

Dr hab. inż. Janusz Nowicki, Prof. ICSO  
Zakład Przetwarzania Surowców Odnawialnych  
e-mail: [nowicki.j@icso.com.pl](mailto:nowicki.j@icso.com.pl)

Kędzierzyn-Koźle, 23.02.2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Marty Paszkiewicz-Gawron  
„Właściwości powierzchniowe i fotokatalityczne cząstek TiO<sub>2</sub> modyfikowanych cieczami  
jonowymi”**

Od czasu pojawienia się pierwszych doniesień na temat syntezy soli, które niedługo potem nazwane zostały cieczami jonowymi, zarówno ilość zsyntezowanych i opisanych związków jak i obszary ich zastosowania rosną w niewiarygodnym tempie. Wymiernym i bardzo spektakularnym przejawem tego zjawiska jest dynamicznie rosnąca liczba publikacji na ten temat. Niniejsza rozprawa również wpisuje się do tego nurtu.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Marta Paszkiewicz-Gawron wykonana została pod kierunkiem prof. dr. hab. Adriany Zaleskiej-Medynskiej jako promotora i dr inż. Justyny Łuczak jako promotora pomocniczego w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Gdańskiego. Przedmiotem pracy są badania wpływu budowy oraz ilości cieczy jonowej użytej w syntezie TiO<sub>2</sub> metodą solwotermalną na morfologię, właściwości powierzchniowe oraz aktywność fotokatalityczną otrzymanych mikrocząstek TiO<sub>2</sub>. Badania obejmowały też opracowanie metody otrzymywania nowych fotokatalizatorów na bazie TiO<sub>2</sub> wykazujących zwiększoną aktywność w zakresie promieniowania UV/Vis i światła widzialnego. W mojej ocenie badania podjęte przez Doktorantkę są bardzo interesującą próbą znaczącego poszerzenia i usystematyzowania wiedzy na temat wykorzystania cieczy jonowych do syntezy aktywnych nanomateriałów.

Rozprawa przygotowana bardzo przejrzysto i logicznie liczy łącznie 145 stron i ma układ typowy powszechnie przyjęty dla tego typu prac. Rozprawa składa się z części literaturowej (36), celu i zakresu badań (2), części eksperymentalnej (10), wyników wraz z ich dyskusją (56), podsumowania i wniosków (5) oraz spisu cytowanej literatury (216 pozycji). Praca poprzedzona została krótkim wstępem, w którym Doktorantka podkreśliła rolę i znaczenie fotokatalizatorów w inżynierii środowiska. W pracy umieszczono również wykaz używanych skrótów i symboli, co dla pracy o dużym ładunku badań fizykochemicznych ma bardzo duże znaczenie.

Rozprawę rozpoczyna przygotowane w bardzo zwarty sposób wprowadzenie nawiązujące do istniejącego stanu wiedzy w obszarze badawczym będącym przedmiotem niniejszej pracy. Bardzo obszerny przegląd literatury źródłowej uwzględnia wszystkie najważniejsze aspekty badawcze, które zostały następnie wykorzystane przez Doktorantkę do realizacji zaplanowanego programu badań. Szczególnie duży fragment tej części rozprawy poświęcony został fotokatalizatorom, ze szczególnym uwzględnieniem  $\text{TiO}_2$ . Szczegółowo omówione zostały najważniejsze informacje na temat zjawiska fotokatalizy, wpływu różnych czynników zarówno fizycznych jak i chemicznych na przebieg i efektywność procesu fotokatalizy. Osobny podrozdział dotyczył kluczowego zagadnienia stanowiącego istotę podjętych badań tj. wpływu cieczy jonowych na proces syntezy fotokatalizatorów i w konsekwencji na ich właściwości. Lektura tego fragmentu pracy pozwala na stwierdzenie, że ten aspekt badawczy związany z wykorzystaniem cieczy jonowych jest co prawda przedmiotem publikowanych prac, ale mają one charakter wycinkowy i ukierunkowany na wybrane obszary badań. Z przeglądu literatury źródłowej można wyciągnąć wniosek generalny, że dodatek cieczy jonowych na etapie syntezy półprzewodników, w tym  $\text{TiO}_2$ , pozwala na otrzymywanie struktur nowego typu o rozmiarach nano lub mikro wykazujących unikalne właściwości powierzchniowe oraz charakteryzujących się podwyższoną aktywnością fotokatalityczną. Analiza literatury przedmiotu przeprowadzona została bardzo starannie i na tej podstawie uważam, że Doktorantka była dobrze przygotowana pod względem teoretycznym do badań w ramach pracy doktorskiej.

W podsumowaniu przeglądu literatury Doktorantka przedstawiła główne założenia swojej pracy. Najważniejsze z nich to:

- dobór warunków prowadzenia syntezy  $\text{TiO}_2$  metodą solwotermalną w obecności cieczy jonowych (wpływ temperatury i czasu reakcji);
- zbadanie wpływu struktury cieczy jonowej na morfologię, właściwości powierzchniowe oraz fotokatalityczne  $\text{TiO}_2$ ;
- charakterystykę fotokatalizatorów metodami analizy instrumentalnej;
- wyjaśnienie mechanizmu formowania cząstek  $\text{TiO}_2$  w obecności cieczy jonowych;
- korelację budowy i ilości cieczy jonowych w układzie z aktywnością fotokatalityczną otrzymanych próbek  $\text{TiO}_2$ ;
- opisanie mechanizmu zwiększania aktywności fotokatalitycznej w zakresie promieniowania UV-Vis oraz widzialnego.

W kolejnym rozdziale Doktorantka opisała część eksperymentalną pracy obejmującą charakterystykę stosowanych materiałów, metod badawczych oraz wykorzystanych różnorodnych technik analitycznych, również bardzo specjalistycznych. Szczegółowo omówione zostały wykorzystywane metody analizy instrumentalnej obejmujące zarówno metody powszechnie



przyjęte jako bazowe tj. spektroskopia rentgenowska, badania teksturalne, spektroskopia FTIR i UV/Vis, elektronowa mikroskopia skaningowa oraz analiza elementarna jak i bardziej zaawansowanych technik instrumentalnych, takich jak np. spektroskopia fotoelektronów (XPS) czy spektroskopia rezonansu paramagnetycznego (EPR). Dobór metod badawczych jest i analitycznych wynikał z założonych celów badawczych umożliwił ich pełną realizację.

Zasadniczą część rozprawy stanowi prezentacja uzyskanych wyników oraz ich dyskusja. Wyniki badań przedstawione zostały w logicznym ciągu metodycznym, który podzielony został na trzy bloki. W każdym z nich opisano wyniki badań nad wpływem rodzaju cieczy jonowej na przebieg syntezy i charakterystykę otrzymanych krystalitów  $\text{TiO}_2$ . Do badań Doktorantka wytypowała imidazoliowe ciecze jonowe, co wydaje się być logiczne zważywszy ich dostępność i bogatą dokumentację opisującą ich charakterystykę. Dodatkowo imidazoliowe ciecze jonowe, ze względu na swoje specyficzne właściwości wynikające z obecności pierścienia imidazoliowego, są dobrym przykładem cieczy jonowych pozwalającym na wyciągnięcie wartościowych wniosków. Zwieńczeniem każdego podrozdziału jest ocena właściwości fotokatalitycznych dokonywana na przyjętym modelu tj. szybkości degradacji fenolu. Dobór modelu został dobrany bardzo poprawnie, co może też mieć znaczenie praktyczne. Zanieczyszczenia środowiskowe zawierające fenol należą do bardzo uciążliwych (np. w technologiach syntezy żywic fenolowych). W pierwszej części swoich badań Doktorantka zbadała wpływ dwóch wytypowanych alkiloimidazoliowych cieczy jonowych na właściwości fotokatalizatorów. Dobór cieczy jonowych o dwóch „skrajnych” łańcuchach alkilowych uważam za poprawny pozwalający na dokonanie oceny wpływu tego czynnika. Uzyskane wyniki zostały bogato udokumentowane i opisane czytelnym i logicznym komentarzem. Ważnym i wartościowym z naukowego punktu widzenia jest przedstawienie proponowanego mechanizmu zwiększenia aktywności fotokatalitycznej  $\text{TiO}_2$  otrzymanego w obecności cieczy jonowych, zarówno w formie opisowej jak i w formie graficznego odwzorowania. Wnioskiem wynikającym z tej części badań było stwierdzenie, że długość łańcucha alkilowego co prawda nie ma bezpośredniego wpływu na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej mikrosfer  $\text{TiO}_2$ , ale krótkołańcuchowe ciecze jonowe lepiej stabilizują powstałą strukturę  $\text{TiO}_2$ -IL, co związane jest ze zwiększeniem gęstości cieczy jonowej w warstwie powierzchniowej  $\text{TiO}_2$ .

W kolejnych rozdziale opisane zostały wyniki badań, do których Doktorantka wytypowała imidazoliowe ciecze jonowe [BMIM]X zawierające aniony różniące się zarówno strukturą przestrzenną jak i charakterem oddziaływań supramolekularnych. Do oceny wpływu anionu cieczy jonowej zastosowany został analogiczny sekwens procedur analitycznych tj. analiza morfologiczna uformowanych krystalitów, charakterystyka ich własności teksturalnych a na koniec ocena właściwości fotokatalitycznych. Wyniki otrzymane w tej części badań potwierdziły wcześniejszą



konkluzję mówiącą o najsilniejszym wpływie stosunkowo „najmniejszej” cieczy jonowej [BMIM]Br.

Interesujących wyników należało się spodziewać w części trzeciej zaplanowanego programu badań, do której Doktorantka wytypowała dwie cieczy jonowe, przy czym jedna z nich zawierała pierścień imidazoliowy a druga pierścień pirydyniowy. W badaniach zrealizowanych we wcześniejszych etapach wykazane zostało tworzenie się struktur, w których krystality  $\text{TiO}_2$  otoczone są warstewkami stabilizującymi zawierającymi imidazoliowe cieczy jonowe. Struktury te są wynikiem różnego typu oddziaływań pomiędzy cząsteczkami cieczy jonowej a cząsteczkami  $\text{TiO}_2$ . Za jedno z takich oddziaływań odpowiadają protony C2-H pierścienia imidazoliowego, których brak jest w pirydyniowych cieczach jonowych. Uzyskane wyniki okazały się dość zaskakujące. Pirydyniowa ciecz jonowa okazała się niestabilna termicznie w warunkach procesu solwotermalnej syntezy  $\text{TiO}_2$ . Skutkiem tego była istotna zmiana struktury krystalitów  $\text{TiO}_2$ . Dokładna analiza strukturalna otrzymanych próbek przeprowadzona przez Doktorantkę wykazała istotne zwiększenie w utworzonych krystalitach udziału wiązań Ti-Nx. Skutkowało to prawdopodobnie zmianą struktury pasmowej  $\text{TiO}_2$  poprzez domieszkowanie atomami N, pojawieniem się stanów  $\text{Ti}^{3+}$  a także tworzeniem się wakansów tlenowych, które powodowały zwiększenie absorpcji w zakresie promieniowania widzialnego. Efektem tego jest uzyskana wyższa aktywność fotokatalityczna próbek  $\text{TiO}_2$  zsyntezowanych z użyciem pirydyniowej cieczy jonowej w porównaniu do imidazoliowej.

Zwieńczeniem pracy stanowi rozdział zawierający dyskusję wyników i podsumowanie zaplanowanego programu badań. Podsumowując swoje badania Doktorantka sformułowała wnioski, z których wynika, że modyfikacja  $\text{TiO}_2$  cieczami jonowymi powoduje zwiększenie aktywności fotokatalitycznej zarówno w zakresie promieniowania UV-Vis jak i widzialnego, przy czym zarówno rodzaj jak i zawartość cieczy jonowej w układzie silnie determinują właściwości powierzchniowe oraz fotokatalityczne otrzymywanych próbek  $\text{TiO}_2$ . Próbki  $\text{TiO}_2$  wykazujące najwyższą aktywność fotokatalityczną, w porównaniu do  $\text{TiO}_2$  metodą konwencjonalną, charakteryzowały się większą powierzchnią właściwą, mniejszą objętością porów, gładszą powierzchnią cząstek i bardziej jednorodnym rozkładem wielkości cząstek. Wydłużanie łańcucha alifatycznego w pierścieniu imidazoliowym cieczy jonowej nie podwyższa aktywności fotokatalitycznej otrzymanych mikrosfer  $\text{TiO}_2$ . Morfologia i właściwości powierzchniowe otrzymanych mikrocząstek  $\text{TiO}_2$  są związane ze zdolnością adsorbowania się cieczy jonowych na powierzchni  $\text{TiO}_2$ , wówczas cieczy jonowe pełnią rolę czynnika strukturotwórczego poprzez kontrolowanie wzrostu cząstek oraz zapobieganie aglomeracji dzięki wysokiej stałej dielektrycznej, polarności oraz właściwościom amfifilowym.

Podsumowując stwierdzam, że moja ocena pracy jest bardzo pozytywna. Rozprawa zawiera wiele aspektów poznawczych. Doktorantka wykazała się szeroką wiedzą w dziedzinie będącej przedmiotem rozprawy. Doktorantka w toku pracy przeprowadziła znaczną liczbę bardzo pracochłonnych badań, eksperymentów i analiz wymagających dużej staranności, a przede wszystkim cierpliwości. Uzyskane wyniki w sposób niewątpliwy wzbogacają wiedzę na temat wykorzystania cieczy jonowych w chemii i technologii nanomateriałów. Większość uzyskanych wyników została opisana w formie siedmiu artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej (Q1). Ich akceptacja potwierdza wysoką wartość naukową uzyskanych przez Doktorantkę wyników badań. Ze względu na stosunkowo szeroki zakres prowadzonych badań, daleko wykraczający poza wycinkowe wyniki opublikowanych dotychczas badań z tego zakresu, uzyskane wyniki posiadają zauważalny aspekt nowości. Doktorantka wykazała duże opanowanie warsztatu badawczego, w tym bardzo ważną umiejętność eksperymentalnego rozwiązywania wielu problemów teoretycznych z jakimi się przyszło jej spotkać w trakcie realizacji założonego programu badań.

W ocenianej rozprawie nie znalazłem istotnych błędów i uchybień o charakterze merytorycznym. Praca napisana została wyjątkowo starannie pod względem merytorycznym i, co jest warte podkreślenia, wyjątkowo starannie pod względem graficzno-edytorskim. Doktorantka posługuje się językiem naukowym w sposób bardzo przejrzysty i zrozumiały, co zważywszy dużą złożoność tematyki badawczej jest godne odnotowania. Doktorantka nie uniknęła jednak w swojej pracy kilku drobnych uchybień, do których można mieć zastrzeżenia a przynajmniej kwalifikują się do dyskusji:

1. W ocenie mojej należałoby szczególnie ostrożnie podchodzić do wielokrotnie użytego w rozprawie terminu „TiO<sub>2</sub> modyfikowany cieczą jonową”. Takie sformułowanie może sugerować przeprowadzenie powszechnie rozumianej „modyfikacji” TiO<sub>2</sub> cieczą jonową a w tym przypadku nie do końca miało to miejsce, szczególnie w próbach prowadzonych przy znacznym niedoborze molarnym cieczy jonowej względem prekursora Ti (1 : 10). Dodatkowa kalcynacja w temperaturach sięgających nawet 500°C, ze względu na rozkład termiczny cieczy jonowych, w ogóle wyklucza taką pojmowaną modyfikację. Zresztą w pracach z tego zakresu, zarówno własnych jak i innych, takie sformułowanie w ogóle się nie pojawia.
2. Na str. 93 podrozdział 6.2.7 zaczyna się zdaniem „Celem zbadania stabilności otrzymanych próbek ....” po czym pojawia się rysunek 51, który zawiera wyniki jedynie dla próbki otrzymanej z użyciem tylko [BMIM]Br.



Kilka drobnych błędów o charakterze edytorskim jakie zwróciły moją uwagę:

3. Cytując publikowane wyniki badań, a szczególnie elementy graficzne należałoby unikać sformułowań typu „przerysowane z ...”. Poprawniejsze, a na pewno bardziej neutralne byłoby „na podstawie...”
4. Na Rysunku 16 na str. 28 błędnie odwzorowano strukturę cieczy jonowych
5. Na Rysunkach 56 i 63 kationy cieczy jonowych posiadają podwójne ładunki dodatnie, co jest zapisem niepoprawnym.
6. Rysunek 47 na str. 87 dobrze byłoby uzupełnić o widmo FTIR dla czystego  $\text{TiO}_2$  syntezowanego bez obecności cieczy jonowej.
7. W cytowanej pracy [6] brak jest tytułu czasopisma.

Podsumowując, z całym przekonaniem mogę stwierdzić, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa zatytułowana „Właściwości powierzchniowe i fotokatalityczne cząstek  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych cieczami jonowymi” potwierdza umiejętność Doktorantki do samodzielnego prowadzenia badań naukowych, co jest jednym z kluczowych wymogów stawianym kandydatom ubiegającym się o tytuł naukowy doktora. Rozprawa spełnia warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim (*Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym z póź. zmianami*). W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr inż. Marty Paszkiewicz-Gawron do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kluczowe wyniki rozprawy, stanowiące odniesienie do celu zakresu pracy, zostały opublikowane w cyklu publikacji o wysokim rankingu międzynarodowym. W 4 z nich Doktorantka jest głównym autorem. Sumaryczny Impact Factor publikowanego dorobku naukowego obejmującego pracę doktorską jest bardzo wysoki, przekraczający **45**. W związku z powyższym i mając na uwadze wysoką wartość naukową uzyskanych wyników wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego UGd o wyróżnienie ocenianej rozprawy.

