



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

Gdańsk, 18 lutego 2019

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Jakuba Orlikowskiego pt. „Preparatyka i badanie fotokatalizatorów na bazie TiO<sub>2</sub> aktywnych w świetle widzialnym”**

Fotokatalityczne właściwości tlenku tytanu(IV) są wykorzystywane do degradacji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w fazie wodnej oraz gazowej, usuwania odorów z zamkniętych przestrzeni, niszczenia bakterii w obecności promieniowania UV o słabym natężeniu oraz w powierzchniach samoczyszczących. Podejmowane są również próby fotokatalitycznego rozkładu wody oraz fotokonwersji CO<sub>2</sub> do metanu w obecności TiO<sub>2</sub>. Poważnym ograniczeniem zastosowania TiO<sub>2</sub> na szeroką skalę jest zakres promieniowania niezbędny do wzbudzenia fotokatalizatora. Tlenek tytanu(IV) absorbuje prawie wyłącznie promieniowanie UV, które stanowi zaledwie od 3 do 5% spektrum promieniowania słonecznego. Fotokatalizatory nowej generacji powinny zatem wykazywać aktywność w zakresie promieniowania widzialnego. W tym odniesieniu przedłożona do oceny rozprawa doktorska nawiązuje do aktualnych i ważnych zagadnień w zakresie technologii fotokatalitycznych.

Dysertacja mgr inż. Jakuba Orlikowskiego wykonana na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Beaty Tryby. Praca obejmuje 178 stron, zawiera 50 rysunków, 16 tabel oraz 307 pozycji literaturowych. Rozprawa ma klasyczny układ, tzn. podzielona została na dwie części: literaturową i doświadczalną. Na początku rozprawy zamieszczono wykaz oznaczeń i symboli oraz wprowadzenie. Następnie omówiona została literatura przedmiotu, cel i zakres pracy, opis metodyki i układu badawczego, wyniki badań wraz z ich dyskusją i wnioski. W rozprawie zamieszczono też spis tabel i rysunków, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz literatury. Rozprawę zamyka wykaz dorobku naukowego Doktoranta.

Omówienie literatury jest zwięzłe i odnosi się ściśle do tematu pracy. Pierwsze dwa rozdziały przedstawiają studia literaturowe dotyczące podstaw procesu fotokatalizy, wpływu parametrów procesu na efektywność degradacji, mechanizm fotodegradacji modelowych zanieczyszczeń organicznych oraz omówienie sposobów aktywacji TiO<sub>2</sub> światłem widzialnym. Przedstawiono metody opierające się na domieszkowaniu niemetalami, jonami metali, a także zagadnienia związane z otrzymywaniem kompozytów półprzewodnikowych i sensybilizacji powierzchni TiO<sub>2</sub> strukturami barwnymi.

Ostatni rozdział stanowi przedstawienie metod preparatyki  $\text{TiO}_2$  aktywnego w świetle widzialnym. Część literaturowa dysertacji została przygotowana w oparciu o liczne, najnowsze źródła (w tym 53 artykułów z lat 2017 i 2018) odnoszące się do przedmiotu pracy. Podnosi to wartość ocenianej rozprawy, gdyż świadczy o aktualności tematyki w kontekście wykorzystanej literatury oraz starannym jej doborze. Jednocześnie sposób opracowania wykazu literatury charakteryzuje się pewną niestarannością. Brak jest ujednoczonego systemu cytowania, nazwy czasopism są pełne, innym razem skrócone, podobnie jak dane autorów publikacji. W przypadku artykułów [5, 13, 16, 21, 30, 31, 35, 44, 49, 50, 55, 59, 60, 86, 92, 106, 150, 179, 201, 238, 253, 264] nie podano numerów czasopism, brak jest wydawców czy też roku publikacji. W pracy można również znaleźć pewne błędy natury terminologicznej, drobne pomyłki literowe i redakcyjne, jednak ich liczba jest niewielka, wymienię tutaj kilka najważniejszych: na stronie 15 i 27 Doktorant stwierdza, że P25, który stanowi mieszaninę anatazu i rutilu jest aktywowany tylko promieniowaniem o długości fali poniżej 380 nm. Na stronach 15, 17 i 34 stosowana jest błędna terminologia: „*nanocząsteczki*” zamiast nanocząstki, strona 19 „*benzochinol*” zamiast benzochinon, strona 35 „*centr*” rekombinacji zamiast centrów, fotokatalizatory „*plazmowe*” zamiast plazmonowe. Brakuje również źródła (odnośnika literaturowego) przy podpisach pod rysunkami. Kluczowa uwaga krytyczna do części literaturowej dotyczy braku wyraźnego podsumowania rozdziału pracy dotyczącego preparatyki  $\text{TiO}_2$  aktywnego w świetle widzialnym, z którego bezpośrednio wynika cel i zakres prowadzonych badań. Bez jasno sformułowanej potrzeby badań w danej tematyce trudno jest określić element nowości naukowej i sformułować tezy pracy. Nasuwają się zatem pytania, do których proszę Doktoranta o komentarz podczas publicznej obrony:

- Na podstawie omówienia literatury oraz prowadzonych prac własnych jaka strategia zwiększenia efektywności fotokatalitycznej  $\text{TiO}_2$  w świetle widzialnym powinna być najbardziej korzystna i dlaczego?
- Czy modyfikacja morfologii może wpływać na „*zmianę porowatości krystalitów  $\text{TiO}_2$* ”?
- W przypadku otrzymywania fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  o strukturze rutilu prowadzono syntezę rutilu domieszkowanego gliceryną (str. 49), modyfikowanego gliceryną (str. 69) czy domieszkowanego węglem, gdyż jak napisano, próbki poddawano obróbce termicznej w temperaturze  $850^\circ\text{C}$ ? Proszę również o komentarz odnośnie fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych hydratami azotan(V) miedzi(II) i amoniakiem czy jak dalej napisano modyfikowanych miedzią i domieszkowanych azotem.
- Z czego wynika tak szeroki zakres wartości powierzchni właściwej ( $35\text{-}65\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) dla komercyjnego fotokatalizatora P25 przedstawiony w Tabeli 2.1.?
- Podczas preparatyki fotokatalizatora modyfikowanego miedzią otrzymano, cytuję: „*białą koloidalną zawiesinę*”, zatem czy powstał żel, koloid czy zawiesina cząstek fotokatalizatora?

W drugiej części dysertacji, w pierwszym rozdziale zostały określone cel i zakres pracy badawczej oraz sformułowane cztery główne hipotezy badawcze. Koncepcja pracy dotyczyła opracowania prostej i taniej metody otrzymywania  $\text{TiO}_2$  o małej wielkości cząstek i strukturze rutilu celem aktywacji fotokatalizatora światłem widzialnym. Dodatkowo stwierdzono, że domieszkowanie azotem, węglem lub modyfikacja miedzią powinny wpłynąć na wzrost aktywności fotokatalitycznej w zakresie *Vis*.

Bardzo pozytywnie oceniam kolejny rozdział dotyczący charakterystyki szerokiego spektrum materiałów referencyjnych  $\text{TiO}_2$ , które zastosowano w niniejszej pracy.

W rozdziale 3 Doktorant przedstawił omówienie technik wykorzystywanych do charakterystyki fotokatalizatorów oraz metody stosowane do badania ich aktywności fotokatalitycznej, ze szczególnym uwzględnieniem opisu układów badawczych do utleniania modelowych zanieczyszczeń (1) w fazie wodnej: fenolu do CO<sub>2</sub> oraz kwasu tereftalowego do hydroksytereftalowego, będącego miarą wydajności generowania rodników hydroksylowych, zaś (2) w fazie gazowej: acetaldehydu do dwutlenku węgla.

W dalszej części opisano preparatykę fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> o strukturze rutylu domieszkowanych węglem, azotem lub modyfikowanych miedzią. Kolejny rozdział stanowi omówienie wyników i ich dyskusję. Przedstawione na początku tego rozdziału w podpunkcie 7.1. omówienie preparatyki TiO<sub>2</sub> o strukturze rutylu jako fotokatalizatora aktywnego pod wpływem światła widzialnego oraz dalszy opis doboru parametrów syntezy fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> powinny znaleźć się w poprzednim rozdziale dotyczącym preparatyki fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub>, nie zaś przy omówieniu ich wyników.

Doktorant otrzymał trzy grupy materiałów fotokatalitycznych, które następnie scharakteryzował na podstawie analizy rentgenostrukturalnej, mikroskopowej TEM, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), analizy termogravimetrycznej, atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES), spektroskopii DR/UV-Vis oraz FT-IR/DRS.

W przypadku pierwszej opisanej grupy fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> otrzymanych metodą zol-żel z zastosowaniem gliceryny jako rozpuszczalnika w stosunku 1:1 z prekursorem TiO<sub>2</sub> (TIP), poddanych procesowi starzenia i kalcynacji w 850°C, zaobserwowano formowanie mniejszych (50-100 nm) krystalitów TiO<sub>2</sub> o strukturze rutylu. Wszystkie otrzymane fotokatalizatory wykazywały absorpcję promieniowania w zakresie widzialnym. Doktorant stwierdził, że otrzymane fotokatalizatory wykazują „*absorpcję promieniowania UV oraz Vis w zakresie 412-417 nm*” (strona 82), proszę zatem o komentarz w trakcie obrony, gdyż powyższe stwierdzenie nie koresponduje z widmami DR/UV-Vis przedstawionymi na Rysunku 7.3. oraz danymi dotyczącymi maksimum absorpcji i wielkości przerwy energetycznej TiO<sub>2</sub> zamieszczonymi w Tabeli 7.2. na stronie 83. Na podkreślenie zasługuje rzetelność prowadzonych analiz aktywności fotokatalitycznej w zakresie widzialnym. Zbadano zarówno stopień adsorpcji fenolu, jak i stopień jego rozkładu oraz mineralizacji, zestawiając uzyskane wyniki dla nowych fotokatalizatorów z aktywnością próbek referencyjnych: TiO<sub>2</sub> P25 oraz TiO<sub>2</sub> R-001. Jednocześnie warto byłoby przedyskutować wyniki testów fotokatalitycznych z zawartością węgla dla otrzymanych fotokatalizatorów o strukturze rutylu preparowanych w roztworze gliceryny.

W podrozdziale 7.2. omówione zostały właściwości fizykochemiczne oraz aktywność fotokatalityczna TiO<sub>2</sub> modyfikowanego miedzią. Na podstawie analizy ICP-OES stwierdzono, że zawartość miedzi w fotokatalizatorach preparowanych w pH=3 wynosi około 0,065% oraz 0,08% dla pH=1,5, co koreluje z teoretyczną zawartością miedzi w stosunku do TiO<sub>2</sub>, którą można obliczyć na podstawie opisu preparatyki fotokatalizatorów oraz schematu zamieszczonego na Rysunku 6.2 (zakładając 100% wydajność reakcji hydrolizy tetraizopropylotytanianu zawartość miedzi powinna wynosić około 0,1%). Na podstawie analizy rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów zaobserwowano wyższą zawartość miedzi w próbce, co Doktorant słusznie skomentował, że świadczy o obecności miedzi na powierzchni TiO<sub>2</sub>. Jednocześnie na podstawie dalszych analiz metodą spektroskopii DR/UV-Vis zaobserwowano redukcję wartości przerwy wzbronionej ze wzrostem zawartości miedzi w próbkach, wskazując tym samym na częściowe domieszkowanie jonami miedzi struktury objętościowej TiO<sub>2</sub>.

Moje wątpliwości jednak wzbudza sposób wyznaczenia wartości energii przerwy wzbronionej dla otrzymanych fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> zawierających miedź. W związku z tym, podczas publicznej obrony proszę Doktoranta o przedstawienie procedury wyznaczania E<sub>g</sub>, w szczególności w odniesieniu do różnych wartości energii przerwy wzbronionej (E<sub>g1</sub> i E<sub>g2</sub>) przedstawionych na Rysunku 7.15.

W podrozdziale 7.3. scharakteryzowano fotokatalizatory TiO<sub>2</sub> domieszkowane azotem. Doktorant przeprowadził szczegółową analizę wpływu temperatury kalcynacji na zawartość azotu w strukturze i na powierzchni TiO<sub>2</sub> oraz szeroką dyskusję w odniesieniu do danych literaturowych. Dla próbek kalcynowanych w niższych temperaturach obserwowano głównie modyfikację powierzchniową związkami azotu, natomiast powyżej 400°C zachodziło substytucyjne wbudowywanie azotu w sieć krystaliczną TiO<sub>2</sub>. W jaki sposób dobrano parametry procesu domieszkowania TiO<sub>2</sub> azotem oraz z czego wynika tak długi czas (4h) kalcynacji otrzymanych fotokatalizatorów?

Potencjał elektrokinetyczny jest jedną z podstawowych charakterystyk granicy faz ciało stałe-ciecz i jest jedną z form odzwierciedlających stan elektrochemiczny powierzchni cząstek układu dyspersyjnego. Wartość potencjału zeta wskazuje na stopień zwilżalności, determinuje adsorpcję fizyczną reagentów układu i wpływa na właściwości zawiesin takie jak stabilność oraz zdolność separacyjna. Jednym z najważniejszych parametrów określanych przy pomiarze ruchliwości elektroforetycznej i wyznaczaniu wartości potencjału zeta jest pH ośrodka dyspersyjnego. W tym odniesieniu, wartości potencjałów zeta dla różnych fotokatalizatorów powinno porównywać się jedynie przy tej samej wartości pH oraz określonej wartości siły jonowej. Czy Doktorant mierzył pH dyspersji cząstek TiO<sub>2</sub> wyznaczając wartość potencjału zeta? W pracy nie znalazłam takiej informacji.

Analizę aktywności fotokatalitycznej przeprowadzono dla reakcji degradacji fenolu w fazie wodnej oraz acetylaldehydu w fazie gazowej. Najwyższy stopień degradacji i mineralizacji fenolu, jak również acetylaldehydu wykazywały fotokatalizatory N-TiO<sub>2</sub> kalcynowane w temperaturze 350°C i 400°C. Po rozpoczęciu naświetlania z zastosowaniem lampy fluorescencyjnej Doktorant obserwował desorpcję acetylaldehydu w pierwszych kilkunastu minutach naświetlania oraz cytuję: „*konwersję do formaldehydu, który łatwo desorbował się w wyniku grzania lampy*”. W jakiej temperaturze prowadzono proces degradacji acetylaldehydu? Czy badano wpływ temperatury na efektywność degradacji acetylaldehydu i jego pochodnych?

Drobniejsze błędy dostrzeżone w pracy to:

- Błędne sformułowanie na str. 102 – „*próbka składała się ze średniej wielkości krystalitów wszystkich faz poniżej 20 nm*”, na str. 109 – „*obecność Cu na powierzchni (...) zwiększa zdolność adsorpcyjną wobec fenolu, powoduje zwężenie przerwy wzbronionej rutylu*”
- Co oznacza „*modyfikacja amoniakiem próbki po obróbce w 700°C*”?
- Na stronach 129, 131 i 134 niepoprawnie opisano rodniki hydroksylowe (jako OH) i grupy hydroksylowe (jako OH), pojawiają się również „*powierzchniowe grupy 'OH'*”.

Podsumowując, za szczególne osiągnięcia Doktoranta uważam:

- Opracowanie metody otrzymywania nowych fotokatalizatorów TiO<sub>2</sub> domieszkowanych węglem, azotem lub modyfikowanych miedzią.

- Przeprowadzenie szczegółowej analizy właściwości fizykochemicznych i fotokatalitycznych otrzymanych fotokatalizatorów na bazie  $\text{TiO}_2$ .
- Wykazanie wpływu parametrów procesu syntezy, w szczególności składu mieszaniny reakcyjnej, pH oraz temperatury kalcynacji na właściwości fizykochemiczne i aktywność fotokatalityczną w zakresie UV i Vis.

Zakres przeprowadzonych badań, dobór metod badawczych, a także sposób opracowania wyników i ich interpretacja odpowiadają wymaganiom, jakim sprostać powinni kandydaci do uzyskania stopnia naukowego doktora. Zasygnalizowane w recenzji uwagi krytyczne mają przede wszystkim charakter dyskusyjny i nie umniejszają wartości naukowej dysertacji. W tym odniesieniu stwierdzam, że praca doktorska spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w artykule 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. inż. Jakuba Orlikowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*A. Jurek*