

Kraków, 16.10.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani 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”**

Troska o stan środowiska, w tym o poziom zanieczyszczenia wód spowodowany działalnością człowieka, jest jednym z ważniejszych wyzwań, z którymi mierzy się współczesna cywilizacja. Przekonaliśmy się o tym dobitnie w ubiegłym roku, gdy skażenie Odry dramatycznie naruszyło jej ekosystem i stało się przez kilka tygodni najgorętszym tematem w mediach. Dobrostan rzek zależy od jakości wód, które je zasilają, czyli między innymi od sposobu, w jaki przemysł korzysta z zasobów wodnych. Oczyszczaniu wody z zanieczyszczeń antropogenicznych, w szczególności różnych barwników, poświęcona jest rozprawa doktorska Pani mgr Karoliny Puchalskiej, w której autorka koncentruje się na opracowaniu nowych metod syntez materiałów tlenkowych oferujących korzystne właściwości adsorpcyjne, katalityczne i fotokatalityczne.

Rozprawa, której promotorem jest Pani dr hab. Barbara Charmas, prof. UMCS, zatytułowana jest „*Wykorzystanie procesów mechanochemicznych, hydrotermalnych i mikrofalowych do preparatyki i modyfikacji materiałów kompozytowych oraz wybranych tlenków metali zdolnych do fotokatalitycznej degradacji barwników organicznych*”. Powstała w Katedrze Chromatografii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Zasadniczą częścią pracy jest sześć publikacji opatrzonych wspólnym wstępem i zdefiniowaniem celów, syntetycznym opisem oraz podsumowaniem. We wszystkich pracach Doktorantka posługuje się nazwiskiem Kucio. Do rozprawy dołączono również oświadczenia o udziale Autorki oraz innych autorów w powstaniu publikacji. Analizę pracy rozpocznę od krótkiego komentarza związanego z tymi dokumentami, w których znajdziemy procentowe określenie udziału poszczególnych autorów oraz dość ogólne stwierdzenia typu „mój udział polegał na przeprowadzeniu badań eksperymentalnych, interpretacji wyników”, itp. Ponieważ celem tych oświadczeń jest umożliwienie określenia nie tylko procentowego udziału Doktorantki w powstaniu publikacji, ale również – a może nawet przede wszystkim –

---

umiejętności wykorzystania różnych technik badawczych, uważam, że oświadczenia te są nieco zbyt lakoniczne i warto byłoby w czasie obrony uzupełnić je. Na uwagę i pochwałę zasługuje fakt, że Doktorantka w każdej z tych prac jest autorem pierwszym i korespondencyjnym. Jest to sytuacja bardzo rzadka w przypadku rozpraw doktorskich, pożądana zaś w przypadku habilitacji, zatem świadczy zarówno o dużych kompetencjach Pani Puchalskiej, jak i o dużym zaufaniu, jakim obdarzyła ją Promotorka.

W krótkim wstępie wprowadzającym do tematyki badawczej Doktorantka opisuje problem, jakim jest zanieczyszczenie wód barwnikami syntetycznymi (problem ten można oczywiście rozszerzyć na znacznie większe grupy związków organicznych) i przedstawia pokrótce możliwe sposoby usuwania tych zanieczyszczeń koncentrując się głównie na zaawansowanych metodach utleniania, w tym fotokatalizie. W dalszej części, poświęconej opisowi wybranych fotokatalizatorów tlenkowych, opisuje metody ich syntezy (w tym te stosowane w swoich badaniach), najważniejsze właściwości fizykochemiczne i przedstawia możliwości modyfikacji tych właściwości. Ta część pracy nie jest bardzo rozbudowana, znajdziemy w niej głównie dość podstawowe informacje dotyczące poruszanych tematów. Zabrakło w nim rozwinięcia jednego, moim zdaniem bardzo interesującego wątku, jakim jest wprowadzenie do mechanokatalizy. Procesy leżące u podstaw mechanochemii, wykorzystanej przez Autorkę również podczas syntezy materiałów, stanowią o unikatowości tej zyskującej na popularności gałęzi chemii. Wyniki mechanokatalizy utleniania barwników zostały opisane w kilku przedstawionych pracach, dlatego wprowadzenie do tej metody, dość nietypowej, mogłoby być bardzo wartościowym elementem rozprawy.

Cele rozprawy koncentrują się wokół weryfikacji hipotezy badawczej mówiącej o tym, że *synteza mechanochemiczna oraz modyfikacja hydrotermalna, mikrofalowa lub mechanochemiczna wybranych tlenków metali spowoduje zmiany struktury i właściwości materiałów, wpływając na ich fotoaktywność, szczególnie w zakresie światła widzialnego, co przyniesie korzyści w dziedzinach związanych z fotokatalizą, takich jak fotodegradacja barwników*. O ile pierwsza część tej hipotezy wydaje się dość oczywistym faktem (właściwości materiałów zależą od zastosowanych metod syntetycznych), o tyle możliwość uzyskania fotokatalizatorów aktywnych w szerszym zakresie spektralnym taka trywialna już nie jest. Opis celów szczegółowych i wyników badań przedstawionych w poszczególnych publikacjach pokazują, że oprócz fotokatalizy wątku badań pojawiają się również te związane z optymalizacją właściwości adsorpcyjnych i mechanokatalizy, które uważam za bardzo ciekawe i moim zdaniem budzące mniej wątpliwości niż aspekty fotokatalizy.

W pierwszej publikacji (D1) zsyntetyzowane i opisane zostały kompozyty zawierające  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  i węgiel (sadzę) metodami termalną, hydrotermalną i mechanochemiczną. Ciekawą obserwacją jest zwiększenie powierzchni właściwej i objętości porów wraz ze wzrostem prędkości obrotowej młyna. Testy adsorpcji błękitu metylenowego (MB) wykazały duże powinowactwo tego barwnika do powierzchni na materiałach serii ST i STC. Kompozyty scharakteryzowano również przy użyciu spektroskopii IR i przetestowano aktywność w procesie fotodegradacji MB w warunkach naświetlania światłem UV. Temu ostatniemu zagadnieniu, w kontekście publikacji D1 i kolejnych, poświęcę jeszcze oddzielny komentarz.

Przedmiotem badań opisanych w drugiej publikacji (D2) były podobne kompozyty, tym razem zamiast sadzy zawierające  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ucieranie w młynie kulowym tych składników pozwoliło również uzyskać materiały wykazujące dobre właściwości sorpcyjne (zwłaszcza kompozyty niezawierające tlenku żelaza(III)), do czego zapewne w dużej mierze przyczyniła się obecność amorficznego  $\text{SiO}_2$ . W przypadku tych serii testy fotokatalityczne przeprowadzono z wykorzystaniem światła ultrafioletowego i widzialnego.

Zwiększona adsorpcja barwnika może być spowodowana obecnością centrów koordynacyjnych, co zasugerowano w publikacji D3. Obecność jonów niklu w połączeniu z matrycą  $\text{TiO}_2$  może poprawiać właściwości adsorpcyjne cząsteczek-ligandów, może również wpływać na właściwości fotochemiczne takich materiałów. Wprowadzone do układu jony niklu poprawiły wydajność procesów degradacji modelowego barwnika w warunkach naświetlania światłem widzialnym.

W pracy D4 opisano materiały powstałe w wyniku strącania tlenku tytanu(IV) z chlorku tytanu i siarczynu tytanu. Materiały te zostały poddane dodatkowej obróbce mechanochemicznej, której wyniki porównano z obróbką termiczną, a także podobnie jak w innych pracach opisano ich właściwości sorpcyjne. Ciekawym elementem poruszonym w tej pracy były testy mechanokatalitycznej degradacji barwników.

Z kolei publikacje D5 i D6 dotyczą kompozytów zawierających tlenki cyrkonu (D5, D6) i ceru (D6). O ile  $\text{ZrO}_2$  jest materiałem o bardzo szerokiej przerwie wzbronionej, o tyle  $\text{CeO}_2$  absorbuje światło fioletowe oferując dodatkowo aktywność redoksovą związaną z aktywnością pary redoks  $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ . Ciekawą obserwacją jest tu aktywność w procesie degradacji rodaminy B indukowana światłem widzialnym, chociaż moim zdaniem nie musi być ona bezpośrednio wynikiem fotoaktywności materiałów w tym zakresie spektralnym. Również w pracy D6 pojawił się wątek mechanokatalizy.

Lektura rozprawy sprowokowała mnie do sformułowania kilku uwag i pytań, szczególnie w kontekście interpretacji właściwości spektroskopowych i fotokatalitycznych testowanych materiałów:

1. Autorka bardzo pobieżnie opisała warunki naświetlania stosowane w przeprowadzonych testach fotokatalitycznych. Nie znalazłem wiele więcej informacji od tych, że do naświetlań światłem określanym jako widzialne stosowano lampę sodową. W *Supplementary Information* jednej z publikacji znalazłem widmo emisyjne jakiejś diody LED. Tymczasem w celu określenia warunków eksperymentalnych i możliwości interpretowania oraz porównywania ich z jakimikolwiek danymi literaturowymi niezbędne jest podanie takich parametrów jak widmo emisyjne źródła, strumień światła padającego na próbkę, wielkość oświetlanej powierzchni, stosowane filtry optyczne. Spodziewam się, że w czasie obrony Doktorantka przedstawi te brakujące informacje.
2. Zgodnie z definicją fotokatalizy materiałem absorbującym światło jest fotokatalizator, nie substrat. Tymczasem obawiam się (por. poprzedni komentarz), że zastosowane światło widzialne w co najwyżej minimalnym stopniu powodowało

wzbudzenie testowanych kompozytów, z pewnością było jednak absorbowane przez barwniki. Ich degradacja nawet pod nieobecność testowanych tlenków była dość znaczna, co świadczy, że testowane były nie właściwości fotokatalityczne materiałów, a właściwości fotochemiczne barwników w ich obecności. Reakcje takie należą do procesów określanych jako kataliza fotowspomagana, a ich przebieg praktycznie nie zależy od szerokości przerwy wzbronionej. Nie jest to przykład reakcji fotosensybilizowanych, jak sugeruje Doktorantka – warto przeanalizować definicje IUPAC fotokatalizy, fotosensybilizacji i pokrewnych terminów. Interesujące byłoby również porównanie fotoaktywności testowanych układów z przebiegiem fotodegradacji barwników w obecności  $\text{SiO}_2$ , który z pewnością fotokatalizatorem nie jest. Spodziewam się, że również w tym przypadku zaobserwowana byłaby degradacja błękitu metylenowego lub rodaminu B.

3. Autorka przypisuje przerwie wzbronionej decydujący wpływ na wydajność procesów fotokatalitycznych. Jest to założenie błędne, gdyż dla przebiegu tych procesów znacznie istotniejsza niż przesunięcie krawędzi absorpcji światła o 10 czy 20 nm jest np. możliwość efektywnej separacji wygenerowanych ładunków. Mam też wątpliwości co do zastosowanej metodologii wyznaczania szerokości przerwy wzbronionej, która nie została jednoznacznie przedstawiona w artykułach D1-D6. Chciałbym usłyszeć podczas obrony dokładny opis metody wyznaczania przerwy wzbronionej, obejmujący takie pojęcia jak funkcja Kubelki-Munka, przekształcenie Tauca, czy też półprzewodnik o przerwie prostej/skośnej. Proszę o wyjaśnienie rysunku 7 z pracy D5.

Ponadto mam kilka innych uwag, o mniejszej wadze gatunkowej:

1. W spisie skrótów anion  $\text{O}_2^-$  podpisano jako anion nadtlenny.
2. Równania 7 i 8 nie są zbilansowane.
3. Jako główne wady  $\text{TiO}_2$  Doktorantka wskazuje szybką rekombinację par elektron-dziura oraz wysoką energię pasma wzbronionego. Szybkość rekombinacji ładunków w przypadku dwutlenku tytanu, który jest przewodnikiem skośnym, nie jest wcale szczególnie duża w porównaniu z innymi fotokatalizatorami. Z kolei potencjały dolnej krawędzi pasma przewodnictwa i górnej krawędzi pasma walencyjnego, determinujące szerokość przerwy wzbronionej, z jednej strony decydują o konieczności użycia światła nadfioletowego w fotokatalizie na  $\text{TiO}_2$ , z drugiej jednak stanowią o wyjątkowości tego materiału, który jednocześnie oferuje możliwości redukcji tlenu do anionu ponadtlenkowego i utleniania wody do rodnika hydroksylowego.
4. Jednostką potencjału jest wolt (V), nie elektronowolt (eV), który jest jednostką energii. Niestety, ten błąd coraz częściej pojawia się w literaturze, dlatego tym bardziej należy zwracać uwagę na używanie poprawnych jednostek.



**prof. dr hab. Wojciech Macyk**

Grupa Fotokatalizy, Zakład Chemii Nieorganicznej

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

✉ macyk@chemia.uj.edu.pl, ☎ (+48)126862494, 🌐 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

---

Podsumowując osiągnięcia Doktorantki, uważam, że przedstawiła ona interesujące możliwości syntezy materiałów tlenkowych porównując kilka metod (termalną, hydrotermalną, mechanochemiczną). Udało jej się uzyskać materiały o dużej porowatości, które istotnie wpływają na możliwości adsorpcji organicznych zanieczyszczeń wody. Kontrolowane w pewnym zakresie właściwości absorpcyjne, w tym szerokość przerwy wzbronionej, prawdopodobnie rzutują na ich właściwości fotokatalityczne. Niektóre z materiałów wykazały ciekawe właściwości mechanokatalityczne. Szczególnie wnikliwie przeanalizowane zostały wyniki pomiarów porozymetrycznych, co nawiązuje do lubelskiej szkoły badań procesów adsorpcyjnych. Wyniki zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach przy wiodącym udziale doktorantki w powstanie tych publikacji. Praca Pani Puchalskiej ma charakter użyteczny – uważam, że szczególnie aspekty związane z mechanochemią mogą znaleźć praktyczne zastosowania.

Mimo pewnych błędów w interpretacji wyników testów fotokatalitycznych uważam, że przedstawiona do oceny praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr Karoliny Moniki Puchalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.