracy w odniesieniu do każdego z artykułów znakomicie ułatwia ocenę realizacji zadań składających się na pracę doktorską.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionej do recenzji pracy, zaliczam:

1. Syntezę nowych półprzewodników aktywnych w procesach fotodegradacji pod wpływem promieniowania z zakresu Vis lub słonecznego;
2. Zdefiniowanie wpływu warunków syntezy fotokatalizatorów na: skład, morfologię, właściwości powierzchniowe;
3. Sprawdzenie aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów podczas degradacji toluenu i fenolu;
4. Próby wyjaśnienia procesu tworzenia „efektywnego heterozłącza” w strukturze wieloskładnikowych kompozytów półprzewodnikowych

5. Określenie mechanizmu fotowzbudzenia półprzewodników o szerokiej przerwie wzbronionej (P25, TiO_2 , SrTiO_3 , KTaO_3) modyfikowanych nanocząstkami platyny oraz kropkami kwantowymi CdTe użytymi do degradacji toluenu w fazie gazowej, oraz SrTiO_3 modyfikowanego nanocząstkami rodu a także kompozytu $\text{BiOI-TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ zastosowanych w reakcji degradacji fenolu w fazie wodnej;
6. Zastosowanie fenolu znakowanego izotopowo węglem ^{13}C w celu wyjaśnienia mechanizmu jego fotodegradacji w zakresie UV oraz Vis w obecności takich fotokatalizatorów jak: SrTiO_3 modyfikowanego nanocząstkami rutenu oraz kompozytu $\text{BiOI-TiO}_2/\text{SrTiO}_3$.
7. Zastosowanie techniki paramagnetycznego rezonansu elektronowego EPR w celu zdefiniowania indywiduów odpowiedzialnych za degradację fenolu w roztworze wodnym zarówno pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis jak i Vis;
8. Użycie odpowiednich zmiataczy indywiduów w celu zdefiniowania ich udziału w procesach utleniania i redukcji.
9. Wykonanie kompleksowej charakterystyki fotokatalizatorów, a także korelacja struktury, morfologii oraz składu wybranych kompozytów z aktywnością fotokatalityczną.

Materiały półprzewodnikowe otrzymano i scharakteryzowano w standardowy sposób, korzystając ze znanych metod syntez i przeprowadzając typowe analizy. W celu określenia mechanizmu działania fotokatalizatorów również zastosowano znane techniki. Tak więc elementem nowości w tym względzie jest modyfikacja, która umożliwiła zmianę składu, morfologii a tym samym właściwości fotochemicznych nowych materiałów. W porównaniu do tlenku tytanu(IV) niewątpliwym osiągnięciem jest więc możliwość prowadzenia fotokatalizy w świetle widzialnym. Niemniej jednak lektura recenzowanych manuskryptów nasuwa kilka pytań:

1. Czy w każdym przypadku określono wpływ stężenia fenolu/toluenu na sprawność procesu fotodegradacji?
2. Zamieszczony w publikacji opisanej numerem 3 schemat degradacji jest bardzo uproszczony. Czy możliwe jest przedstawienie bardziej dokładnej wersji?
3. Czy w żadnym przypadku prowadzonych prób fotodegradacji nie stwierdzono obecności produktów o większej masie cząsteczkowej, powstałych na skutek rekombinacji pośrednich indywiduów?
4. Czy w każdym przypadku określono ilość powstającego tlenku węgla(IV)?

5. Zostało wykazane, że otrzymane fotokatalizatory są trwałe w kolejnych czterech cyklach zastosowania. Czy możliwa jest ich pełna regeneracja, jeśli nie to w jaki sposób należy je utylizować?
6. Czy syntezowane fotokatalizatory zawierające metale szlachetne lub ziem rzadkich nadają się do usuwania fenolu i/lub toluenu z próbek rzeczywistych zawierających na przykład związki siarki? Czy takie próby zostały przeprowadzone?

Przedstawiony do recenzji materiał został przygotowany przejrzyście i z należytą starannością. Tłumaczy to obecność tylko pojedynczych błędów, głównie tzw. literówek. Na uwagę zasługuje dorobek naukowy mgr Martyny Marchelek, na który składają się: pięć prac stanowiących podstawę dysertacji, kolejne cztery (nie uwzględnione w dysertacji) oraz dwie monografie. Doktorantka dodatkowo prezentowała wyniki swoich badań podczas 23 konferencji naukowych. W czasie trwania Studium Doktoranckiego odbyła cztery staże zagraniczne i jeden krajowy. Była kierownikiem dwóch projektów (Młodych Naukowców wspierany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego BMN nr 538-8620-B059-15; PRELUDIUM8 nr UMO-2014/15/N/ST8/03753) oraz wykonawcą czterech innych (IUVENTUS PLUS nr 0132/IP2/2015/73; PHOTOAIR nr POL-NOR/207686/18/2013; SONATA nr 2011/D/ST5/05284; NanoBRIDGES nr PIRSES-GA-2011-295128).

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska pani mgr inż. Martyny Marchelek spełnia w pełni wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego, Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo wnioskuję o wyróżnienie doktoratu pani mgr Martyny Marchelek z uwagi na bogaty dorobek naukowy i jednocześnie spełnienie w tej kwestii regulaminu wyróżnienia doktoratów na Wydziale Chemii UG - w przypadku czterech spośród pięciu prac stanowiących podstawę dysertacji Doktorantka jest pierwszym autorem.


Anna Skwierawska