

Szczecin, 31 stycznia 2018 r.

dr hab. inż. Magdalena Janus, prof. ZUT
Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów
Katedra Inżynierii Sanitarnej
Wydział Budownictwa i Architektury
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Paszkiewicz-Gawron
pt. „Właściwości powierzchniowe i fotokatalityczne cząstek TiO_2 modyfikowanych cieczami jonowymi”
(promotor: prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska,
promotor pomocniczy dr inż. Justyna Łuczak)

Problematyka badawcza w przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej jest oryginalna, gdyż trudno znaleźć w literaturze światowej prace opisujące zastosowanie cieczy jonowych do otrzymywania fotoaktywnych pod światłem widzialnym ditlenków tytanu. Aktywne pod promieniowaniem widzialnym fotokatalizatory mogą być szeroko stosowane do usuwania z wody i powietrza trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych bez potrzeby kosztownego naświetlania fotokatalizatorów promieniowaniem ultrafioletowym.

Badania przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej stanowią fragment projektu naukowego pt. „Wpływ struktury cieczy jonowych na oddziaływania z cząstkami TiO_2 w procesie hydrotermalnej syntezy” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Projekt realizowany jest we współpracy Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG) i Politechniki Gdańskiej (PG). Ponadto część badań zrealizowana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Turyńskiego oraz w National Institute for Environmental Studies w Japonii. Badania wykonano pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Adrian Zaleskiej-Medynskiej i dr inż. Justyny Łuczak.

Dysertacja obejmuje 145 stron, zawiera 63 rysunki, 10 tabel oraz 216 pozycji literaturowych. Rozprawa ma klasyczny układ, tzn. została podzielona na dwie części,

literaturową i doświadczalną. Na początku pracy umieszczono wykaz skrótów i symboli oraz wprowadzenie. Część literaturowa składa się z 3 rozdziałów i kończy się podsumowaniem. Na początku części doświadczalnej Doktorantka przedstawiła cel i zakres badań. W kolejnym rozdziale omówiła cel i zakres pracy. W części doświadczalnej pracy opisała stosowane odczynniki chemiczne oraz aparaturę używaną w badaniach. W kolejnych rozdziałach znajdują się wyniki badań i dyskusja. Każdy podrozdział zakończony jest podsumowaniem. Rozprawę zamykają: rozdział z wnioskami, literatura, spisy rysunków i tabel oraz prawidłowe streszczenie w języku polskim i angielskim. Na końcu dysertacji zamieszczony jest wykaz dorobku naukowego Doktorantki.

W części referatowej rozprawy Doktorantka odnosi się do pozycji literaturowych pochodzących w zdecydowanej większości z ostatnich 10 lat, co świadczy o umiejętności wykorzystywania najnowszych źródeł. W pierwszym rozdziale opisane zostały metody zwiększania aktywności fotokatalitycznej TiO_2 w zakresie promieniowania UV i widzialnego. W kolejnym rozdziale opisana została rola cieczy jonowych w preparatyce nano- i mikrostruktur. Ostatni rozdział części literaturowej dotyczy aktywności fotokatalitycznej półprzewodników otrzymywanych w obecności cieczy jonowych. Omówienie literatury jest zwarte i odnosi się ściśle do tematu pracy. Doktorantka nie ustrzegła się jednak kilku błędów. Niefortunne wydaje się określenie „przerysowane” w przypadku rysunku 23, gdyż nie sądzę, aby Doktorantka przerysowała zamieszczone tam zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego. W tabeli 1 w przypadku struktur otrzymywanych z zastosowaniem kilku różnych cieczy jonowych należałoby przedstawić efektywność procesu dla każdej wymienionej cieczy jonowej. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku wiersza 1, 7, 11 i 21 tabeli 1. W przypadku struktury opisanej w wierszu 21 zgodnie z literaturą [169] uzyskano <20% degradację barwnika po 90 minutach naświetlania, a nie 40%.

Na początku części doświadczalnej pracy Doktorantka opisała stosowane odczynniki chemiczne oraz aparaturę używaną w badaniach. Aktywność fotokatalityczna otrzymanych fotokatalizatorów badana była w temperaturze 10°C , niestety brak jest informacji dlaczego utrzymywano tak niską temperaturę reakcji. Dość duża jest również objętość próbki pobieranej do analizy podczas określania aktywności pod promieniowaniem UV-Vis w stosunku do objętości całej mieszaniny reakcyjnej.

W kolejnych rozdziałach zostały przedstawione wyniki badań i dyskusja. W pierwszej części pracy (rozdziały 6.1.1. – 6.1.10) przedstawione są wyniki badań dotyczące wpływu

długości łańcucha bocznego w imidazoliowym kationie cieczy jonowej na właściwości strukturalne, powierzchniowe oraz aktywność fotokatalityczną otrzymanych ditlenków tytanu. Na początku Doktorantka określiła optymalne warunki reakcji solwotermalnej prowadząc ją w temperaturach 160, 180 i 200°C przez 4, 12 lub 24 godziny. Określając wydajność reakcji jak również aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów, Doktorantka do dalszych badań wytypowała temperaturę 180°C i czas reakcji 24 godziny. W tych warunkach reakcji przy różnym stosunku molowym cieczy jonowych i butanolanu tytanu otrzymała nowe fotokatalizatory. Do określenia właściwości fizyczno-chemicznych otrzymanych materiałów Doktorantka zastosowała dyfrakcję rentgenowską (XRD), spektroskopię UV-Vis, spektroskopię fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) oraz skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM i SEM). Wyznaczyła również powierzchnię właściwą BET otrzymanych materiałów oraz zastosowała spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR do określania obecności reaktywnych form tlenu. W tej części pracy są drobne niedociągnięcia. Na rys. 34 widać tylko fragment widma absorpcyjnego TiO_2 , zaś w tekście brak jest informacji o tym, że widmo to pokrywa się z widmem innego fotokatalizatora. Na rys. 37 skala na zdjęciach z mikroskopu transmisyjnego jest nieczytelna. Podczas studiowania dysertacji cały czas nasuwa się pytanie dlaczego właśnie te, a nie inne ciecze jonowe zostały wybrane do badań? W rozdziale dotyczącym badania wpływu długości łańcucha bocznego cieczy jonowej na aktywność fotokatalityczną otrzymanych ditlenków tytanu ich aktywność badana była pod promieniowaniem UV-Vis, a nie widzialnym tak jak to ma miejsce w przypadku pozostałych fotokatalizatorów. Czy Doktorantka określiła może aktywność fotokatalityczną tak popularnego katalizatora P25 w warunkach procesu po to aby ocenić jak wypadają jej materiały w stosunku do komercyjnego fotokatalizatora firmy Evonik? W pracy podano, że proces adsorpcji przeprowadzony był przez 30 minut. Jaki był stopień adsorpcji fenolu na otrzymanych materiałach?

W rozdziałach 6.2.1 – 6.2.8 przedstawione są badania dotyczące wpływu rodzaju anionu cieczy jonowej na właściwości strukturalne, powierzchniowe oraz aktywność fotokatalityczną otrzymanego TiO_2 . Aniony zastosowanych cieczy jonowych to: bromek, heksafluorofosforan i oktylosiarczan. Ta część badań rozpoczyna się analizą aktywności fotokatalitycznej otrzymanych katalizatorów. Tutaj również brakuje informacji na temat adsorpcji fenolu, a w tym dziale jest to szczególnie istotnie gdyż w mieszaninie reakcyjnej mamy bardzo dużą ilość fotokatalizatora w stosunku do ilości fenolu. W kolejnych podrozdziałach scharakteryzowano otrzymane materiały, dodatkowo Doktorantka przeprowadziła analizę

składu warstwy powierzchniowej z użyciem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Nasuwa się pytanie co do sensu oznaczania pasm na widmie FTIR na rys. 47 skoro nie korespondują one z opisem na stronie 88. W ostatniej części tego rozdziału zamieszczono bardzo interesujące wyniki modelowania oddziaływań pomiędzy powierzchnią anatazu, a jodem bromkowym, celem lepszego zrozumienia mechanizmu fotowzbudzenia.

Trzecia i ostatnia część dysertacji (rozdziały 6.3.1 – 6.3.6) obejmuje badania nad wpływem kationu cieczy jonowej zawierającego w strukturze azot na właściwości strukturalne, powierzchniowe oraz fotokatalityczne TiO_2 . Podobnie jak poprzednio otrzymane fotokatalizatory zostały scharakteryzowane oraz została określona ich aktywność fotokatalityczna pod promieniowaniem widzialnym. Dodatkowo Doktorantka określiła obecność reaktywnych form tlenu z użyciem spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR.

Dysertacja została napisana przejrzysto i zwięźle. Doktorantce nie udało się jednak uniknąć wspomnianych już wcześniej błędów. Należy jednakże podkreślić, że niedociągnięć tych jest niewiele. Powyższe uwagi zostały poczynione z obowiązku recenzenta, w najmniejszym stopniu nie podważają wartości poznawczej rozprawy. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż Doktorantka bardzo dobrze opanowała metodykę badawczą i analityczną. Na podstawie zaplanowanych i przeprowadzonych badań zaproponowała mechanizm fotowzbudzenia w zakresie promieniowania widzialnego i UV-Vis dla ditlenków tytanu otrzymanych w obecności cieczy jonowych. Przedstawione wyniki badań stanowią istotny postęp w otrzymywaniu nowych fotokatalizatorów oraz pokazują możliwość kolejnego zastosowanie dla cieczy jonowych. Doktorantka osiągnęła wytyczony cel pracy, a uzyskane wyniki badań plasują rozprawę wśród ważnych prac o dużym znaczeniu naukowym.

Za szczególne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- opracowanie metody syntezy solwotermalnej ditlenku tytanu w obecności cieczy jonowych;
- określenie wpływu parametrów syntezy na strukturę i właściwości fotokatalityczne ditlenków tytanu;
- zaproponowanie mechanizmu fotowzbudzenia w zakresie promieniowania widzialnego i UV-Vis fotokatalizatorów modyfikowanych cieczami jonowymi.

Przedstawiona do recenzji praca mgr inż. Marty Paszkiewicz-Gawron pt. „Właściwości powierzchniowe i fotokatalityczne cząstek TiO_2 modyfikowanych cieczami jonowymi” spełnia wszystkie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr inż. Marty Paszkiewicz-Gawron do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Megdalena Janus