



Zachodniopomorski
Uniwersytet
Technologiczny

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i
Inżynierii Środowiska
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Tel. (91) 449 4730
Prof. dr hab. inż. Beata Tryba
e-mail: beata.tryba@zut.edu.pl

Szczecin, 25.08.2018 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Martyny Marchelek pt. "Kompozyty półprzewodnikowe: metody otrzymywania, charakterystyka i fotoaktywność"

Tematyka badawcza

Tematyka pracy badawczej, której podjęła się Doktorantka jest bardzo aktualna i rozwijana przez wielu naukowców zarówno w kraju jak i na świecie ze względu na poszukiwanie bezodpadowych i ekologicznych metod usuwania zanieczyszczeń organicznych z fazy gazowej i wodnej. W tym kontekście półprzewodnikowe materiały fotokatalityczne cieszą się dużym zainteresowaniem, ich preparatyka, modyfikacja oraz badania aplikacyjne są prowadzone w wielu ośrodkach naukowych. Jednakże wciąż poszukuje się nowych materiałów, o zwiększonych właściwościach fotokatalitycznych w zakresie światła widzialnego, które byłyby stabilne i łatwe w użyciu, szczególnie w fazie wodnej. Dlatego też Doktorantka w swojej pracy badawczej podjęła się preparatyki nowych, złożonych, kilkuskładnikowych układów kompozytowych w oparciu o półprzewodniki o zróżnicowanej szerokości pasma wzbronionego. Celem pracy było spreparowanie układów, w których następowałoby wzbudzenie w zakresie światła widzialnego półprzewodnika o wąskiej przerwie energetycznej lub osadzonego na powierzchni metalu szlachetnego i przekazanie ładunku do półprzewodnika szerokopasmowego. Doktorantka bazowała na znanych i opisanych już pojedynczych półprzewodnikach i próbowała stworzyć kompozyt o nowych właściwościach. Dodatkowo dla zwiększenia absorpcji w zakresie światła widzialnego zastosowała osadzanie na powierzchni kompozytów nanocząstek platyny oraz innych metali szlachetnych, które były rzadko stosowane i opisywane w literaturze, tj. nanocząstki rodu oraz rutenu. Nowością pracy było także zmodyfikowanie kompozytów poprzez depozycję na ich powierzchni kropek kwantowych w postaci CdTe. Doktorantka w swojej pracy wykazała się znajomością wielu technik preparatyki, tj. hydrotermalna, elektrochemiczna, metoda radiolizy, mikroemulsyjna i zol-żel. Swoje badania nie ograniczała tylko do struktur 2D, ale także rozwijała preparatykę fotokatalizatorów tzw. trzeciej generacji, o zorganizowanych mikrostrukturach 3D w postaci nanorurek, nanoprętów, itp. Zastosowanie wielu zaawansowanych technik analitycznych materiałów półprzewodnikowych, tj. XPS, EPR, XRD, TEM, SEM, metody spektroskopii FTIR,



DZIEKANAT
Wydziału Chemii UG

Wpłynęło dn. 29.08.2018r.

L.dz. 8010-HCh/KC-1750/18

UV-Vis oraz Ramana i fotoluminescencja pozwoliło Doktorantce na bardzo dobrą ocenę właściwości fizyko-chemicznych spreparowanych materiałów. Obecność heterozłącza na krawędzi półprzewodników, które ułatwia transport ładunku w określonym kierunku jest zagadnieniem bardzo interesującym i często badanym przez naukowców w obecnym czasie. W świetle tego podjęta tematyka pracy badawczej Doktorantki jest bardzo aktualna i nastawiona na rozwiązanie ważnych zagadnień z dziedziny fotokatalizy.

Układ pracy i dorobek naukowy Doktorantki

Przedstawiona do recenzji praca Pani mgr inż. Martynty Marchelek pt.: „*Kompozyty półprzewodnikowe: metody otrzymywania, charakterystyka i fotoaktywność*” została przygotowana w formie przewodnika po publikacjach, stanowiących rozprawę doktorską. Rozprawa doktorska zawiera omówienie wyników badań na podstawie opublikowanych 5 artykułów w bardzo dobrych czasopismach o łącznym współczynniku oddziaływania IF 5-letnim = 22,192, na co składa się jeden artykuł w czasopiśmie Journal of Catalysis, 2 artykuły w Applied Surface Science, 1 w Molecular Catalysis oraz 1 w Catalysis Today. W czterech z tych publikacji Doktorantka jest pierwszym autorem, a w jednej z nich jest autorem na drugim miejscu. Z oświadczeń Doktorantki oraz współautorów publikacji wynika, że Pani Martyna Marchelek miała dominujący wpływ na powstanie tych publikacji, jej wkład polegał często na przygotowaniu manuskryptu, wykonaniu preparatyki forokatalizatorów, dokonaniu ich charakterystyki oraz oceny aktywności fotokatalitycznej. W niektórych zaawansowanych technikach badawczych, tj. SEM, XPS, EPR oraz XRD pomagali Doktorantce inni pracownicy, którzy byli współautorami publikacji. Dobre publikacje wymagają często wykorzystania szeregu różnych metod badawczych do lepszego opisu zachodzących zjawisk i mechanizmów reakcji oraz charakterystyki materiałowej, dlatego też w publikacjach, będących podstawą dysertacji występuje dość dużo współautorów, oprócz Doktorantki jest ich często od 4 do 6, ale ich udział jest w pełni uzasadniony.

Na dorobek naukowy Doktorantki, oprócz wymienionych wcześniej 5 publikacji z listy Filadelfijskiej, składają się dodatkowo 4 publikacje w czasopismach o wysokiej randze i dużym współczynniku IF tj. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Advances in Colloid and Interfaces Science oraz Environmental Science, a także 2 monografie anglojęzyczne. Biorąc pod uwagę działalność naukową i osiągnięcia Pani mgr inż. Martynty Marchelek, można stwierdzić, że plasuje się Ona w gronie najlepszych doktorantów. W latach 2014/2015 była laureatką stypendium dla najlepszych doktorantów, a rok później otrzymywała stypendium z dotacji projakościowej za osiągnięcia naukowe. Pani mgr inż. Martyna Marchelek może pochwalić się także kierowaniem grantu PRELUDIUM, który otrzymała z NCN oraz udziałem w czterech innych grantach, w tym trzech finansowanych przez NCN, NCBiR i Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz w jednym grantie europejskim NanoBRIDGES, finansowanym przez 7th Framework Programme of the European Union-Marie Curie Actions, International Dimension – World Fellowships: International Research Staff Exchange Scheme (IRSES).

Aktywność naukowa Pani mgr inż. Martynty Marchelek to także udział w stażach zagranicznych i krajowych: 2 staże 3-miesięczne w National Institute for Environmental Studies w Tsukubie w Japonii oraz trochę krótsze staże na Uniwersytecie w Turynie we Włoszech, we Francji w Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, Université de Paris-Sud oraz na Uniwersytecie

Jagiellońskim w Krakowie.

Podsumowując tę część recenzji stwierdzam, że dorobek naukowy Doktorantki jest wybitny, a jej aktywność naukowa związana z realizacją grantów badawczych i prowadzeniem badań naukowych w ośrodkach zagranicznych zasługuje na pochwałę.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani Martynty Marchelek składa się z opisu projektu doktorskiego, który obejmuje wprowadzenie do tematyki badań, a następnie jest cel badań, wstęp do artykułów oraz omówienie treści artykułów, które zostały podzielone na dwie zasadnicze części: (1) procesy fotodegradacji zanieczyszczeń w fazie gazowej oraz (2) procesy fotodegradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej. Przed opisem projektu doktorskiego znajduje się lista publikacji, stanowiących dysertację, spis rysunków i tabel oraz spis symboli i skrótów. Uważam, że spis rysunków i tabel powinien znajdować się dopiero po opisie projektu doktorskiego. Rozprawa zakończona jest podsumowaniem, po czym następuje spis literatury, załączone są artykuły, będące treścią rozprawy doktorskiej, oświadczenia współautorów oraz dorobek naukowy. Układ dysertacji jest logiczny. Doktorantka dokonała tabelarycznego i skrótowego zestawienia merytorycznej treści artykułów. W tabeli znajduje się cel badań, hipoteza badawcza, zastosowana metodyka preparatyki fotokatalizatorów, rodzaj otrzymanych materiałów oraz zastosowana reakcja modelowa wraz z opisem najlepszych wyników. Jest to zwięzłe podsumowanie wykonanej pracy badawczej przez Doktorantkę oraz Jej najważniejszych osiągnięć.

Ocena merytoryczna pracy

Celem pracy badawczej Doktorantki było opracowanie metody preparatyki fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym do degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie gazowej i wodnej. Jako modelowy związek w fazie gazowej wybrano toluen, a w fazie wodnej fenol.

Doktorantka skupiła się na preparatyce materiałów kompozytowych wieloskładnikowych oraz materiałów kompozytowych z osadzonymi cząstkami metali szlachetnych i kropek kwantowych. Jednym z celów pracy było zbadanie wpływu metody i warunków preparatyki na strukturę i morfologię otrzymanych fotokatalizatorów, a także zbadanie ich aktywności fotokatalitycznej i stabilności w kilku cyklach rozkładu. Doktorantka chciała osiągnąć dużą wydajność kwantową poprzez zastosowanie układów dwu i trójskładnikowych, w których następowałby transport wzbudzonych elektronów z pasma przewodnictwa półprzewodnika o mniejszej energii pasma wzbronionego do pasma przewodnictwa półprzewodników o większej energii pasma wzbronionego. Transport fotogenerowanych ładunków pomiędzy materiałami tworzącymi kompozyt pozwala także na lepszą separację ładunków i tym samym zahamowanie niekorzystnego procesu rekombinacji par elektron/dziura elektronowa.

Doktorantka w wyniku przeprowadzonych badań spreparowała dużą gamę materiałów fotokatalitycznych, dokonała oceny wpływu rodzaju i ilości składników w kompozycie oraz metody i warunków preparatyki na powstanie nanomateriałów o zróżnicowanych strukturach, wyłoniła materiały o największej aktywności fotokatalitycznej i stabilności w zakresie działania pod wpływem promieniowania widzialnego oraz UV-Vis. Duże osiągnięcia Doktorantki w preparatyce nowych fotokatalitycznych materiałów kompozytowych nie budzą wątpliwości, jednakże w niektórych publikacjach podczas analizy otrzymanych wyników Doktorantka mogłaby pokusić się o bardziej wnikliwą interpretację wyników.

W publikacjach brak jest charakterystyki widmowej zastosowanych źródeł światła do

wzbudzenia materiałów fotokatalitycznych. Ma to duże znaczenie w ocenie aktywności spreparowanych materiałów kompozytowych. Brak też informacji na temat wielkości energii pasma wzbronionego spreparowanych materiałów oraz położenia pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego składników kompozytu. Takie informacje pomogły zrozumieć w jakim kierunku przebiega transport nośników ładunku we wzbudzonych półprzewodnikach. W publikacji oznaczonej jako 1 zostało napisane, że najlepsza stabilizacja kompozytu $\text{KTaO}_3+\text{CdS}+\text{MoS}_2$ wynika z pozycji pasma walencyjnego i pasma przewodzenia w oparciu o cytowaną literaturę, ale brak jest konkretnych danych. W tej samej publikacji przemilczano fakt, że jednoskładnikowy materiał CdS posiadał także dużą aktywność fotokatalityczną w degradacji toluenu pod wpływem promieniowania UV-Vis oraz całkiem dobrą stabilizację, bardzo porównywalną do najlepszego kompozytu trójskładnikowego. Czy Doktorantka mogłaby to skomentować, czy wynika to z jego struktury czy też właściwości optycznych? Moim zdaniem nie zawsze mamy do czynienia z układami trójskładnikowych kompozytów, szczególnie gdy zawartość tego trzeciego składnika jest na poziomie 1% mol, jak np. w przypadku kompozytu $\text{KTaO}_3+\text{CdS}+\text{MoS}_2$, gdzie atom molibdenu zastępuje atom tantalalu w strukturze tantalalu, jest to raczej domieszka molibdenu.

W publikacji oznaczonej jako 2 nie do końca zgadzę się z przedstawionym na Rys. 9 schematycznym mechanizmem aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym kompozytów modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami platyny oraz kropkami kwantowymi CdTe. Jakkolwiek zarówno nanocząstki Pt jak i kropki kwantowe CdTe zwiększyły absorpcję półprzewodników w zakresie światła widzialnego, to badania fotoluminescencji wykazały, że w przypadku najbardziej aktywnej próbki $\text{KTaO}_3/\text{CdTe}-\text{Pt}$ otrzymanej poprzez depozycję Pt metodą radiolizy występował pik emisyjny dla kropek kwantowych w zakresie 522 nm, co oznaczało, że nośniki ładunków w CdTe po wzbudzeniu ulegają rekombinacji, czyli nie następuje transport elektronów z CdTe do matrycy półprzewodnika, jak to zostało pokazane na Rys. 9 (publikacja 2). Podobny pik emisyjny w widmie fotoluminescencji został zaobserwowany dla próbek $\text{SrTiO}_3/\text{CdTe}-\text{Pt}$ (z osadzaniem Pt metodą radiolizy i fotodepozycji). Za aktywność tych próbek w świetle widzialnym może odpowiadać też zwiększona liczba defektów powierzchniowych, a dokładnie obecność wakancji tlenowych. W składzie matrycy dla tych wszystkich próbek widać zmniejszoną zawartość tlenu po modyfikacji kropkami kwantowymi. Dodatkowo obecność defektów powierzchniowych potwierdziły badania spektroskopii Ramana. Im mniejsze rozmiary cząstek, tym szybsza rekombinacja, dlatego też w metodzie fotodepozycji Pt i CdTe pik emisyjny w zakresie 522 nm był mniej intensywny niż w metodzie radiolizy, gdzie cząstki były mniejszych rozmiarów i bardziej rozproszone na powierzchni.

Dużym osiągnięciem Doktorantki było spreparowanie mikrosfer SrTiO_2 oraz kompozytów $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_2$ w metodzie hydrotermalnej oraz modyfikacja tych materiałów nanocząstkami metali szlachetnych, tj. Rh, Ru oraz Pt. Doktorantka udowodniła, że w obecności Ru na powierzchni SrTiO_2 zachodzi plazmonowy rezonans powierzchniowy pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego, co skutkuje transferem elektronów ze wzbudzonych nanocząstek Rh do pasma przewodnictwa półprzewodnika oraz zwiększeniem jego aktywności w zakresie światła widzialnego. Następuje też zwiększenie separacji fotowzbudzonych nośników ładunku. Doktorantka udowodniła też zachodzący mechanizm degradacji fenolu i oznaczyła produkty jego rozkładu. Wyniki tych badań zostały opublikowane w bardzo dobrym czasopiśmie: *Journal of Catalysis*. W dalszych badaniach Doktorantka spreparowała potrójny kompozyt o strukturze 3D, który oprócz TiO_2 i SrTiO_2 , zawierał półprzewodnik o wąskiej przerwie wzbronionej na bazie

bizmutu. Jednakże okazało się, że struktury te są mniej aktywne w fotokatalitycznym rozkładzie fenolu pod wpływem światła widzialnego niż pojedyncze półprzewodniki, zawierające bizmut. Spośród potrójnych kompozytów najbardziej aktywny i stabilny w czterech cyklach rozkładu był ten o strukturze BiCl-TiO₂/SrTiO₃. Dlatego też Doktorantka postanowiła spreparować ten związek w postaci cienkich warstw na blaszce tytanowej, aby ułatwić separację fotokatalizatora z roztworu po procesie fotokatalitycznym. Udowodniła też poprzez zastosowanie różnych technik analitycznych, jak np. EPR, że w przypadku tego fotokatalizatora mechanizm rozkładu fenolu w świetle widzialnym przebiega głównie za pomocą wygenerowanych dziur elektronowych. Spreparowane cienkie warstwy składały się z nanorurek tytanowych spreparowanych w procesie elektrochemicznym z osadzonymi na ich powierzchni półprzewodnikami SrTiO₃ oraz BiCl w postaci cienkiej warstwy. Zastosowanie tak zorganizowanej struktury pozwoliło na osiągnięcie większego rozkładu fenolu niż w przypadku tego samego kompozytu w postaci proszkowej.

Podsumowując stwierdzam, że Doktorantka bardzo dobrze poradziła sobie z preparatyką i charakterystyką fotokatalizatorów w postaci wieloskładnikowych kompozytów oraz cienkich warstw, wykorzystując różne metody preparatyki i techniki analityczne do oceny ich właściwości fizyko-chemicznych oraz skutecznie zrealizowała postawione cele pracy badawczej. Przyniesione uwagi co do interpretacji wyników mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają w żaden sposób osiągnięć pracy badawczej Doktorantki.

Ostatecznie stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Martynty Marchelek spełnia warunki Ustawy o Tytułach i Stopniach Naukowych, w związku z tym przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę osiągnięcia naukowe Doktorantki i jej wkład w rozwój nowych materiałów fotokatalitycznych do procesów oczyszczania powietrza i wody, aktywnych w zakresie światła widzialnego, wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o wyróżnienie pracy.

.....
Beata Tryba

prof. dr hab. inż. Beata Tryba