

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

Szczecin, 28.08.2019

**Recenzja
rozprawy doktorskiej pt.**

**"Modyfikowane nanorurki TiO₂: otrzymywanie, charakterystyka i
zastosowanie"**

wykonanej przez mgr inż. Pawła Mazierskiego

Recenzję wykonałem zgodnie z pismem z dn. 04.07.2019 r. Dziękana Prof. dr hab. Mariusza Makowskiego, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (L.dz. 8010-WCH/KC-1644/19).

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska w formie zwartej wydawnictwa pt. „*Modyfikowane nanorurki TiO₂: otrzymywanie, charakterystyka i zastosowanie*”, wykonana pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Adrian Zaleskiej-Medyńskiej z Katedry Technologii Środowiska, Wydział Chemii UG.

Rozprawa zorganizowana jest klasycznie i składa się ze 189 stron maszynopisu, w tym 43 strony stanowi część literaturowa, 18 stron opisujących metodykę, 79 stron wyniki doświadczeń oraz ich omówienie, zakończone wnioskami (3 strony), 13 stron literatury (316 pozycji, głównie anglojęzycznych), a resztę stanowią streszczenia, podziękowania oraz spis treści, rysunków i tabel oraz wykaz dorobku naukowego Doktoranta.

Zwraca uwagę elegancja wyrażania myśli na piśmie i bardzo poprawny j. polski. Pomimo trudnej i specyficznej tematyki badawczej dotyczącej mechanizmów fotowzbudzenia półprzewodników, doktorant wyrażał się w sposób jasny i logiczny, w tłumaczeniach stosował poprawną terminologię.

W przeglądzie literatury przedstawił główne ograniczenia fotokatalizy, mianowicie szybka rekombinacja pary elektorn/dziura oraz brak aktywności z zakresie promieniowania widzialnego. Rozważania swoje popierał przedstawieniem diagramów z mechanizmami fotowzbudzenia różnych układów fotokatalitycznych poddanych modyfikacjom metalami i tlenkami metali (oraz "kropkami kwantowymi" w postaci Bi_2S_3). Opisy układów skupił na układach zawierających nanorurki TiO_2 jako materiał wyjściowy do modyfikacji. Główną część przeglądu literaturowego poświęcił prezentacji czterech najczęściej opisywanych sposobów otrzymywania nanorurek TiO_2 -metoda hydrotermalna, metoda z wykorzystaniem twardej matrycy, utlenianie anodowe oraz elektroprzędzenie. Pokazał, które parametry nanorurek mają znaczenie w reakcjach fotokatalitycznych, zwłaszcza w reakcjach z udziałem promieniowania widzialnego, i w jaki sposób je kontrolować. Pokazał, że środowisko wybranych cieczy jonowych ma kluczowe znaczenie dla preparatyki tych materiałów, a metoda utleniania anodowego z późniejszym elektrochemicznym osadzaniem będzie najkorzystniejszą do osiągnięcia celu pracy.

Konsekwencją przeglądu literatury były poszczególne etapy realizacji prac badawczych, które doktorant ujął przejrzysto w tabeli 7 (str.55). W otrzymywaniu niemodyfikowanych nanorurek TiO_2 badał wpływ typu kationu cieczy jonowej oraz wpływ napięcia anodowego dla wybranej cieczy jonowej. Nie bez znaczenia był też ustalony wpływ składu elektrolitu, woda i jony fluorkowe, oraz atmosfery na morfologię. Wymienione parametry korelował z fotoaktywnością i parametrami geometrycznymi nanorurek, strukturą i składem chemiczny powierzchni. Na podstawie badań zaproponował mechanizm tworzenia nanorurek TiO_2 oraz mechanizm reakcji fotokatalitycznej na przykładzie rozkładu fenolu.

Podobny sposób postępowania i charakteryzowania badanych próbek realizowany był dla nanorurek modyfikowanych metalami ziem rzadkich, nanorurek TiO_2 zawierających heterozłącze $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ otrzymanych z anodowego utleniania stopu Ti-Ag, nanorurek modyfikowanych PdO z utleniającego anodowania stopu Ti-Pd oraz nanorurek modyfikowanych kropkami kwantowymi Bi_2S_3 i nanocząstkami platyny.

Warto podkreślić, że do charakterystyki uzyskanych materiałów używał zaawansowanych metod badawczych, m.in. mikroskopii SEM i TEM, spektroskopii ESCA, dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii UV-Vis, chromatografii HPLC, spektrometrii luminescencyjnej. Dla wybranej próbki dokonał obliczeń z wykorzystaniem teorii funkcjonałów gęstości (DFT). Niektóre metody realizował w kooperacji z jednostkami naukowymi o ustalonej renomie. Uzupełnieniem w/w technik były własne pomiary fotoaktywności w usuwaniu rozpuszczalnych zanieczyszczeń wody i fotokatalitycznej przeróbce CO₂ do metanu. Wyniki dyskutowane były szeroko i poprawnie.

Do najbardziej wartościowych naukowo osiągnięć w przedłożonej pracy zaliczyć trzeba:

- 1) Ustalenie korelacji między warunkami utleniania anodowego podczas syntezy a właściwościami uzyskanych materiałów fotokatalitycznych, tzn. morfologią powierzchni, strukturą elektronową i aktywnością fotokatalityczną.
- 2) Ustalenie roli cieczy jonowej na kontrolę właściwości uzyskanych materiałów.
- 3) Udowodnienie, że modyfikacja kropkami kwantowymi Bi₂S₃ i nanocząstkami platyny prowadzi na najwyższej aktywności spośród wszystkich badanych próbek w zakresie promieniowania widzialnego.
- 4) Opracowanie mechanizmów fotoreakcji w postaci diagramów energetycznych dla poszczególnych typów próbek fotokatalizatorów.
- 5) Ustalenie miejsc lokalizacji nanocząstek srebra w nanorurkach na bazie heterozłączy TiO₂/Ag/Ag₂O
- 6) Dostrzeżenie roli zredukowanego Ti³⁺ w otrzymanych próbkach.

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

- 1) Przyjęty format A5 druku pracy jest zbyt mały (210x148 mm). Niektóre strony, np. str. 86, gdzie jest Rys.28 zawierający w istocie 8 rysunków z dodatkowymi „zoomami” jest trudny do rozszyfrowania.

- 2) Nie wyjaśniono do końca skąd pochodzi Ti^{3+} w próbkach poddanych utlenianiu anodowemu.
- 3) Str. 8/9 – objaśnienia skrótów stosowanych w maszynopisie powinny zawierać też wersję nazwy angielskiej, ponieważ pochodzą zwykle od pierwszych liter angielskich określeń.
- 4) Str. 10, w. 14 góra – kreślenie, że TiO_2 jest również „biologicznie obojętny” nie jest już takie pewne w świetle ostatnich informacji.
- 5) Str. 24, Rys. 10 – w podpisie jest błąd w przyporządkowaniu rysunków do opisu.
- 6) Str. 53 – W tabeli 8 nie podano wzorów strukturalnych stosowanych cieczy jonowych, co jest ważne dla czytelnika przy interpretacji wyników badania wpływu tych cieczy na morfologie i strukturę otrzymanych próbek.
- 7) Str. 69 - Opisana procedura oczyszczania próbek w atmosferze helu i pary wodnej w temperaturze $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ jest wystarczająca do usuwania zaadsorbowanych CH_4 i CO_2 . Pozostałe depozyty węglowe mogą reagować z wodorem z fotorozkładu wody i wytwarzać metan.
- 8) Str. 93, w7/8/9 góra – Przy dyskusji rys. 29 podano, że nie zauważono przy użyciu techniki HPLC półproduktów z „otwarcia” pierścienia aromatycznego. Wydaje się, że czas naświetlania promieniowaniem z zakresu widzialnego przez 60 minut jest zbyt krótki, aby otworzyć pierścień aromatyczny, co ilustruje rys.29 f), gdzie półprodukty pierścieniowe są ciągle w fazie przyrostu. Podobnie wygląda rys. 45b (str. 121).
- 9) Str. 94, w. 9 g. – Jest odwołanie do „dużej powierzchni” bez pomiarów powierzchni właściwej.
- 10) Rys.34 b – w podpisie brakuje nazwy próbki, która poddano badaniom w 4 cyklach.
- 11) Str. 112, w. 4 g. – jest „rozmieszczanie”, winno być „rozpuszczanie”.
- 12) Str. 117, w. 13 d.- zwykle „efekt synergiczny” da się wyliczyć. Jak tutaj był definiowany?
- 13) Str. 120. w. 11-18 dół – Czy uwzględniany był CO_2 rozpuszczony w wodzie?
- 14) Str.133, Rys. 52a – W opisie osi rzędnych. Jest „stężenie CO_2 ” a powinno być „stężenie CH_4 ”.
- 15) Str. 151, Rys. 61 – Jeśli opis osi rzędnych jest właściwy (C/C_0), to wniosek z

LSM

rysunku powinien być odwrotny.

16) Kilka tzw. „literówek” zaznaczyłem w tekście.

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

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 ścisłych i dyscyplinie nauki chemiczne.

Wobec powyższego wnoszę dopuszczenie **mgr inż Pawła Mazierskiego** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zawartość pracy, poziom naukowy i wniesione nowe dokonania do wiedzy z zakresy fotokatalizy oraz załączony dorobek naukowy dają podstawy do zgłoszenia wniosku o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej.

L. Szowski