

prof. dr hab. inż. Sylwia Mozia
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Szczecin, 1 sierpnia 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Moniki Puchalskiej
pt. “Wykorzystanie procesów mechanochemicznych, hydrotermalnych i mikrofalowych do
preparatyki i modyfikacji materiałów kompozytowych oraz wybranych tlenków metali
zdolnych do fotokatalitycznej degradacji barwników organicznych”

Zastosowanie fotokatalizy do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków znajduje się od dziesiątek lat w kręgu zainteresowań grup badawczych na całym świecie. Chociaż znaczna część badań skupia się wokół TiO_2 , półprzewodnik ten posiada istotną wadę, jaką jest stosunkowo wysoka energia pasma wzbronionego, wymuszająca wykorzystanie do jego wzbudzenia promieniowania ultrafioletowego. Aspekty ekonomiczne i środowiskowe przyczyniły się do skierowania uwagi naukowców na poszukiwanie fotokatalizatorów, do których wzbudzenia można wykorzystać energię słoneczną, a w szczególności promieniowanie widzialne. Recenzowana rozprawa doktorska znakomicie wpisuje się w powyższą tematykę, co wskazuje na aktualność podjętych przez Doktorantkę badań. W przedstawionej pracy omówiono badania nad zastosowaniem metod wykorzystujących procesy mechanochemiczne, hydrotermalne i mikrofalowe do otrzymywania i modyfikacji fotokatalizatorów na bazie TiO_2 , ZrO_2 i CeO_2 aktywnych w świetle widzialnym.

Praca doktorska była realizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem dr hab. Barbary Charmas, prof. UMCS.

Rozprawę doktorską stanowi zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie 6 artykułów naukowych (D1-D6). Wszystkie prace są wieloautorskie, a Doktorantka jest pierwszą autorką. Rozprawa zawiera 162 strony. Na stronach 1-57 przedstawiono opracowanie przygotowane w języku polskim zawierające spis skrótów, symboli i oznaczeń, wykaz publikacji stanowiących rozprawę, wprowadzenie do tematu badań wraz ze spisem wykorzystanej literatury, cel badań, omówienie publikacji wchodzących w skład cyklu oraz wnioski. Dołączono również streszczenia w języku polskim i angielskim. Na stronach 58-68 znajduje się podsumowanie dorobku naukowego Doktorantki. Strony 69-154 zawierają kopie publikacji D1-D6. Przedstawione na końcu rozprawy oświadczenia Doktorantki i współautorów poszczególnych publikacji zawierające informacje o udziale w ich powstaniu wskazują jednoznacznie, że wkład Doktorantki w wykonanie badań, jak również w opracowanie i interpretację wyników oraz przygotowanie publikacji był dominujący. Rozprawa spełnia zatem ustawowe wymogi formalne.

We wprowadzeniu do rozprawy, stanowiącym rozdział 4, Doktorantka w oparciu o 117 pozycji literaturowych (w tym najnowsze prace z lat 2021-2023) wprowadza czytelnika w tematykę prowadzonych badań. Przegląd literatury zawiera krótkie podsumowanie problemu zanieczyszczenia środowiska barwnikami i omówienie metod ich usuwania z roztworów wodnych, po czym skupia się na zagadnieniach związanych z fotokatalizą i fotokatalizatorami, a także metodach zwiększania aktywności fotokatalitycznej materiałów w świetle widzialnym, w tym z wykorzystaniem procesów mechanochemicznych, hydrotermalnych i mikrofalowych.

Rozdział 5 zawiera cel pracy i hipotezę badawczą. Doktorantka wskazuje, że głównym celem było otrzymanie materiałów o wysokiej aktywności fotokatalitycznej w procesie rozkładu barwników organicznych. Oprócz celu głównego sformułowanych zostało również 6 celów szczegółowych odnoszących się do poszczególnych etapów badań.

Rozdział 6 przedstawia podsumowanie najważniejszych informacji zawartych w publikacjach D1-D6. W pracy D1 przedstawiono wyniki badań materiałów otrzymanych poprzez mechanochemiczną obróbkę SiO₂ (seria S) i TiO₂ (seria T). Ponadto omówiono właściwości kompozytów wytworzonych z SiO₂ i TiO₂ (seria ST) oraz SiO₂, TiO₂ i sadzy (seria STC). Proces mechanochemiczny prowadzono przy prędkości 300, 500 i 700 obr/min w 4 następujących po sobie cyklach. Na podstawie analizy zmian temperatury i ciśnienia stwierdzono, że największą efektywnością charakteryzuje się pierwszy cykl procesu prowadzonego przy największej prędkości obrotów. Wykazano, że zastosowana obróbka mechanochemiczna spowodowała zmniejszenie powierzchni właściwej BET i objętości porów materiałów na bazie SiO₂, co powiązano z niszczeniem struktury tego składnika, szczególnie przy wyższej prędkości obrotów. W przypadku TiO₂ zaobserwowano odwrotny efekt, tj. wzrost powierzchni właściwej i objętości porów ze wzrostem prędkości obrotów. Wyjaśniono to w kontekście rozdrobnienia materiału. Stwierdzono, że obecność SiO₂ i węgla w materiałach serii ST i STC miała korzystny wpływ na poprawę ich właściwości adsorpcyjnych w odniesieniu do błękitu metylenowego. Jednakże zastosowana obróbka mechanochemiczna spowodowała obniżenie aktywności fotokatalitycznej TiO₂ w zakresie promieniowania UV. Podkreślono przy tym, że zaproponowana metoda umożliwiła wytworzenie kompozytów o aktywności zbliżonej do aktywności TiO₂ już przy niewielkiej zawartości tego tlenku w materiale.

W pracy D2 omówiono właściwości fizykochemiczne i aktywność fotokatalityczną w zakresie promieniowania UV i vis materiałów kompozytowych na bazie SiO₂, TiO₂ i Fe₂O₃, otrzymanych z zastosowaniem procesu mechanochemicznego. Zbadano wpływ składu kompozytów, prędkości obrotów stosowanych podczas obróbki mechanochemicznej, a także kalcynacji. W celu określenia właściwości otrzymanych materiałów wyznaczono ich powierzchnię właściwą BET, rozkład wielkości i objętość porów, określono właściwości chemiczne powierzchni przy zastosowaniu spektroskopii fotoakustycznej w zakresie podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR/PAS), a także scharakteryzowano strukturę krystaliczną metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i przeprowadzono analizę termogravimetryczną. Stwierdzono, że materiały o największej powierzchni właściwej, otrzymane przez mielenie SiO₂ i TiO₂ przy prędkości 500 obr/min (S-T) lub przez mielenie i kalcynację w temperaturze 500 °C (S-T_C), wykazywały największą pojemność adsorpcyjną w stosunku do błękitu metylenowego, co związane było ze znacznym udziałem SiO₂ w kompozycji. Najmniejszą pojemność adsorpcyjną posiadały natomiast materiały składające się z TiO₂ i Fe₂O₃. Wszystkie otrzymane fotokatalizatory wykazywały aktywność w obecności promieniowania UV i widzialnego, przy czym najbardziej aktywny był kompozyt S-T.

Praca D3 przedstawia badania fotokatalizatorów na bazie TiO_2 modyfikowanych nikiem, otrzymanych na drodze obróbki mechanochemicznej i kalcynacji w temperaturze $800\text{ }^\circ\text{C}$. Wytworzone materiały zawierały w swojej strukturze TiO_2 w postaci anatazu i rutylu, a także TiNiO_3 , przy czym udział ostatniej z wymienionych faz wzrastał ze wzrostem ilości niklu wprowadzonego do mieszaniny na etapie syntezy. Stwierdzono, że największą pojemnością adsorpcyjną w stosunku do safraniny T charakteryzował się materiał o najwyższej zawartości jonów Ni^{2+} , mimo iż posiadał najmniejszą powierzchnię właściwą spośród badanych materiałów. Wyjaśniono to w kontekście tworzenia kompleksów koordynacyjnych między grupami aminowymi barwnika a jonami niklu. Analiza wartości energii pasma wzbronionego (E_g) wykazała, że najniższą wartością tego parametru charakteryzował się materiał o najniższej zawartości niklu, co znalazło również odzwierciedlenie w jego najwyższej aktywności w procesie fotokatalitycznego rozkładu barwnika w obecności promieniowania widzialnego.

Publikacja D4 zawiera opis wyników badań wpływu obróbki mechanochemicznej, mikrofalowej i hydrotermalnej, zastosowanej jako etap dodatkowy po etapie syntezy TiO_2 , na właściwości fizykochemiczne, fotokatalityczne i mechanokatalityczne otrzymanych materiałów. TiO_2 otrzymano metodą strącania z TiCl_4 (seria Cl) lub TiOSO_4 (seria S), a modyfikacji poddano materiał w postaci żelu lub kserożelu. Na podstawie analizy XRD stwierdzono, że modyfikacja mikrofalowa i hydrotermalna przyczyniły się do wzrostu krystalitów anatazu, natomiast zastosowanie obróbki mechanochemicznej miało niewielki wpływ na strukturę krystaliczną TiO_2 . Ponadto wykazano, że zastosowanie dwóch pierwszych metod skutkowało zmniejszeniem powierzchni właściwej materiałów, przy czym większy spadek zaobserwowano w przypadku obróbki mikrofalowej. Analiza widm wykonanych metodą spektroskopii rozproszonego odbicia w zakresie promieniowania UV-vis (UV- vis/DRS) wykazała, że materiały serii S absorbują promieniowanie widzialne bardziej efektywnie niż materiały serii Cl. Powiązano to z obecnością soli żelaza w wyjściowym roztworze TiOSO_4 użytym do syntezy TiO_2 . Stwierdzono ponadto, że obróbka mechanochemiczna i mikrofalowa spowodowały przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku dłuższych fal oraz zmniejszenie wartości E_g . Na podstawie wyników badań rozkładu fotokatalitycznego rodaminy B w obecności promieniowania widzialnego stwierdzono, że materiały serii S charakteryzowały się wyższą aktywnością niż materiały serii Cl. Wykazano ponadto, że stała szybkości mechanokatalitycznego rozkładu rodaminy B malała wraz ze wzrostem powierzchni właściwej katalizatorów, a otrzymana zależność miała charakter liniowy.

W pracy D5 omówiono wpływ obróbki mikrofalowej i mechanochemicznej na właściwości fizykochemiczne i aktywność fotokatalityczną ZrO_2 otrzymanego metodą strącania. Zarówno strącony ZrO_2 , jak i materiały po obróbce mechanochemicznej miały strukturę amorficzną. Natomiast materiał krystaliczny otrzymano w wyniku kalcynacji kserożelu lub obróbki mikrofalowej żelu. Stwierdzono, że modyfikacja mechanochemiczna żelu ZrO_2 miała korzystny wpływ na rozwinięcie powierzchni właściwej, a największą powierzchnią charakteryzował się materiał otrzymany przy najwyższej zastosowanej prędkości obrotów (800 obr/min). Natomiast w przypadku kserożeli zaobserwowano zmniejszanie powierzchni właściwej ze wzrostem prędkości obrotów. Wykazano ponadto, że zarówno obróbka mechanochemiczna, jak i mikrofalowa skutkowały przesunięciem krawędzi absorpcji otrzymanych materiałów w kierunku dłuższych fal. Najmniejszą wartość E_g stwierdzono w przypadku kserożelu poddanego modyfikacji mechanochemicznej w obecności wody przy prędkości 800 obr/min . Aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów zbadano w procesie rozkładu rodaminy B pod wpływem promieniowania UV i vis. Największą

efektywność rozkładu barwnika w obecności promieniowania widzialnego zaobserwowano w przypadku materiałów charakteryzujących się najniższymi wartościami E_g , tj. żelu poddanego obróbce mechanochemicznej przy prędkości 800 obr/min oraz kserożelu modyfikowanego w obecności wody przy tej samej prędkości obrotów. Obserwowaną aktywność fotokatalityczną powiązano ze zjawiskiem fotosensybilizacji. Oba materiały charakteryzowały się wyższą aktywnością niż komercyjny TiO_2 P25, zarówno pod wpływem promieniowania *vis*, jak i UV.

Publikacja D6 dotyczy badań fotokatalizatorów na bazie CeO_2 i ZrO_2 , otrzymanych metodą współstrącania lub mieszania mechanochemicznego wcześniej otrzymanych tlenków. Materiały poddano różnym modyfikacjom, obejmującym obróbkę termiczną, hydrotermalną, mechanochemiczną i mikrofalową. W przypadku modyfikacji termicznej i mikrofalowej strąconego żelu zaobserwowano powstanie roztworu stałego $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$. Natomiast obróbka hydrotermalna kserożelu sprzyjała krystalizacji ZrO_2 , ale nie skutkowała powstawaniem roztworu stałego. Stwierdzono, że oddziaływania między składnikami w warunkach hydrotermalnych zachodzą łatwiej w żelach niż kserożelach. Poddanie kserożelu modyfikacji termicznej prowadziło do powstania nowej fazy krystalicznej $CeZrO_4$. W przypadku zastosowanej obróbki mechanochemicznej zaobserwowano jedynie obecność fazy krystalicznej CeO_2 , natomiast faza krystaliczna ZrO_2 powstała po zastosowaniu dodatkowo obróbki termicznej. Na podstawie pomiarów wykonanych metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) stwierdzono obecność zarówno Ce^{4+} , jak i Ce^{3+} w badanych materiałach. Wszystkie otrzymane materiały, poza ZrO_2 , wykazywały aktywność fotokatalityczną w procesie rozkładu rodamin B w obecności promieniowania widzialnego. Najwyższą aktywnością charakteryzowały się fotokatalizatory otrzymane poprzez obróbkę hydrotermalną lub mikrofalową żelu prowadzoną w temperaturze 200 °C. Na podstawie analizy zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) wykazano, że barwnik ulega nie tylko rozkładowi, ale również mineralizacji. Stwierdzono, że aktywność fotokatalityczna otrzymanych materiałów w procesie rozkładu rodamin B wzrastała ze wzrostem ich powierzchni właściwej, natomiast aktywność mechanokatalityczna malała.

W rozdziale 7 przedstawiono krótkie podsumowanie przeprowadzonych badań oraz główne wnioski z nich wynikające. Rozdział 8 zawiera spis literatury. W rozdziale 9 przedstawiono podsumowanie dorobku naukowego Doktorantki. Rozdział 10 stanowią kopie publikacji D1-D6 oraz oświadczenia współautorów.

Rozdziały 1-7, stanowiące przewodnik po publikacjach, zostały opracowane z dużą starannością, jednak nie udało się Doktorantce uniknąć drobnych błędów. Np. w wykazie skrótów, symboli i oznaczeń na str. 5 znaleźć można skrót TOC objaśniony jako „całkowity węgiel organiczny”. Zgodnie z PN-EN 1484:1999 parametr ten określany jest terminem „ogólny węgiel organiczny” (OWO). Terminy zebrane w tym samym wykazie skrótów nie są ponadto stosowane konsekwentnie, co można zauważyć np. w odniesieniu do skrótu „NHE”, wyjaśnionego jako „normalna elektroda wodorowa” (str. 6), który w dalszej części pracy jest objaśniony jako „standardowa elektroda wodorowa” (str. 17). Równania (7) i (8) na str. 17 zawierają błędy. Ponadto trudno zgodzić się ze stwierdzeniem, że fotokataliza heterogeniczna jest „najbardziej znanym i powszechnie stosowanym sposobem umożliwiającym skuteczne i wysoce efektywne utlenianie zanieczyszczeń organicznych w wodzie” (str. 15).

Prace składające się na rozprawę doktorską zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu, zatem były już poddane ocenie ekspertów. Niemniej jednak podczas czytania tych publikacji nasunęło mi się kilka pytań i chciałabym, żeby Doktorantka odniosła się do nich podczas obrony:

1. W publikacji D1 wskazano, że zastosowana obróbka mechanochemiczna skutkowała obniżeniem aktywności fotokatalitycznej TiO_2 . Stwierdzono ponadto, że wzrost prędkości obrotów z 300 do 700 obr/min spowodował pogorszenie aktywności obu rodzajów materiałów (TiO_2 oraz kompozytu na bazie TiO_2 i SiO_2). W artykule nie znalazłam jednak wyjaśnienia ww. obserwacji. Jakie właściwości otrzymanych materiałów mogą tłumaczyć spadek aktywności?
2. W publikacji D2 znaleźć można informację, że kalcynacja materiałów oznaczonych jako S-T (po kalcynacji S- T_C) oraz T- $\text{Fe}_{250}\text{S-T}$ (po kalcynacji T- $\text{Fe}_{250}\text{S-T}_C$) miała negatywny wpływ na ich aktywność fotokatalityczną. Stwierdzono ponadto, że w przypadku fotokatalizatorów T- Fe_{250} , T- Fe_{250}H , T- Fe_{500} zarówno dodatkowa obróbka termiczna, jak i zwiększenie prędkości obrotów podczas obróbki mechanochemicznej miały niekorzystny wpływ na ich aktywność. Jakie właściwości tych materiałów miały wpływ na obserwowane pogorszenie ich aktywności?
3. W publikacji D3 stwierdzono, że najwyższą aktywnością fotokatalityczną charakteryzował się materiał o najniższej zawartości niklu (TN_{5C}). Czy badano fotokatalizatory zawierające mniejszą ilość tej domieszki?
4. W publikacji D4 wskazano, że wyższa aktywność fotokatalityczna materiałów serii S wynikała z obecności żelaza. Czy badano zawartość siarki w otrzymanych materiałach?

Powyższe komentarze i pytania w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości poznawczej rozprawy. Doktorantka bardzo dobrze opanowała metodykę badawczą, co było szczególnie trudnym zadaniem ze względu na zastosowanie szeregu nowoczesnych technik badawczych i pomiarowych. Przedstawiona rozprawa stanowi istotny wkład w rozwój fotokatalizy, w szczególności w odniesieniu do fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym. Doktorantka osiągnęła założone cele, a uzyskane wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie o szerokim międzynarodowym zasięgu.

Za szczególne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- opracowanie fotokatalizatorów na bazie SiO_2 i TiO_2 , w tym z dodatkiem sadzy lub Fe_2O_3 i wyjaśnienie wpływu obróbki mechanochemicznej na ich właściwości fizykochemiczne i aktywność fotokatalityczną w obecności promieniowania UV oraz widzialnego;
- wyjaśnienie wpływu obróbki mechanochemicznej, mikrofalowej i hydrotermalnej, zastosowanej jako etap dodatkowy po etapie syntezy TiO_2 , na właściwości fizykochemiczne, fotokatalityczne i mechanokatalityczne TiO_2 otrzymanego metodą strącania z TiCl_4 lub TiOSO_4 ;
- wyjaśnienie i opisanie po raz pierwszy wpływu obróbki mikrofalowej i mechanochemicznej na właściwości fizykochemiczne i aktywność fotokatalityczną ZrO_2 otrzymanego metodą strącania;
- opracowanie fotokatalizatorów na bazie CeO_2 i ZrO_2 i wyjaśnienie wpływu modyfikacji termicznej, hydrotermalnej, mechanochemicznej i mikrofalowej na ich właściwości fizykochemiczne oraz aktywność fotokatalityczną i mechanokatalityczną.

Rozprawa doktorska mgr Karoliny Moniki Puchalskiej spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgr Karoliny Moniki Puchalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Moniki Puchalskiej. Podstawą mojego wniosku jest przede wszystkim nowatorski charakter przedstawionych badań oraz wysoki poziom naukowy rozprawy. Doktorantka opracowała nowe metody wytwarzania fotokatalizatorów na bazie TiO_2 , SiO_2 , CeO_2 i ZrO_2 oraz wyjaśniła wpływ ich struktury i właściwości fizykochemicznych na aktywność w procesie fotokatalitycznego rozkładu barwników w obecności promieniowania widzialnego i UV. Uzyskane wyniki opublikowała w postaci 6 artykułów w uznanych czasopismach o międzynarodowym zasięgu, co potwierdza wartość naukową prowadzonych przez Doktorantkę badań. Na podkreślenie zasługuje również bardzo dobry dorobek naukowy mgr Karoliny Moniki Puchalskiej. Składa się na niego łącznie 14 publikacji w czasopismach notowanych w bazie JCR, 14 rozdziałów w monografiach pokonferencyjnych, a także 8 wygłoszonych prezentacji konferencyjnych.

Karla Mosk