



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Dr hab. inż. Andrzej Wasik, prof. nadzw.
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
wasia@pg.gda.pl

Gdańsk, 29 czerwca 2017

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Diak, zatytułowanej:

„Funkcjonalne materiały półprzewodnikowe: charakterystyka i zastosowanie”

Wciąż rosnąca populacja Ziemi wymaga produkcji coraz to większej ilości dóbr materialnych. Jednakże każdy proces produkcyjny prowadzi do powstawania odpadów, które emitowane są następnie do środowiska naturalnego. Odpady te mogą mieć charakter fizyczny (jak ciepło, hałas czy promieniowanie), jednakże największy problem stanowią odpady, czy też produkty uboczne, o charakterze chemicznym. Niepożądane substancje chemiczne, powstające w trakcie procesów produkcyjnych, negatywnie wpływają na nas samych oraz na stan ekosystemu w którym żyjemy. Równie zgubny, dla szeroko pojętego stanu środowiska, mają substancje chemiczne celowo produkowane i stosowane. Nieprawidłowo, bądź też w nadmiarze, stosowane środki ochrony roślin, leki czy też uszlachetniacze tworzyw sztucznych, dostając się do elementów środowiska naturalnego, wywołują w nich niepożądane, a często groźne w skutkach, zmiany.

W przeciągu ostatnich kilkudziesięciu lat, świadomość zagrożeń związanych z rozwojem cywilizacyjnym znacząco wzrosła, a konieczność chronienia ekosystemu w którym żyjemy, stała się oczywistością. Na całym świecie trwają prace zmierzające do opracowania nowych, przyjaznych środowisku, technologii produkcyjnych, jak również skutecznych i tanich metod usuwania zagrożeń chemicznych.

Tematyka rozprawy doktorskiej Pani Magdaleny Diak, doskonale wpisuje się w ten nurt badań. Jest ona bowiem poświęcona wytwarzaniu materiałów wykazujących właściwości fotokatalityczne, a konkretnie fotokatalizatorów opartych na modyfikowanym powierzchniowo dwutlenku tytanu. Modyfikacje kryształów dwutlenku tytanu, które były przedmiotem recenzowanej dysertacji, polegały na osadzeniu na ich powierzchni nanocząstek różnych metali, bądź też ich mieszanin/stopów, jak również na domieszkowaniu powierzchniowej warstwy sieci krystalicznej kryształów dwutlenku tytanu, jonami wybranych metali.

Materiały tego typu są intensywnie badane, a doniesienia naukowe wskazują, że mogą być one wykorzystane, między innymi, do usuwania rozmaitych zanieczyszczeń chemicznych, na drodze ich fotodegradacji. Fotokatalityczne oczyszczanie różnego rodzaju ścieków czy też strumieni cieczy procesowych, jest metodą stosunkowo tanią, wygodną i co najważniejsze nie wymagającą stosowania dodatkowych substancji chemicznych, czy też skomplikowanych rozwiązań aparaturowych. Szczególnie pożądane są materiały wykazujące wysoką aktywność fotokatalityczną podczas naświetlania światłem z zakresu widzialnego, w domyśle światłem słonecznym.

POLITECHNIKA GDAŃSKA

ul. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

Biuro Wydziału

tel. +48 58 347 27 40
faks +48 58 347 26 94
e-mail: biuro@chem.pg.gda.pl

Dziekanat

tel. +48 58 348 62 24 do 29
faks +48 58 347 23 40
e-mail: dzknt@chem.pg.gda.pl

Dział ekonomiczno-finansowy

tel. +48 58 347 23 73
e-mail: finanse@chem.pg.gda.pl
www.chem.pg.gda.pl



Rozprawa doktorska, która powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, liczy sobie 151 stron. Zawiera bogate omówienie aktualnej literatury przedmiotu, po czym następuje opis części doświadczalnej, a następnie omówienie i dyskusja uzyskanych wyników.

Godnym uznania jest fakt, że prace badawcze prowadzone przy współudziale Doktorantki zaowocowały opublikowaniem siedmiu artykułów w czasopismach ujętych w wykazie JCR (sumaryczna wartość współczynnika oddziaływania $IF = 40,174$), jednego rozdziału w książce oraz piętnastu doniesień konferencyjnych. W przypadku dwóch publikacji Doktorantka jest pierwszą autorką. Warto też wspomnieć o tym, że w roku 2015 uzyskała ona stypendium dla najlepszych doktorantów za osiągnięcia naukowe.

Wśród głównych celów prowadzonych badań, Doktorantka wymienia:

- otrzymanie nowych fotokatalizatorów półprzewodnikowych, wykazujących wysoką aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej, bazujących na dwutlenku tytanu o strukturze dekaedrów oraz płytek z wyeksponowanymi płaszczyznami (001) i (101), modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami srebra, złota, platyny, palladu, renu i rutenu;
- wyjaśnienie mechanizmu fotodegradacji fenolu, jako zanieczyszczenia modelowego, na powierzchni dekaedrów dwutlenku tytanu, oraz;
- określenie wpływu modyfikacji powierzchniowej na aktywność fotokatalityczną dwutlenku tytanu w formie nanopłytek i dekaedrów.

Powyższe zamierzenia zostały, w dużej mierze, zrealizowane. Przeprowadzone badania i eksperymenty, a było ich wiele, zostały, w zasadniczej części, wyczerpująco opisane i przedyskutowane.

Do najważniejszych osiągnięć naukowych Doktorantki zaliczyłbym:

- opracowanie metodyki otrzymywania kryształów dwutlenku tytanu o specyficznym kształcie oraz kryształów dwutlenku tytanu modyfikowanego i powierzchniowo domieszkowanego nanocząstkami mono- oraz bimetalicznymi;
- opis właściwości fotokatalitycznych dwutlenku tytanu modyfikowanych metalami w odniesieniu do typu i wielkości cząstek metalicznych, jak również zastosowanej techniki depozycji;
- zaproponowanie mechanizmu fotokatalitycznej degradacji fenolu znakowanego izotopowo węglem ^{13}C , w obecności niemodyfikowanego, dekaedrycznego dwutlenku tytanu, jak również w obecności tego fotokatalizatora modyfikowanego nanocząstkami metalicznymi.

Ogólne wrażenie po lekturze rozprawy doktorskiej Pani Magdaleny Diak, jest pozytywne, aczkolwiek dostrzec można pewne niedociągnięcia, zarówno w warstwie technicznej jak i merytorycznej.

- Wykaz skrótów i symboli jest zbyt skromny. Czytelnik nie znajdzie w nim wielu skrótów użytych w dalszym tekście. Kilka takich przykładów to: 1-ODE, HRTEM, LRS, SAED, EDX czy HAADF-STEM.
- Niekonsekwentna terminologia związana z technikami ICP-MS oraz ICP-AES. W pierwszym



przypadku skrót ICP nieprawidłowo tłumaczony jest jako; *plazma wzbudzona indukcyjnie*, w drugim jako; *plazma sprzężona indukcyjnie* (ta wersja jest poprawna).

- Akronim SIM tłumaczony jest jako; *Tryb pracy detektora MS w trybie skanowania pojedynczego jonu*. Otóż skanowanie pojedynczego jonu jest oksymoronem. Oryginalna nazwa tego trybu pracy spektrometru, to *Single Ion Monitoring* bądź też *Selected Ion Monitoring*. Nie ma tu mowy o skanowaniu, lecz o monitorowaniu.
- Na stronie 21. napisano o ogrzewaniu kwarcowej rury, tu cytat, [...] *za pomocą palnika płomieniowego tlenowodorowego (patrz Rys. 13) [...]*. Na wspomnianym rysunku nie pokazano palnika tlenowodorowego lecz piec na podczerwień.
- Strona 23. [...] *krystaliczność cząstek o kontrolowanej morfologii jest wyższa niż w przypadku „zwykłych” cząstek TiO₂ [...]* - słyszałem o parametrze zwanym „stopniem krystaliczności”, jednak pojęcie to stosuje się w stosunku do innego rodzaju materiałów, takich jak szkło czy polimery. Jak należy rozumieć to pojęcie w odniesieniu do cząstek dwutlenku tytanu? Czy występuje on w postaci amorficznej?
- Strony 33-34. Odniesienia do rysunków 19 i 20 występują w niewłaściwej kolejności.
- Strona 39. [...] *Wyniki badań wykazały, że szybkość degradacji cząstek Pt-TiO₂ (101) była dwukrotnie niższa w porównaniu do Pt-TiO₂ (001) [...]* - mam wrażenie, że Doktorantka nie to chciała napisać.
- Strona 49. Jakość rysunku 34, zamieszczonego na tej stronie jest nieakceptowalna.

Nie wspominam o błędach polegających na użyciu niepoprawnej, w danym kontekście, formy danego słowa, gdyż takie pomyłki jest niezwykle trudno zauważyć. Jednak takie błędy jak: aktywność **fotokatalityczna**, fenol **zankowany** czy reakcja **hydrokylowania**, powinny być wyłapane przez automatyczną korektę pisowni, w którą wyposażony jest chyba każdy współczesny edytor tekstu.

W części doświadczalnej, w zwięzły sposób opisano metody syntezy poszczególnych typów katalizatorów oraz technik analitycznych wykorzystanych celem ich scharakteryzowania. W części przypadków podano instytucję, która przeprowadzała poszczególne badania. Zakładam, że w pozostałych przypadkach, pomiary prowadzone były przez Doktorantkę.

Praktycznie wszystkie wyniki pomiarów bogato zilustrowane zostały różnego rodzaju wykresami, rysunkami oraz fotografiami. Jedyny, niechlubny wyjątek, to wyniki pomiarów analitycznych, związane z badaniem możliwych ścieżek fotodegradacji fenolu. W tym przypadku nie zamieszczono ani jednego chromatogramu czy też widma mas. Sam zaś opis badań, które doprowadziły do zaproponowania mechanizmu fotokatalitycznej degradacji fenolu znakowanego izotopowo, pozostawia sporo do życzenia.

Dla przykładu, nie wyjaśniono dlaczego badane próbki poddawano derywatywacji przy użyciu chloromrówczanu etylu. Jakie związki reagują z tym odczynnikiem i jakie ma to konsekwencje dla interpretacji uzyskanych wyników? Dlaczego, jak to napisano na stronie 90. kwas maleinowy daje widmo, w



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

k którym pik o najwyższej intensywności charakteryzuje się stosunkiem $m/z=100$, chociaż zgodnie z danymi publikowanymi przez NIST, w widmie kwasu maleinowego najbardziej intensywny pik, to ten o $m/z=72$?

W mojej opinii, podstawową słabością części doświadczalnej jest całkowita nieobecność wartości niepewności związanych z prowadzonymi pomiarami. Lektura danych zawartych w tekście dysertacji prowadzi do wniosku, że każdy opisywany eksperyment, czy też synteza przeprowadzone zostały tylko raz. Być może jest to błędny wniosek, który wysnułem na podstawie nieprecyzyjnego czy też niejednoznacznego opisu.

Podsumowując, pomimo pewnych słabości, uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa pt. „*Funkcjonalne materiały półprzewodnikowe: charakterystyka i zastosowanie*” spełnia warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane pracom doktorskim (Ustawa 1 dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym z późn. zm.). W związku z tym **wnioskuje do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Diak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Dr hab. inż. Andrzej Wasik, prof. nadzw. PG