

Prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski
Profesor zwyczajny,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny,
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska,
Dziedzina: „Nauki techniczne”
Dyscyplina: "Inżynieria chemiczna"
Specjalności: "Technologia Chemiczna",
„Technologia i inżynieria środowiska”,
"Kataliza i fotokataliza"

Szczecin, 02.09.2021

**Recenzja
rozprawy doktorskiej pt.**

"Dwu- i trójskładnikowe układy hybrydowe do zastosowań fotokatalitycznych"
wykonanej przez mgr Tomasza Łęckiego

Recenzję wykonałem zgodnie z pismem Prof. dr hab. Pawła Krysińskiego Przewodniczącego Komisji ds. przewodu doktorskiego, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski (z dn. 15.07.2021 r , WCh-531-9/2021).

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska w formie zwięzłego maszynopisu pt. *„Dwu- i trójskładnikowe układy hybrydowe do zastosowań fotokatalitycznych”*. Promotorem wykonanej pracy jest Prof. dr hab. Magdalena Skompska, Pracownia Elektrochemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski.

Rozprawa napisana została w j. polskim, zorganizowana jest klasycznie i przejrzysto. Składa się ze 193 stron maszynopisu, w tym 46 stron stanowi część literaturowa zakończona motywacją do badań i celem pracy , 38 stron opisujących metodykę badań eksperymentalnych, 85 strony stanowią wyniki doświadczeń oraz ich omówienie, 4 strony wniosków oraz 18 stron wykazu literatury dotyczącej tematyki pracy (329 pozycji). Dodatkowe strony zawierają streszczenia (w j. polskim i j. angielskim), podziękowania, spis treści, wykaz dorobku naukowego Doktoranta oraz wiersz Ludwika Jerzego Kerna pt. *"Foton"*, pokazujący m.in. że zarówno humaniści jak i badacze z nauk ścisłych stają przed tajemnicami fotonów i próbują je pokornie odkrywać.

Pomimo specyficznej i trudnej tematyki badawczej dotyczącej mechanizmów fotowzbudzenia półprzewodników i procesów elektrochemicznych, praca doktorska napisana została poprawnym j. polskim, w sposób jasny i logiczny oraz z użyciem

właściwej terminologii z zakresu nauk ścisłych i technicznych. Zwraca uwagę staranna edycja rozprawy.

Tematyka pracy doktorskiej dotyczy nadrzędnego wyzwania wobec którego stoi świat, związanego z wykorzystaniem energii słonecznej w działalności człowieka. W tym przypadku energia słoneczna służy do przeprowadzenia reakcji chemicznych oczyszczania środowiska wodnego z udziałem odpowiednio dobranych półprzewodników jako fotokatalizatorów.

W części literaturowej Doktorant starannie dobrał zakres poruszanych problemów, które dotyczą zaplanowanych badań eksperymentalnych. Zwięźle przedstawione zostały podstawy procesów zachodzących w różnych półprzewodnikach - samoistnych, typu "n" i typu "p". Szczególną uwagę zwrócono na zjawiska na graniach faz półprzewodników oraz na granicy półprzewodnik-elektrolit. Dyskusja tych zjawisk zmierzała do wniosków stanowiących podstawy do modyfikacji układów fotokatalitycznych aktywnych w zakresie promieniowania UV oraz w szczególności promieniowania z zakresu widzialnego. Za wartościową dyskusję w części literaturowej uważam rozważania czasów trwania procesów po aktywacji pary elektro-dziura, przebiegających na granicy półprzewodnik-roztwór oraz wewnątrz cząstki półprzewodnika oraz własną wizualizację podsumowaną na rys. 14 (str.20). Rozważania te są ważne dla ustalenia mechanizmów reakcji chemicznych utleniania zanieczyszczeń w środowisku wodnym. Wskazano też w jaki sposób poprzez dobieranie ułożenia pasm przewodnictwa i walencyjnych półprzewodników można zbudować aktywniejsze układy fotokatalityczne według „schematu Z” lub „schematu kaskadowego”.

Następnie omówione były podstawy kluczowych problemów w skutecznej realizacji procesów fotokatalitycznych, tzn. rolę przerwy energetycznej i wzajemnych położeń krawędzi pasm, fotokorozję półprzewodnika i niestabilność aktywności, rekombinację pary elektron-dziura i sposoby zapobiegania. Podkreślono rolę potencjału zeta i kąta zwilżania. Ważne dla pracy eksperymentalnej było wyjaśnienie zjawiska rezonansu plazmonów powierzchniowych (SPR- Surface Plasmon Resonance) zachodzącego na ditlenku tytanu pokrytym nanocząstkami złota (TiO_2/Au). Ponieważ w pracy stosowano różne tzw. bazowe półprzewodniki, pojedynczo lub zhybrydizowane, więc w części literaturowej poświęcono im trochę miejsca. Były to krótkie omówienia struktury i właściwości TiO_2 , TiO_2 zredukowanego (tzw. black) , tytanianu strontu

(perowskit SrTiO_3) oraz grafenopodobnego azotku węgla $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

W celu pracy Doktorant odniósł się krytycznie do stosowania proszkowych form fotokatalizatorów w roztworach podkreślając trudności z wielokrotnym użyciem w reaktorach periodycznych i praktyczną niemożliwość stosowania w reaktorach przepływowych. Z w/w powodów zdecydował się na osadzanie ich na stałej przewodzącej powierzchni (tzw. FTO) co sprzyja łatwemu usuwaniu "złoża" fotokatalitycznego z roztworu, powinno też dostarczać powtarzalnych wyników oraz posiada możliwość stosowania w technikach elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych.

Opis metodologii badań, obejmujący otrzymywanie składników i układów fotokatalitycznych, ich charakterystykę fizykochemiczną i fotoaktywności obejmuje poważną część pracy i stanowi cenną dokumentację dla osób rozwijających dalej te kierunki. Wartościowe jest opisywanie ograniczeń eksperymentalnych i uzasadnienie wyboru sposobu preparatyki oraz opisywanie spostrzeżeń eksperymentalnych i występujących trudności. Przykładem jest rozwinięcie badań w celu wyjaśnienia nieoczekiwanej fazy SrSiO_3 w czasie konwersji TiO_2 do SrTiO_3 .

W pracy badane były dwu- i trójskładnikowe układy fotokatalityczne osadzone na FTO, większość o kaskadowym ułożeniu pasm VB i CB : TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$, $\text{N-TiO}_2/\text{CdS}/\text{PDAC}$, $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-black}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Au}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Au}$ typu rdzeń-powłoka oraz o schemacie "Z" $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{SrTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{SrTiO}_3/\text{Au}/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Jako zanieczyszczenia wodne podlegające fotokatalitycznemu utlenieniu w zakresie UV oraz Vis stosowano barwnik błękit metylenowy (MB), oranż metylenowy (MO) oraz 4-chlorofenol (4-CP). Stosowano też metody elektrochemiczne do określenia fotoaktywności, wyznaczania czasu życia generowanych nośników ładunków oraz określenia stabilności elektrochemicznej.

Warto podkreślić, że do charakterystyki uzyskanych materiałów Doktorant używał zaawansowanych metod badawczych, starannie dobranych do przedmiotu pracy, z których ważniejsze techniki to m.in. skaningowa mikroskopia elektronowa SEM/EDX i TEM, spektroskopia Ramana, spektroskopia XPS dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia UV-Vis-NIR(transmisyjna i odbiciowa), chronowoltamperometria cykliczna, chronoamperometria. Z pomiarów pojemności różniczkowej i wykresów

Mott-Schottky'ego wyznaczano położenie pasma przewodnictwa, z pomiarów potencjału obwodu określano czas życia generowanych elektronów, a poprzez analizę zmian fotoprądu w czasie określano szybkość rekombinacji par elektron-dziura. Do określenia mechanizmów reakcji stosowano różne zmiatacze rodników hydroksylowych i anionorodników nadtlenkowych. Fotoaktywność katalityczną określano pomiarem zmian intensywności widm UV-Vis, wspomaganą pomiarem TOC. Wyznaczano kąta zwilżania próbek i inne właściwości.

Każdy z rozdziałów części doświadczalnej kończył się szerokim omówieniem wyników w relacji ze światową literaturą i konkluzjami. Wyznaczane były stałe szybkości reakcji fotokatalitycznej, proponowane były mechanizmy reakcji utleniania i często przedstawiane były diagramy energetyczne układów fotokatalitycznych.

Niektóre metody badawcze realizowała w kooperacji z osobami doświadczonymi w tych technikach, co Doktorant zaznaczał w podziękowaniach.

Do najbardziej wartościowych naukowo osiągnięć o znaczeniu praktycznym w przedłożonej pracy zaliczyć trzeba:

1) Wyjaśnienie roli relacji Ti^{4+}/Ti^{3+} w stopniowej deaktywacji fotokatalizatora - reutlenienie Ti^{3+} do Ti^{4+} .

2) Zaproponowanie nowego sposobu redukcji TiO_2 do TiO_2 -black z udziałem $NaBH_4$ metodą "sandwiczową".

3) Zaproponowanie nowej dwuetapowej metody wytwarzania warstwy $SrTiO_3$ o grubości ok. 2 mikrometrów na podłożu FTO wychodząc z roztworu $TiCl_4$ oraz roztworu $Sr(NO_3)_2$, charakteryzującej się wysoką powtarzalnością. Dokonano wnikliwej charakterystyki otrzymanych produktów przy różnych parametrach procesu. (*Doktorant nie wspomina o zdolności patentowej metody i zgłoszeniu patentowym???*).

4) Wyjaśnienie nieoczekiwanej sytuacji związanej z pojawianiem się nowej fazy $SrSiO_3$, która posiadała wysoką zdolność adsorpcji kationowego BM, ale nie powodowała efektu synergii.

5) Podjęcie próby ograniczenia fotokorozji CdS poprzez powlekanie polimerem przewodzącym poli(1,8-diaminokarbazol)(DACz)

6) Eksperymentalne udowodnienie, że rozkład MO w zakresie widzialnym z udziałem fotokatalizatorów $Fe_xO_y@TiO_2/Au$ oraz $Fe_xO_y@SiO_2@TiO_2/Au$ zachodzi

poprzez anionorodnik ponadtlenkowy z udziałem elektronów z nanocząstek złota.

7) Doświadczalne udowodnienie, że w układzie hybrydowym FTO/TiO₂/black-TiO₂ zachodzi separacja par elektron-dziura, co zapobiega rekombinacji.

8) Pokazanie stopniowej deaktywacji układu zawierającego nanocząstki Au i próba "odświeżania" powierzchni roztworem NaBH₄.

Gdyby szukać niedosytu w recenzowanej pracy i pytań do Doktorantki to lista wyglądałaby następująco:

- 1) Punkt 5.7. spisu treści - w tytule wymieniono "Fe₂O₃" podczas gdy podpunkty i dalej w pracy używa się "Fe₃O₄".
- 2) str. 9, wiersz 2 dół - jest "(Rys.6, ppkt.4), a powinno chyba być "(Rys.6, ppkt 2)"?
- 3) str.12- Pod rysunkiem nr 9 brakuje wyjaśnienia oznaczeń "C_{SC}" i "C_H"
- 4) str. 16, W legendzie Rys. 12 pojawia się oznaczenie "L_D", którego nie ma rysunku, a brakuje oznaczenia "L+W".
- 5) str.50, wiersz 7 gór - jest "Rys 31", powinno być "Rys.30".
- 6) str. 55, wiersz 13 g - jest "pracowano **na** wysokorozdzielczym transmisyjnym mikroskopie.., powinno być "pracowano **z użyciem** wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu.."
- 7) str. 57, wiersz 17 góra - jest "**na** dyfraktometrze", powinno być " z użyciem dyfraktometru"
- 8) str. 64(+ str. 85), w tabeli opór FTO posiada złe miano.
- 9) str. 66 - wiersz 16 góra - jest "5.1.2.2.", powinno być "5.1.2.".
- 10) str. 70 - Rys. 41 -brak jednostek osi rzędnych.
- 11) str. 71 - jest skrót myślowy "opłukanie wodą Milipore"
- 12) str. 84 - Rys. 53 praktycznie nieczytelny ze względu na edycję.
- 13) str. 131, wiersz 2 dół - jest "Rys. 93 A", którego nie ma w tekście pracy.
- 14) str. 144, wiersz 1 dół- jest "Rys. 97", powinno być "Rys. 106"

W/w drobne uwagi są natury dyskusyjnej lub korektorskiej i w niczym nie umniejszają wysokiej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej.

W konkluzji stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska **spełnia warunki** określone przez obowiązujące ustawowe przepisy, tzn. art . 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14

marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o tytule w zakresie sztuki – Dz.U. z 2017 r. poz. 1789. w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych oraz dyscyplinie nauki chemiczne.

Wobec powyższego wnoszę dopuszczenie **mgr Tomasza Łęckiego** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Oryginalność zawartości pracy, dociekliwość Doktoranta i wykazany wysoki poziom naukowy, zwłaszcza w stosowanej metodyce i w obszarze dyskusji wyników, wniesione nowe dokonania do wiedzy z zakresy fotokatalizy oraz załączony dorobek naukowy dają podstawy do zgłoszenia **wniosku o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej**. Doktorant w stosunkowo krótkim czasie (2018-2021) jako współautor opublikował 5 prac (w tym 4 ściśle związane z rozprawą doktorską), w renomowanych czasopismach takich jak :

2 x " J. of Electroanalytical Chemistry" (IF = 4.464);

"Applied Surface Science (IF=6.707)";

"Electrochemical Acta" (IF = 6.901) i

"European Physical Journal C" (IF=4.590).

Dodatkowo, potrafił prowadzić bardzo aktywną współpracę naukową z zespołami specjalizującymi się w zaawansowanych metodach analitycznych nanomateriałów.

W konkluzji stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska spełnia warunki określone przez obowiązujące ustawowe przepisy, tzn. art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o tytule w zakresie sztuki – Dz.U. z 2017 r. poz. 1789. w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych oraz dyscyplinie nauki chemiczne.

Wobec powyższego wnoszę dopuszczenie **mgr Tomasza Łęckiego** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ł. Słowinski
Szczecin 02.09.2021

Oryginalność zawartości pracy, dociekliwość Doktoranta i wykazany wysoki poziom naukowy, zwłaszcza w stosowanej metodyce i w obszarze dyskusji wyników, wniesione nowe dokonania do wiedzy z zakresy fotokatalizy oraz załączony dorobek naukowy dają podstawy do zgłoszenia **wniosku o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej**. Doktorant w stosunkowo krótkim czasie (2018-2021) jako współautor opublikował 5 prac (w tym 4 ściśle związane z rozprawą doktorską), w renomowanych czasopismach takich jak :

2 x " *J. of Electroanalytical Chemistry*" (IF = 4.464);

"*Applied Surface Science* (IF=6.707)";

"*Electrochemical Acta*" (IF = 6.901) i

"*European Physical Journal C*" (IF=4.590).

Dodatkowo, potrafił prowadzić bardzo aktywną współpracę naukową z zespołami specjalizującymi się w zaawansowanych metodach analitycznych nanomateriałów.

Ł. Słowinski
Szczecin 02.09.2021