



**WYDZIAŁ
CHEMII**

Uniwersytet Łódzki

Łódź, 21 grudnia 2020 r.

Prof. nadzw. dr hab. Ireneusz Piwoński
Katedra Technologii i Chemii Materiałów
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Martyny Baca pt.:
„Otrzymywanie struktur molekularnych i ich potencjalne zastosowania”
wykonanej pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. inż. Ryszarda Kaleńczuka (promotor)
oraz Pani dr inż. Małgorzaty Aleksandrak (promotor pomocniczy)
na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu
Technologicznego w Szczecinie.

Otrzymywanie i charakterystyka kompozytów zbudowanych ze struktur węglowych modyfikowanych metalami szlachetnymi oraz półprzewodnikami różnego typu do fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń oraz do otrzymywania i przechowywania wodoru należy do najbardziej aktualnych oraz intensywnie rozwijanych obszarów nanotechnologii i inżynierii materiałowej. Wynika to z ogromnych możliwości praktycznego zastosowania tego typu materiałów, a także z rosnącego popytu ze strony przemysłu na technologie alternatywne oparte na odnawialnych źródłach energii oraz planowaną stopniową rezygnację z paliw kopalnych. Badania nowych materiałów i opracowanie nowoczesnych metod pozwalających w efektywny sposób unieszkodliwiać zanieczyszczenia organiczne, a zwłaszcza generować wodór pod wpływem promieniowania słonecznego lub pozwalające na jego przechowywanie, są obecnie wyznacznikiem nowych kierunków rozwoju nauki i przemysłu. W ten niezwykle istotny obszar nauki wpisuje się również praca Pani mgr inż. Martyny Baca. Należy podkreślić, że Doktorantka podjęła się trudnego, ale jednocześnie bardzo ważnego i aktualnego problemu opracowania nowych typów materiałów oraz ich charakterystyki do zastosowań w generowaniu wodoru i rozkładu zanieczyszczeń pod wpływem światła.

Przedmiotem przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej są zagadnienia zebrane w cyklu publikacji związane z badaniami sfer węglowych modyfikowanych metalami szlachetnymi do przechowywania wodoru, kompozytów opartych na strukturach węglowych modyfikowanych ditlenkiem tytanu i azotkiem węgla do zastosowań fotokatalitycznych, mezoporowatych sfer węglowych modyfikowanych ditlenkiem tytanu do zastosowań w



zakresie promieniowania UV i światła widzialnego, struktur rdzeń-otoczka na bazie sfer węglowych oraz grafitowego azotku węgla do celów fotokatalitycznych, mezoporowatych sfer węglowych z grafitowym azotkiem węgla do fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem światła słonecznego oraz eksfoliowanego grafitowego azotku węgla do zastosowań fotokatalitycznych.

Zagadnienia te Autorka zawarła w publikacjach stanowiących rozprawę doktorską i opatrzyła wspólnym tytułem „*Otrzymywanie struktur molekularnych i ich potencjalne zastosowania*”. Uważam, że zaproponowany tytuł jest zbyt ogólny i powinien precyzyjniej wskazywać na konkretny obszar badań lub stosowane materiały. Pewnym usprawiedliwieniem może być fakt, że tematyka pracy jest dość obszerna co wymagałoby bardziej opisowego i zarazem dłuższego tytułu.

Na pracę doktorską składa się autoreferat oraz kopie siedmiu publikacji stanowiących podstawę rozprawy. Publikacje dotyczą spójnej tematyki wykorzystania materiałów kompozytowych opartych na sferach węglowych do przechowywania i generowania wodoru oraz do fotokatalitycznego rozkładu substancji barwnych. Prace te zostały opublikowane w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej: *International Journal of Hydrogen Energy* (IF=4,064), *Nanomaterials* (IF=4,358), *ChemSusChem* (IF=7,928), *Diamond and Related Materials* (IF=2,699), *Catalysts* (IF=3,708), *International Journal of Hydrogen Energy* (IF=4,469) oraz *Solar Energy* (IF=4,744). Sumaryczny IF wynosi 31,97, średnio na jedną publikację IF=4,567. We wszystkich publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem, zaś w dwóch pracach jest autorem korespondencyjnym. Poza wymienionymi publikacjami Doktorantka jest współautorką dwóch kolejnych prac w *Nanomaterials* (IF=4,034) oraz *Applied Surface Science* (IF=6,182), które stanowią uzupełnienie jej dorobku. Poza publikacjami Doktorantka jest współautorką zgłoszenia patentowego oraz brała udział w 12. konferencjach naukowych w kraju i za granicą. Udział procentowy Autorki w poszczególnych publikacjach stanowiących podstawę doktoratu wynosi: 21, 20, 20, 50, 50, 52, 45 oraz 5 i 20%. Z wyjątkiem jednej pracy udziały te przewyższają lub są równe udziałom innych współautorów. Opisy wkładu Autorki do poszczególnych artykułów wskazują, że zajmowała się ona m.in. syntezą materiałów, wykonaniem badań umożliwiających ich analizę fizykochemiczną oraz analizę właściwości fotokatalitycznych, opracowaniem metodologii badań, opracowywaniem mechanizmów zachodzących procesów, a także dyskusją wyników. Ponadto, Doktorantka brała udział w tworzeniu publikacji oraz dokonała przeglądu literatury. Zakres opisanych przez Autorkę prac, ich szacunkowy udział procentowy oraz oświadczenia współautorów nie budzą zastrzeżeń, że przedłożona do recenzji rozprawa jest dorobkiem Pani mgr inż. Martyny Baca i od strony formalnej może być oceniona jako jej doktorat.

W autoreferacie we wstępie przedstawiono problem pozyskiwania i przechowywania wodoru oraz usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w kontekście wyczerpywania zasobów naturalnych i zanieczyszczenia środowiska. Następnie przedstawiono główne cele pracy i zakres badań. Kolejno Autorka opisała preparatykę wybranych materiałów oraz stosowane metody i procedury badawcze, a także użytą aparaturę badawczą. Następną część



autoreferatu stanowi omówienie wyników badań Autorki prowadzonych w dwóch obszarach. Pierwszy dotyczy wpływu palladu, platyny i ich stopów osadzonych na mezoporowatych sferach węglowych na przechowywanie wodoru oraz fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem światła słonecznego z wykorzystaniem mezoporowatych sfer węglowych modyfikowanych grafitowym azotkiem węgla. Drugi zaś obszar obejmuje wykorzystanie sfer węglowych i ich kompozytów z grafitowym azotkiem węgla oraz ditlenkiem tytanu do rozkładu zanieczyszczeń organicznych.

Tę część rozprawy kończą wnioski i spis literatury. W kolejnej części Autorka zawarła kopie artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, kopie pozostałych artykułów oraz oświadczenia współautorów. Pewnym mankamentem pracy jest brak wykazu skrótów i symboli, który ułatwiłby recenzentowi sprawniejszą lekturę publikacji.

W pierwszej części dysertacji, Doktorantka przedstawiała właściwości sorpcyjne wodoru przez sfery węglowe modyfikowane palladem. Zauważyła, że wraz za wzrostem zawartości palladu w kompozycie zwiększała się również ilość zaadsorbowanego wodoru z powodu jego zwiększonej adsorpcji, tworzenia wodorków tego metalu oraz efektowi *spillover*. Podobne obserwacje zostały poczynione dla platyny, podczas gdy dla układu pallad-platyna sorpcja wodoru była niższa od oczekiwanej. Ponadto, cenne wyniki przedstawiono w publikacji dotyczącej zastosowania mezoporowatych sfer węglowych modyfikowanych grafitowym azotkiem węgla do generowania wodoru. Jest to bardzo ważna praca w cyklu publikacji, gdyż ukazuje, że Doktorantka otrzymała materiały, które mogą zostać wykorzystane wielokrotnie do generowania wodoru bez zastosowania drogich metali szlachetnych takich jak platyna, które zazwyczaj są stosowane do fotokatalitycznego *splittingu* wody. Dodatkową zaletą jest to, że proces ten może zachodzić pod wpływem światła słonecznego. Łącznikiem, pomiędzy badaniami nad wytwarzaniem wodoru a dalszą częścią badań, jest praca przeglądowa dotycząca zastosowania kompozytów grafitowego azotku węgla z ditlenkiem tytanu do zastosowań fotokatalitycznych. Badania z tego obszaru Doktorantka przedstawiła w kolejnych publikacjach dotyczących właściwości fotokatalitycznych mezoporowatych sfer węglowych modyfikowanych ditlenkiem tytanu. Oddzielnym zagadnieniem było wskazanie ogromnego potencjału, a zarazem znaczenia eksfoliacji grafitowego azotku węgla w fotokatalitycznym rozkładzie aldehydu octowego i wybranych substancji barwnych.

Po wnikliwej lekturze, szczególną wartość pracy upatruję w zastosowaniu bardzo szerokiego spektrum badań i wielu technik eksperymentalnych, dzięki czemu możliwe było precyzyjne scharakteryzowanie budowy otrzymanych materiałów, a także dokładne określenie ich właściwości fotokatalitycznych. Niezwykle istotna jest część badań dotycząca określenia właściwości fotoelektrycznych oraz wykonanie pomiarów potencjometrii liniowej i spektroskopii impedancyjnej EIS oraz ich korelacji z właściwościami fotokatalitycznymi. Wartościowym elementem przeprowadzonych badań jest wysunięcie wniosków dotyczących mechanizmów działania otrzymanych fotokatalizatorów, ze wskazaniem na to, jakie konkretnie reaktywne formy tlenu biorą w nich udział, poprzez zastosowanie szeregu



zmiataczy reaktywnych form tlenu. Należy zaznaczyć, że wiele wyników dodatkowych eksperymentów zostało ujętych w ramach *supplementary information* dołączonych do prezentowanych publikacji. Niewątpliwą zaletą badanych materiałów jest możliwość ich wykorzystania w zakresie światła widzialnego, zarówno do generowania wodoru jak i do rozkładu związków lotnych oraz substancji barwnych.

Rola recenzenta w przypadku pracy doktorskiej opartej na cyklu publikacji w dobrych czasopismach jest trudna, gdyż oryginalność tematyki oraz wyniki badań zostały już wcześniej ocenione przez recenzentów. Mimo to, lektura omówienia wyników oraz publikacji skłania do wyjaśnienia kilku istotnych zagadnień i do zadania kilku pytań. Są to uwagi mające na celu podjęcie dyskusji naukowej.

Bardzo proszę zatem o:

- wskazanie i zaakcentowanie elementów nowości Pani pracy na tle innych podobnych prac naukowych z dziedziny zastosowania materiałów węglowych w fotokatalizie i generowaniu wodoru,
- wyjaśnienie zjawiska *spillover*. Czy jest polski termin określający to zjawisko?
- wyjaśnienie terminu mezoporowatość oraz omówienie kształtu izoterm materiałów mezoporowatych, a także przytoczenie przykładów izoterm adsorpcji azotu dla innych materiałów tego typu,
- krótkie scharakteryzowanie zastosowanej metody obliczania wielkości porów,
- wyjaśnienie czy proces adsorpcji wodoru na badanych materiałach jest odwracalny czy też nie? Na izotermach adsorpcji azotu są krzywe adsorpcji i desorpcji, natomiast na wykresach adsorpcji wodoru widoczne są tylko krzywe adsorpcji,
- wyjaśnienie problemu obecności fluoru w sferach węglowych związanego z procesem ich otrzymywania. Czy stosowana metoda wmywania jest na tyle skuteczna, że otrzymane sfery węglowe są wolne od fluoru? Czy fluor może wpływać na badane zjawiska fotokatalityczne?
- str. 20. Czy oktadecylotrimetoksylan ($C_{18}TMS$) jest surfaktantem?
- czy do reaktywnych rodników można zaliczyć dziurę (h^+) - str. 29, opis publikacji p5?
- Czy wykonywano widma DRS sfer węglowych modyfikowanych metalami (Pt, Pd)? W pracach dotyczących tych materiałów nie ma takich wyników. Natomiast w większości pozostałych prac widma DRS są prezentowane wraz z wyznaczeniem wielkości przerwy wzbronionej E_g oraz ukazaniem wpływu składu oraz parametrów wytwarzania na tę wielkość,



- wyjaśnienie roli kwasu mlekowego w fotokatalitycznym generowaniu wodoru - str. 8624 w publikacji *International Journal of Hydrogen Energy* **45** 2020 8618 oraz str. 23 par. 3.4.2 autoreferatu.
- Jak można wytłumaczyć dość znaczną różnicę w powierzchni specyficznej BET pomiędzy preparatami CS i CS/GCN 290,34 m² i 92,09 m², odpowiednio, a na tym tle dość niewielką różnicę w całkowitej objętości porów CS - 0,23 cm³/g i CS/GCN - 0,21 cm³/g ? - publikacja *Catalysis* 2019 9 1007 str.5/17 tabela 1.
- czy podawanie wielkości porów w [nm] z trzema liczbami znaczącymi ma sens fizyczny? Czy precyzja stosowanych metod pomiarowych na to pozwala? - Tabela str. 7/11 *Nanomaterials* 2018, 8, 861 - pore size podany z trzema liczbami znaczącymi np. 2,313 nm.

Powyższe uwagi nie wpływają na zdecydowanie pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy. O jakości prac zdecydowanie świadczą osiągnięcia publikacyjne. Należy zaznaczyć, że zaprezentowane w publikacjach wyniki badań oraz ich opisy są przedstawione w sposób czytelny i systematyczny, zaś poszczególne części łączą się ze sobą w sposób logiczny.

Chciałbym podkreślić też kompletność i komplementarność badań pod względem doboru metod otrzymywania materiałów oraz charakterystyki ich właściwości fizykochemicznych. Z uwagi na fakt, że recenzowana praca niewątpliwie wykazuje aspekty ochrony środowiska, to bardzo bym prosił, aby kolejne prace naukowe Doktorantki były drukowane dwustronnie. Oszczędziłoby to ich objętość i ciężar, a być może także ocaliło kilka drzew.

Wnioski końcowe

Przedstawiona przez Panią mgr inż. Martynę Baca rozprawa doktorska pod tytułem „*Otrzymywanie struktur molekularnych i ich potencjalne zastosowania*” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr. 65, poz. 595 z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Zakres przedstawionych prac jest bardzo szeroki zaś udział Autorki w ich realizacji jest znaczący. Uzyskano szereg cennych wyników, które zostały przedstawione w wysoko punktowanych czasopismach naukowych. Przedstawiony do recenzji autoreferat oraz zestaw publikacji nie pozostawiają wątpliwości o wysokich umiejętnościach i samodzielności Doktorantki w realizacji prac naukowych na bardzo wysokim poziomie oraz redagowaniu publikacji naukowych. Prace te uważam za bardzo cenne, zaś zamieszczone w recenzji uwagi i komentarze mają na celu pobudzenie dyskusji naukowej.

W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Martyny Baca do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie z uwagi na wysoki poziom badań przedstawiony w pracy wnioskuję o jej wyróżnienie.

Dr hab. Ireneusz Piwoński

