



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



dr hab. inż. Anna Zielińska-Jurek, prof. PG
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
ul. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

Gdańsk, 28.12.2020

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Martyny Bacy pt. „Otrzymywanie struktur molekularnych i ich potencjalne zastosowanie”

Problematyka badań podjęta w niniejszej rozprawie doktorskiej dotyczy badania wpływu struktury i tekstury otrzymanych funkcjonalizowanych materiałów węglowych na właściwości fizykochemiczne, elektrochemiczne i fotokatalityczne.

Magazynowanie energii słonecznej w wyniku przekształcenia jej w energię chemiczną może stanowić długoterminowe i zrównoważone rozwiązanie globalnych problemów energetycznych i środowiskowych. Obecnie technologie produkcji energii są oparte na procesach spalania paliw kopalnych, które powodują szybki wzrost emisji gazów cieplarnianych. W związku z tym, nowe metody otrzymywania paliw, czy nośników energii poprzez wykorzystanie odnawialnych źródeł energii, w tym energii słonecznej, są w chwili obecnej intensywnie badane na świecie. Ogromne zainteresowanie materiałami węglowymi, które występują w różnych formach alotropowych (m. in. grafen, grafit, fulereny, nanorurki), charakteryzujących się różnym stopniem grafityzacji oraz wymiarowości (0D-3D) wynika nie tylko z możliwości ich zastosowania jako elektrod w urządzeniach służących do magazynowania i konwersji energii, ale także jako nośników katalitycznych oraz biomateriałów. Jedną z najważniejszych zalet materiałów węglowych, która pozwala na szerokie spektrum zastosowań jest możliwość modyfikacji ich właściwości w szerokim zakresie poprzez powierzchniową funkcjonalizację. Dzięki kontrolowanej modyfikacji możliwe jest uzyskanie materiałów o pożądanym właściwościach fizykochemicznych.

Jednocześnie, zanieczyszczenie środowiska wodnego związkami z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (z ang. *persistent organic pollutants*) i nowo pojawiających się zanieczyszczeń (z ang. *emerging contaminants*) stanowi istotne wyzwanie we współczesnym świecie. Zaproponowana w pracy funkcjonalizacja materiałów węglowych półprzewodnikiem, pozwala na otrzymywanie nanostruktur o rozwiniętej powierzchni właściwej, mniejszej szerokości

przerwy energetycznej, wykazujących wysoką aktywność fotokatalityczną w świetle UV-vis, które mogą znaleźć zastosowanie w procesach rozkładu wody celem generowania wodoru i efektywnej degradacji zanieczyszczeń niepodatnych na rozkład biologiczny pod wpływem promieniowania słonecznego.

W tym odniesieniu, tematyka przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej mieści się w nurcie nowoczesnych i niezwykle istotnych badań z zakresu materiałów funkcjonalnych do magazynowania i konwersji energii oraz ochrony środowiska.

Praca zrealizowana została w Katedrze Fizykochemii Nanomateriałów Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Promotorem pracy jest Pan prof. dr hab. inż. Ryszard Kaleńczuk, a promotorem pomocniczym dr inż. Małgorzata Aleksandrak.

Rozprawa doktorska opracowana przez mgr inż. Martynę Bacę została przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru siedmiu publikacji wieloautorskich, które zostały opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach zamieszczonych w JCR w latach 2017-2020 (wyszczególnionych na stronach 9-10). We wszystkich opublikowanych pracach Doktorantka jest pierwszym autorem, a jej udział potwierdzony oświadczeniami współautorów w tych publikacjach w miarę realizacji pracy doktorskiej wzrastał od 20% w pierwszych trzech pracach, do 45-50% w kolejnych czterech pracach. Sumaryczny współczynnik oddziaływania IF tych siedmiu prac wynosi 31,942 (co daje wynik 4,56 na jedną publikację), z łączną liczbą punktów przyznanych przez MNISW równą 690. Publikacje te zostały już ocenione przez niezależnych ekspertów z danej dziedziny.

W odniesieniu do prac doktorskich przedstawionych jako zbiór powiązanych ze sobą tematycznie publikacji, dysertacja mgr inż. Martyny Bacy ma klasyczny układ. Rozprawa doktorska obejmuje streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz dorobku naukowego, zwięzłe wprowadzenie do tematyki badań, cel pracy, opis metodyki badawczej, omówienie wyników badań w odniesieniu do treści artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, które podzielono na dwie części dotyczące (1) syntezy mezoporowatych sfer węglowych modyfikowanych metalami do sorpcji wodoru oraz (2) syntezy sfer węglowych modyfikowanych za pomocą TiO_2 lub $\text{g-C}_3\text{N}_4$ do fotokatalitycznego generowania wodoru i fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej. Na końcu pracy przedstawiono wnioski, spis literatury, załączono artykuły będące treścią rozprawy doktorskiej oraz oświadczenia współautorów.

W części zatytułowanej *Wstęp teoretyczny* Doktorantka w skrócie przedstawia główne wyzwania współczesnego świata związane z wciąż rosnącym zapotrzebowaniem na energię elektryczną produkowaną głównie z paliw kopalnych oraz paliwa transportowe, które wiąże się ze wzrostem zanieczyszczenia środowiska. Jedną z metod otrzymywania „zielonego wodoru” jest

proces fotokatalizy, w którym w obecności nanocząstek półprzewodnika oraz promieniowania słonecznego zachodzi fotokatalityczny rozkład wody. Doktorantka słusznie zauważa, że pomimo szeroko prowadzonych badań, obecnie stosowane układy fotokatalityczne charakteryzują się niską wydajnością. Nanomateriały do fotokatalitycznego generowania wodoru, jak i degradacji ksenobiotyków w fazie wodnej powinny charakteryzować się (1) odpowiednim położeniem pasma walencyjnego i przewodnictwa, (2) wąską przerwą energetyczną, poniżej 3 eV, umożliwiającą absorpcję promieniowania widzialnego, (3) zmniejszoną rekombinacją fotogenerowanych nośników ładunku oraz (4) stabilnością fotochemiczną w reakcji fotokatalitycznej. W podsumowaniu Doktorantka dość lakonicznie stwierdza, że zastosowanie sferycznych struktur węglowych do fotokatalitycznego generowania wodoru, jak również kompozytów na bazie materiałów węglowych do fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń organicznych, wymaga dalszych badań. W tej części pracy, w mojej opinii, brakuje jednak odpowiedniego tła literaturowego, wskazującego tzw. *białe plamy*, których wyjaśnieniem zajęła się Doktorantka oraz pozwalającego w pełni uzasadnić dalszy wybór g-C₃N₄ i TiO₂ do badań i zaplanowanych modyfikacji sferycznych struktur węglowych. Jednocześnie należy zaznaczyć, że bogaty materiał literaturowy dotyczący syntezy i właściwości fotokatalitycznych kompozytów grafitowego azotku węgla oraz tlenku tytanu(IV) modyfikowanych strukturami węglowymi Pani mgr inż. Martyna Baca przedstawiła w pracy przeglądowej [P3] opublikowanej w czasopiśmie ChemSusChem.

Kolejny fragment recenzowanej dysertacji definiuje nadrzędny cel, którym było opracowanie sposobu otrzymywania struktur sfer węglowych z uporządkowaną, nieuporządkowaną lub mezoporowatą otoczką oraz ich modyfikacja metalami szlachetnymi (Pt, Pd) lub półprzewodnikiem (g-C₃N₄, TiO₂), które zastosowano do magazynowania wodoru [P1,P2], fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń organicznych [P4,P5,P7] i fotokatalitycznego generowania wodoru [P6]. W kolejnej części dysertacji opisano zastosowane metody badawcze, obejmujące zarówno preparatykę struktur molekularnych i ich charakterystykę fizykochemiczną z uwzględnieniem metod mikroskopowych, spektroskopowych oraz pomiarów elektrochemicznych.

W pierwszej części badań eksperymentalnych opisanych w pracach [P1-P2] Doktorantka skoncentrowała uwagę na syntezie sfer węglowych z mezoporowatą otoczką nieuporządkowaną według zmodyfikowanej metody chemicznej depozycji z fazy gazowej. Otrzymane struktury węglowe modyfikowano nanocząstkami monometalicznymi palladu [P1] lub platyny oraz bimetalicznymi Pt-Pd [P2]. Zbadano wpływ parametrów syntezy na morfologię oraz właściwości otrzymanych materiałów węglowych. Doktorantka dowiodła, że kontrola dyspersji, morfologii i zawartości nanocząstek metalu szlachetnego, a także odpowiedni dobór struktury nośnika węglowego umożliwią uzyskanie materiałów węglowych o wysokiej pojemności sorpcyjnej wodoru. Za najważniejsze osiągnięcie tego etapu prac należy uznać ponad 5-krotny wzrost pojemności sorpcyjnej próbki modyfikowanej palladem w odniesieniu do niemodyfikowanych sfer

węglowych. Najwyższą zdolność adsorpcji wodoru wykazywała próbka 3-Pd@C-24, zawierająca 75% Pd. Czy jako próbkę odniesienia badano również otrzymane cząstki palladu?

W pracy [P1] Doktorantka opisuje modyfikację, dekorowanie sfer węglowych (str.30463 Results and discussion) palladem, a z drugiej strony pisze o ich domieszkowaniu palladem (str.30462 Introduction oraz opis analiz XRD). Chciałabym prosić Doktorantkę o komentarz odnośnie sposobu modyfikacji (powierzchniowej czy objętościowej) struktury węglowej, gdyż domieszkowanie sugeruje zastąpienie jonów w sieci krystalicznej materiału węglowego (lub inne zmiany w sieci krystalicznej), ale nie otrzymywanie kompozytów węglowych z osadzonymi na powierzchni cząstkami metalu.

Bardzo pozytywnie oceniam badania [P2] dotyczące porównania właściwości sorpcyjnych otrzymanego materiału kompozytowego z komercyjną próbką referencyjną (Merck, cat.no. 738549) stanowiącą grafityzowany węgiel modyfikowany 20% Pt. Obydwie próbki charakteryzowały się podobną zdolnością magazynowania wodoru, dlatego Doktorantka udowodniła znaczenie wpływu matrycy węglowej, jak i możliwości zastąpienia powszechnie stosowanej platyny w procesach magazynowania wodoru, tańszym palladem, stosując odpowiednią procedurę syntezy, prowadzącą do otrzymywania struktur węglowych o pożądanej morfologii. Pani mgr inż. Martyna Baca w toku przeprowadzonych badań wykazała, że cząstki Pd o wielkości 3-9 nm wykazują znacznie wyższą zdolność magazynowania wodoru w porównaniu do matrycy węglowej modyfikowanej cząstkami o wielkości w zakresie od 7 do 45 nm. W pracy nie znalazłam szczegółowego uzasadnienia wniosku Autorki zamieszczonego w pracy [P2] dotyczącego potencjalnie wyższej aktywności materiału węglowego modyfikowanego ultradrobnyimi cząstkami Pd oraz większymi cząstkami Pt. Jestem ciekawa opinii Doktorantki dotyczącej potencjalnego mechanizmu reakcji zachodzących na powierzchni heterostruktury węglowej. Czy korzystniejsze byłoby osadzenie cząstek stopowych Pt-Pd o wielkości rzędu kilku nanometrów czy oddzielna depozycja obydwu metali na powierzchni materiału węglowego?

W kolejnych badaniach Pani mgr inż. Martyna Baca opisała zastosowanie mezoporowatych sfer węglowych modyfikowanych tlenkiem tytanu(IV) oraz mezoporowatych sfer węglowych modyfikowanych grafitowym azotkiem węgla do degradacji barwników organicznych w fazie wodnej. W pracy [P4] zbadała wpływ zawartości TiO_2 na właściwości fizykochemiczne otrzymanych kompozytów. Przeprowadzone badania pozwoliły zauważyć, że otrzymane mezoporowate sfery węglowe modyfikowane TiO_2 wykazują podwyższoną aktywność fotokatalityczną w świetle UV oraz znacznie wyższą efektywność degradacji Rodaminy B w zakresie promieniowania widzanego, w porównaniu do materiału referencyjnego TiO_2 otrzymanego w wyniku hydrolizy tert-butanolanu tytanu oraz komercyjnego TiO_2 P25 (Evonik). Doktorantka udowodniła, że funkcjonalizacja sfer węglowych tlenkiem tytanu(IV) wpływa na efektywną separację nośników ładunku, a w konsekwencji podwyższoną aktywność fotokatalityczną otrzymanych kompozytów.

Na Rysunku 11 w pracy [P4] Doktorantka przedstawiła efektywność fotolizy (degradacja światła bez udziału fotokatalizatora), fotodegradacji Rodaminy B w obecności otrzymanych fotokatalizatorów i referencyjnego TiO_2 P25. Jak długo prowadzono proces adsorpcji barwnika (oznaczony na wykresie jako „dark reaction”) zanim osiągnięto w układzie stan równowagi adsorpcyjnej? Czy Doktorantka zastanawiała się może z czego wynika obecność rutylu w próbce CS_T1, w porównaniu do próbek CS_T2 i CS_T3 nie zawierających rutylu, a otrzymanych tą samą metodą?

Do otrzymania materiałów hybrydowych stanowiących połączenie sfer węglowych i grafitowego azotku węgla Autorka zastosowała nową metodę polegającą na kwasowej eksfoliacji i protonacji powierzchni grafitowego azotku węgla [P5]. W odniesieniu do Rysunku 2 przedstawionego w pracy [P5], chciałabym zapytać Doktorantkę o wartość pH w jakiej wykonano pomiary potencjału zeta oraz siłę jonową roztworu?

Pani mgr inż. Martyna Baca wykazała, że otrzymane struktury rdzeń-otoczka charakteryzowały się ponad 9-krotnie wyższą efektywnością fotodegradacji barwnika (pąsu kwasowego AR18) w zakresie symulowanego światła słonecznego, w porównaniu do referencyjnego grafitowego azotku węgla. W oparciu o badania elektrochemiczne otrzymanych materiałów fotokatalitycznych oraz testy aktywności fotokatalitycznej w obecności zmiataczy ładunków Autorka zaproponowała mechanizm fotodegradacji barwnika organicznego AR18 [P5].

W pracy [P6] Doktorantka zbadała również wpływ rodzaju mezoporowatej otoczki węglowej na właściwości fizykochemiczne kompozytu stanowiącego połączenie struktury węglowej z grafitowym azotkiem węgla. Pani mgr inż. Martyna Baca zaobserwowała, że uporządkowane struktury węglowe obdarzone ładunkiem ujemnym wykazują wyższą stabilność w środowisku wodnym, a ich połączenie z eksfoliowanym grafitowym azotkiem węgla wpływa na wyższą homogeniczność powłoki $\text{g-C}_3\text{N}_4$ na powierzchni mezoporowatych sfer węglowych z otoczką uporządkowaną. Jednocześnie Doktorantka dowiodła, że otrzymane kompozyty o strukturze uporządkowanej wykazują wyższą efektywność generowania wodoru w wyniku usprawnionej separacji fotogenerowanych nośników ładunku. Znaczenie uzyskanych wyników badań podkreśla zaprezentowane w podsumowaniu i zilustrowane w Tabeli 1 odniesienie wyników badań własnych do danych literaturowych. Stabilność struktury otrzymanych materiałów węglowych Doktorantka potwierdziła w 5 kolejnych cyklach fotogenerowania wodoru.

Następnie w pracy [P7] Pani Martyna Baca podsumowała prace nad wpływem właściwości powierzchniowych grafitowego azotku węgla na aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji barwnika anionowego (AR18), kationowego (Rodaminy B) oraz acetaldehydu. Doktorantka dowiodła, że poprawa aktywności fotokatalitycznej nie jest bezpośrednio związana z eksfoliacją powierzchni $\text{g-C}_3\text{N}_4$, ale wynika przede wszystkim z właściwości powierzchniowych materiału, jej protonacji. Za niezwykle interesujące i wartościowe uważam odniesienie wyników badań

własnych Doktorantki w formie tabelarycznej do badań opisanych w literaturze, z uwzględnieniem zawartości fotokatalizatora w układzie reakcyjnym, rodzaju degradowanego barwnika i jego stężenia, stosowanego źródła światła i jego natężenia, czasu i efektywności procesu fotodegradacji w poszczególnych pracach.

Na podstawie przeprowadzonych w ramach niniejszej dysertacji badań można jednoznacznie stwierdzić, że cel pracy został osiągnięty. Do najważniejszych osiągnięć pracy stanowiących jednocześnie element nowości naukowej zaliczam:

- Opracowanie metody otrzymywania materiałów węglowych o kontrolowanej morfologii pozwalającej na modyfikację ich powierzchni monodispersyjnymi cząstkami palladu i charakteryzujących się wysoką pojemnością sorpcyjną wodoru;
- Wykazanie zależności rodzaju osadzonych cząstek metalu szlachetnego i ich morfologii na efektywność adsorpcji wodoru;
- Zdefiniowanie wpływu warunków syntezy materiałów węglowych i ich kompozytów na skład, morfologię i właściwości powierzchniowe;
- Opracowanie metody syntezy nowych fotokatalizatorów aktywnych pod wpływem promieniowania UV-vis, stanowiących połączenie mezoporowatych sfer węglowych i tlenku tytanu(IV) lub grafitowego azotku węgla;
- Wykazanie możliwości zastosowania kompozytów węglowych z dodatkiem tlenku tytanu(IV) oraz grafitowego azotku węgla o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej w procesach adsorpcyjnych i fotokatalitycznych.
- Wykazanie, że mezoporowate sfery węglowe z dodatkiem tlenku tytanu(IV) dzięki rozwiniętej powierzchni właściwej, unikalnym właściwościom elektrycznym wpływają na zmniejszenie przerwy energetycznej oraz obniżają rekombinację wzbudzonych nośników ładunku, zwiększając szybkość transferu nośników ładunku TiO_2 ;
- Zdefiniowanie mechanizmu fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych w obecności mezoporowatych sfer węglowych modyfikowanych grafitowym azotkiem węgla;
- Wskazanie znaczenia anionorodników ponadtlenkowych oraz rodników hydroksylowych w mechanizmie degradacji barwnika AR18;
- Wykazanie wpływu ładunku powierzchniowego cząstek na strukturę i właściwości otrzymanych kompozytów węglowych z nanocząstkami $g-C_3N_4$;
- Wykazanie, że właściwości fotoelektrochemiczne i fotokatalityczne otrzymanych struktur są determinowane głównie przez cechy morfologiczne składników kompozytu.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Martyny Bacy stanowi wartościowy, miejscami nowatorski oraz solidny materiał badawczy, uwzględniający zastosowanie szerokiego spektrum technik badawczych do charakterystyki otrzymanych struktur molekularnych.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani Martyny Bacy przedstawionej w formie cyklu monotematycznych, oryginalnych prac nt. „Otrzymywanie struktur molekularnych i ich potencjalne zastosowanie” oraz opisaną w dysertacji aktywności naukowej, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. poz. 882, z dnia 21 czerwca 2016 r.) i jednocześnie wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Martyny Bacy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, uwzględniając całkowity, bogaty dorobek naukowy Doktorantki (9 publikacji naukowych z listy JCR o sumarycznym współczynniku oddziaływania IF wynoszącym 42,732 oraz liczbą punktów MNiSW równą 970, współautorstwo zgłoszenia patentowego, 12 prezentacji konferencyjnych), wysoki poziom naukowy i oryginalność prac, które wnoszą istotny wkład w badania nad rozwojem nowych materiałów węglowych do magazynowania i produkcji wodoru oraz fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń, wnioskuję o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej.

Anne Dzielinsko-Jurek