

## Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Pawła Mazierskiego

### „Modyfikowane nanorurki TiO<sub>2</sub>: otrzymywanie, charakterystyka i zastosowanie”

Jednym z głównych trendów współczesnej chemii jest poszukiwanie materiałów funkcjonalnych o pożądanych właściwościach katalitycznych, sorpcyjnych czy też elektrochemicznych. Jedną z bardzo często badanych klas materiałów są fotokatalizatory heterogeniczne. Spośród wszystkich fotokatalizatorów najprawdopodobniej to dwutlenek tytanu jest najczęściej badanym materiałem. Mogłoby się więc wydawać, że w tym obszarze tematycznym trudno prowadzi się nowatorskie badania. Rozprawa doktorska pana Pawła Mazierskiego wyraźnie temu przeczy. Wprawdzie poświęcona jest w całości pozornie dobrze znanemu materiałowi, to praktycznie w całości opisuje nieznaną do tej pory modyfikację TiO<sub>2</sub> – dekorowane nanorurki uzyskiwane w procesie anodowania tytanu i jego stopów.

Rozprawa doktorska pana Mazierskiego ma układ nieco niekonwencjonalny, będący formą pośrednią pomiędzy klasyczną rozprawą doktorską a zbiorem publikacji. Rozprawę otwiera spis (zorganizowany alfabetycznie, co jest obecnie rzadkością) skrótów i symboli, co ułatwia lekturę dalszych fragmentów. Po krótkim (4 strony) wprowadzeniu następuje część literaturowa stanowiąca przegląd poświęcony najważniejszemu aspektowi pracy: podstawom fotokatalizy heterogenicznej, wzrostowi nanorurek w czasie anodowania oraz sposobom modyfikacji nanorurek do zastosowań fotokatalitycznych.

Cel pracy jest określony jasno, przejrzysto a zarazem zwięźle. Następuje po nim dość obszerna i bardzo szczegółowa część doświadczalna, opisująca materiały, procedury wytwarzania

i modyfikacji nanostruktur oraz metodologię pomiarów fotokatalitycznych. Wyniki pracy wraz z dyskusją zostały podzielone tematycznie na pięć podrozdziałów o praktycznie identycznej strukturze; cztery z pięciu podrozdziałów stanowią obszerne streszczenia publikacji, co zostało podkreślone we wstępach. Pracę kończy krótkie (4 strony) podsumowanie, oraz liczący 316 pozycji spis cytowanej literatury. Do rozprawy dołączono też spis tabel i rysunków, a także kompletny dorobek naukowy Doktoranta. Jest on imponujący: w rozprawie wymieniono 28 publikacji (najczęściej w doskonałych czasopismach), w jedenastu z nich Doktorant jest pierwszym autorem, a w dziewięciu autorem-korespondentem.

W tym momencie nasuwa się poważne pytanie – dlaczego Doktorant zdecydował się na pisanie długiej (łącznie 189 stron) rozprawy? Zgodnie z art. 13 ust. 2 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku „Rozprawa doktorska może mieć formę maszynopisu książki, książki wydanej lub spójnego tematycznie zbioru rozdziałów w książkach wydanych, **spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych**, określonych przez ministra właściwego do spraw nauki na podstawie przepisów dotyczących finansowania nauki, jeżeli odpowiada warunkom określonym w ust. 1”. Dorobek naukowy Doktoranta z całą pewnością spełnia (i to w znacznym nadmiarze) wymogi ustawowe i zwyczajowe – taka liczba tak dobrych publikacji wystarczyłaby do kilku rozpraw doktorskich lub mogłaby stanowić dorobek habilitacyjny. Rozprawy doktorskie pisane w językach narodowych (poza językiem angielskim, np. publikowanych w cyklu wydawniczym *Springer Theses*, wydawanym przez Springer Nature Switzerland) zwykle mają bardzo wąski krąg odbiorców, częstokroć ograniczony do promotora i recenzentów, a publikacje mają znacznie większy zasięg oddziaływania. Dlatego też zupełnie niezrozumiałe jest pisanie rozprawy w sytuacji takiego bogatego dorobku naukowego. Co więcej, wskazuje to na słabą umiejętność Doktoranta do zarządzania własnym czasem – napisanie 180 stronicowej rozprawy zajęło w pewnością kilka miesięcy, podczas gdy w tym czasie mógł on napisać kolejny wartościowy artykuł, wniosek o grant badawczy, albo przeprowadzić wiele wartościowych pomiarów. Drugim wytłumaczeniem może być też nieznamość przepisów prawa (cytowana wcześniej ustawa), które jednoznacznie określa dopuszczalne formy rozpraw doktorskich. *Ignorantia legis non excusat...*

Rozprawa jest przejrzysto napisana i dobrze zilustrowana, najważniejsze wyniki oraz klasyfikacje badanych próbek są zestawione w tabelach. W pracy można znaleźć nieliczne błędy językowe

i edytorskie, które nie wpływają znacząco na jednoznacznie pozytywny obraz rozprawy.

Kilka aspektów merytorycznych i drobnych niejasności bądź nieścisłości wymaga jednak dokładniejszego omówienia.

Str. 10: Doktorant pisze: „Światło widzialne stanowi ok. 44% promieniowania słonecznego, przy czym promieniowanie ultrafioletowe stanowi tylko około 4% tego spektrum.” Trudno ocenić prawdziwość tego stwierdzenia, gdyż nie wiadomo, czy Doktorant ma na myśli zakres spektralny, spektralną gęstość mocy, czy też spektralny rozkład liczby fotonów. Proszę o sprecyzowanie, czego dotyczą przytoczone liczby oraz z jakiego źródła one pochodzą.

Str.11: „Fotokatalizatory aktywowane promieniowaniem z zakresu widzialnego uzyskiwano poprzez modyfikacje przestrzennie zorientowanych nanorurek  $\text{TiO}_2$ , m.in.: metalami ziem rzadkich (La, Er, Gd), wąskopasmowymi półprzewodnikami (m.in.  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) (...).” Stwierdzenie to nie jest poprawne. Do modyfikacji fotokatalizatorów zwykle nie stosuje się metali ziem rzadkich (po pierwsze są zwykle bardzo reaktywne chemicznie, po drugie taka modyfikacja nie miałaby większego sensu), tylko związkami/jonami metali ziem rzadkich. Ponadto nie można zgodzić się ze stwierdzeniem, że siarczki kadmu i bizmutu są półprzewodnikami wąskopasmowymi. Zwyczajowo przyjmuje się określenie ‘półprzewodniki szerokopasmowe’ dla materiałów o paśmie wzbronionym o szerokości większej niż 1.1 eV, a wąskopasmowe dla  $E_g < 1.1$  eV. Ścisłejszy zakres szerokości pasma wzbronionego podaje podręcznik Chu i Shera „Physics and properties of narrow gap semiconductors” (Springer 2008), który określa granicę na poziomie 0.5 eV. Wszystkie modyfikatory półprzewodnikowe opisane w recenzowanej rozprawie posiadają znacznie szersze pasmo wzbronione, więc zdecydowanie nie powinny być nazywane „wąskopasmowymi”. Błąd ten pojawia się w pracy wielokrotnie.

Str. 14: „W momencie gdy materiał półprzewodnikowy jest eksponowany na działanie promieniowania o energii równej lub większej niż szerokość jego przerwy wzbronionej, wzbudzone elektrony ( $e^-$ ) mogą migrować do pasma przewodzenia, podczas gdy w paśmie walencyjnym pozostają dodatnio naładowane dziury ( $h^+$ ).” Przedstawiony opis zjawiska wzbudzenia fundamentalnego półprzewodników jest żargonowy i nieprecyzyjny, a zjawisko przeniesienia elektronu pomiędzy pasmami zdecydowanie nie może być nazywane „migracją”, gdyż sugeruje to jego powolny i etapowy charakter, a wzbudzenia elektronowe z całą pewnością takie nie są.

Str. 26 Nazwa „tetraizopropoksyd tytanu” jest niezgodna z zasadami nomenklatury chemicznej.

Str. 57, rys. 15: Autor używa słowa „depozycja” dla określenia procesu wytwarzania nanocząstek platyny na powierzchni nanorurek. Jest to powszechnie stosowane określenie żargonowe, będące błędnym spolszczeniem angielskiego słowa „deposition”. Według Słownika Języka Polskiego depozycja to: (1) proces stopniowego przemieszczania się i osadzania luźnych materiałów lub (2) kara kościelna pozbawiająca duchownego jego urzędu. W opisywanej syntezie nie spotykamy się ani z jednym, ani z drugim zjawiskiem. Właściwym słowem było by tu „osadzanie”, czyli „wydzielanie z roztworu jakiejś substancji w postaci osadu przez dodanie odczynnika”.

Str. 75, tabela 9: Nie podano rozrzutu (np. w postaci odchylenia standardowego) dla wyznaczonych długości nanorurek i wielkości krystalitów. Z tego powodu nie można stwierdzić, czy podane w tabeli różnice są znaczące statystycznie, czy też mieszczą się w błędzie pomiarowym. Ta sama uwaga dotyczy tabeli 12 na stronie 96 oraz tabeli 14 na stronie 114.

Str. 79-81 Opis wyników uzyskanych techniką XPS jest bardzo niejasny. Czy wyniki wskazują na adsorpcję składników cieczy jonowej, czy raczej na jej rozkład na powierzchni  $\text{TiO}_2$  i wbudowanie obcych atomów w strukturę półprzewodnika? Stwierdzenie „Współistnienie węgla, azotu, fluoru i boru świadczyło o udanej interakcji cieczy jonowej z rosnącymi nanorurkami  $\text{TiO}_2$ ” tego nie wyjaśnia.

Str. 83 Czy Doktorant posiada jakiegokolwiek dowody na pojawienie się kompleksów o strukturze  $[\text{Ti}(\text{BF}_4)_6]^{2-}$ ? O ile jony kompleksowe  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  są trwale i dobrze znane, to  $[\text{Ti}(\text{BF}_4)_6]^{2-}$  jest połączeniem dość egzotycznym, a kompleksy z ligandem  $\text{BF}_4^-$  są rzadkością (np. Polyhedron 2015, 85, 530).

Str. 85 Stwierdzenie „Fotoliza fenolu wynosiła 5% i 0% (...)” jest nieprecyzyjne. Czy chodziło tu o wydajność kwantową procesu fotolizy?

Str. 86, rys. 28 Czy zmiany szybkości reakcji przedstawione na rysunku są statystycznie istotne? Proszę o przedstawienie pełnego rachunku błędów oraz naniesienie słupków błędów na wykresy i przeprowadzenie ponownej analizy tych wyników. Ta sama uwaga dotyczy rys. 44 na stronie 119.

Str. 88 „Podobną tendencję zaobserwowano przy zmianie stężenia jonów fluorkowych i zwiększeniu długości podstawnika alkilowego w kationie cieczy jonowej. Mianowicie wzrost długości nanorurek z 0,70 do 0,81 i z 0,35 do 0,70  $\mu\text{m}$  doprowadził do zwiększenia szybkości degradacji fotokatalitycznej odpowiednio z 1,53 do 1,65 i z 1,0 do 1,53  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ .” Opis ten jest mylący i niejasny – pierwsze zdanie traktuje o zmianie długości łańcuchów, a drugie o zmianie długości nanorurek. Proszę o jasne przedstawienie zależności przyczynowo-skutkowej związanej z tymi wynikami.

Str. 91 rys. 29 Na rysunku przedstawiono widmo elektronowe próbek w skali absorbancji, a widmo dotyczy ciała stałego (a więc odbicia rozproszonego). Proszę o dokładne wyjaśnienie, jak były prowadzone pomiary i transformacje widm. Podobne wątpliwości budzą widma na rys. 43 (strona 116), rys. 51 (str. 129) i rys 57 (str. 141).

Str. 100, Doktorant pisze „Emisja ta była słabo widoczna, ponieważ powierzchnia przygotowanych materiałów była ciemna”. Proszę o komentarz, jak kolor (jasność) próbki wiąże się z emisją promieniowania.

Str. 101 Wyjaśnienie, że nie obserwowano emisji charakterystycznej dla niektórych jonów lantanowców w modyfikowanych próbkach nie jest poprawne. Proszę o ponowne przeanalizowanie tych wyników oraz o przedstawienie poprawnej ich interpretacji.

Str. 106 Zamiast słowa „wakat” Doktorant powinien użyć słowa wakancja.

Str. 116 rys. 43 Dlaczego zastosowano inne warunki pomiaru widm emisyjnych w porównaniu z tymi prezentowanymi na rys. 33 (str. 101)? Wyjaśnienie, że absorpcja światła przez nanorurki z zakresie 400-700 nm wynika z „unikalnej struktury nanorurek” jest bardzo nieprecyzyjne. Proszę o przedstawienie szczegółowej interpretacji zarejestrowanych widm. Ponadto przypisanie niektórych cech widm absorpcji plazmonowej jest mocno wątpliwe – na stronie 112 stwierdzono, że dominującą formą jest tlenek srebra.

Str. 117 Doktorant pisze: „Analiza wyników wskazuje, że proces separacji fotowzbudzonych par elektron-dziura zachodził wydajniej dla nanorurek  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$  w porównaniu z nanorurkami  $\text{TiO}_2$ .” Proszę o omówienie tej analizy i przedstawienie szczegółowej argumentacji potwierdzającej wspomniany wynik. Na tej samej stronie stwierdzono, że

„Nanorurki  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$  wykazywały znacznie wyższą aktywność fotokatalityczną, zarówno pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis jak i widzialnego (ponad dwukrotnie) w porównaniu z nanorurkami  $\text{TiO}_2$ , co sugeruje występowanie efektu synergicznego pomiędzy tlenkiem srebra (I), nanocząstkami srebra i  $\text{TiO}_2$ .” Proszę o szczegółowe wyjaśnienie, na czym ta synergia polega i na podstawie jakich pomiarów wyciągnięto wniosek o efekcie synergicznym.

Str. 118 Jaka jest głębokość penetracji światła widzialnego w warstwach modyfikowanego  $\text{TiO}_2$ ? Analiza relacji pomiędzy długością nanorurek a wydajnością procesu fotodegradacji jest niejasna – proszę o przedstawienie szczegółowej argumentacji.

Str. 122 Jak istotne są zjawiska plazmonowe w strukturach, w których zawartość metalicznego srebra jest bardzo mała (na co wskazują wyniki XPS)? Na jakiej podstawie zaproponowano mechanizm polegający na przeniesieniu elektronu z pasma przewodnictwa  $\text{Ag}_2\text{O}$  do  $\text{TiO}_2$ ? Jaka technika wyznaczono potencjały krawędzi pasm badanych materiałów? W przypadku modyfikowanych nanorurek (zwłaszcza modyfikowanych, ale też zawierających spore ilości  $\text{Ti}^{3+}$ , na co wskazują widma elektronowe) wartości potencjałów krawędzi pasm mogą bardzo znacząco odbiegać od wartości literaturowych.

Str. 126 tabela 16 Jaki sens ma podawanie rozmiaru krystalitów z dokładnością do 1 pm (podczas gdy wiązanie pomiędzy atomami tlenu i tytanu ma długość ok. 200 pm)? Proszę o podanie średniego błędu rozmiaru krystalitów.

Z wielką satysfakcją przeczytałem natomiast stwierdzenie na stronie 53: „Aktywność fotokatalityczna modyfikowanych nanorurek  $\text{TiO}_2$  najczęściej badana była w procesach degradacji barwników organicznych jako modelowych zanieczyszczeń. Jednakże, stosowanie barwników w reakcjach fotokatalitycznego rozkładu wiąże się z absorpcją fotonów światła widzialnego przez cząsteczki barwnika. Dodatkowo występuje rozbieżność pomiędzy rzeczywistym stężeniem barwnika w roztworze reakcyjnym, a ilością zaadsorbowanego barwnika na powierzchni fotokatalizatora, ze względu na wysoki współczynnik fotoabsorpcji barwników, dlatego też w celu poprawnego określenia aktywności fotokatalitycznej inny związek modelowy powinien być wykorzystany.” Doktorant ma pełną świadomość niezwykle często popełnianych błędów w prowadzeniu badań fotokatalitycznych, które są jednak powszechne w literaturze, co mam nadzieję, będzie propagował w swoich dalszych pracach, a w szczególności jako przyszły recenzent.

Powyższe uwagi wskazują na konieczność głębszej i dokładniejszej analizy wyników, w tym statystycznej (rachunek błędów) oraz większą staranność w interpretacji danych spektroskopowych, które są podstawową techniką w badaniach fotokatalitycznych. Mam nadzieję, że publikacje Doktoranta są wolne od wspomnianych nieścisłości. Doktorant podjął się trudnego tematu badawczego, zgromadził duży zbiór danych doświadczalnych, wyciągnął bardzo istotne wnioski o strukturze i reaktywności badanych materiałów oraz z powodzeniem opublikował wyniki swojej pracy z bardzo dobrych czasopismach. Jak na młodego naukowca na samym początku kariery, Doktorant posiada doskonały dorobek naukowy.

Uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wobec powyższego wnoszę o dopuszczenie pana mgr. Pawła Mazierskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized initial 'P' followed by a series of connected loops and a long horizontal stroke extending to the right.