Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Dr hab. inż. Juan Carlos Colmenares Quintero
Profesor Nadzwyczajny IChF-PAN
Kierownik zespołu
"Kataliza dla zrównoważonego przetwarzania energii i ochrony środowiska, CatSEE"

Kasprzaka 44/52, PL-01 224 Warszawa
Tel.: +48 22 343 3215
Fax: +48 22 343 3448
e-mail: jcarloscolmenares@ichf.edu.pl
http://foto-kataliza.org/

11 lutego 2019

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Orlikowskiego pt.:

„Preparatyka i badanie fotokatalizatorów na bazie TiO_2 aktywnych w świetle widzialnym"

Fotokataliza heterogeniczna należy do tzw. procesów zaawansowanego utleniania (ang. Advanced Oxidation Processes, AOPs). Podstawa tych procesów są in situ wytworzone silnie reaktywne utleniacze (najczęściej rodniki OH), które reagując z cząsteczkami organicznymi prowadzą do ich kompletnej mineralizacji lub transformacji do bardziej biodegradowalnych produktów pośrednich.
TiO_2 (ditlenek tytanu(IV)) jest półprzewodnikiem szerokopasmowym typu n, który znalazł szeroki wachlarz zastosowań w procesach fotokatalizy heterogenicznej, na przykład: w degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej oraz gazowej, w produkcji wodoru w procesie fotorozkładu wody lub fotokatalitycznego mokrego reformingu odpadów organicznych w wodzie, w selektywnej fototransformacji związków organicznych, a także w procesie fotokatalitycznej redukcji CO_2 do wartościowych związków chemicznych. Dwa bardzo ważne problemy określające możliwość praktycznej aplikacji nanometrycznego TiO_2 są aktualnie następujące: **a.** brak aktywacji w świetle widzialnym bowiem jego pasmo wzbronione może tylko absorbować światło w zakresie ultrafioletu ($\lambda < 400$ nm), i **b.** jego trudna filtracja po zakończeniu procesu fotokatalitycznego.

Przestawiona rozprawa doktorska do recenzji obejmuje zagadnienia dotyczące zaprojektowania i syntezy nowych układów fotokatalitycznych na bazie TiO_2 i ich testowanie w oczyszczaniu wody i powietrza (ochrona środowiska).

Rozprawa doktorska przygotowana w Zakładzie Technologii Wody i Inżynierii Środowiska na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, została napisana w języku polskim, liczy 178 stron, 50 rysunków, 16 tabel oraz 307 pozycji literaturowych. Rozprawa doktorska ma tradycyjny powszechnie wykorzystany układ, tj.: wprowadzenie, omówienie literatury przedmiotu, cel i zakres pracy, część doświadczalna, wyniki badan i dyskusja, wnioski, wykaz referencji, a także dorobek naukowy autora. Praca zawiera również streszczenie w języku polskim i angielskim oraz spis rysunków i tabel. Układ pracy jest przejrzysty i logiczny, jednak autor nie ustrzegł się nielicznych literówek oraz niepoprawnych sformułowań chemicznych, np.:

J.C.

str. 12: Przy omawianiu „Rysunek 1.1." w tekście rozprawy, warto podkreślić o jaki rysunek chodzi, np. zamiast „(droga B)" to „(droga B, Rys.1.1.). Na tej samej stronie znalazłem następujący fragment tekstu „…z wydzielaniem zaabsorbowanej energii świetlnej w postaci ciepła [25]…", ale wiemy doskonale ze również może być „i/lub" w postaci fal świetlnych.
str. 13: Autor, omawiając Rysunek 1.3., pisze w tekście ze, „fotokatalityczne reakcje mogą również zachodzić w pewnej odległości od powierzchni półprzewodnika (rzędu kilku milimetrów)…", Czy mogą czynniki utleniające wędrować aż tak daleko od powierzchni fotokatalizatora?, proponowałbym doktorantowi kwestionować tę część badań literaturowych.
str. 16: Cytuję: „….Wartość graniczną dawki fotokatalizatora wyznacza się w oparciu o stężenie początkowe…", lepiej byłoby operować definicją „początkowej szybkości reakcji".
str. 22: Czy opis równania 1.10. jest poprawny? Czy czegoś nie brakuje?
str. 70 i 133: W Tabeli 6.1., autor podaje objętości użytego prekursora tytanu (TiP) i gliceryny z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku; mam pewne wątpliwości czy technicznie taka dokładność jest możliwa do zmierzenia. Dodatkowo (Rysunek 7.25 a,b i Rysunek 7.26 a,b), mierzona dokładność (przy standardowym błędzie pomiarowym) powinno być maksymalnie do jednego miejsca po przecinku, również na tych rysunkach nie przestawiono stopnia adsorpcji fenolu. Będąc przy tych samych rysunkach, w opisie „b" powinno być „NH_3" zamiast „NH_4".
str. 119: Legenda Rysunku 7.20.b jest niepoprawna, ta seria katalizatorów jest bez azotu.
str. 147: Autor dyskutuje w oparciu o rysunek 7.33b którego nie ma w pracy (pewnie ma inną numerację).
różne strony: przy legendzie opisującej rysunki (dotyczy to również niektórych tabel) powinno się znaleźć odnośnik literaturowy (jeśli oczywiście omawiany rysunek lub/i tabela nie jest własnego autorstwa). Czy w syntezie TiO_2 modyfikowanego amoniakiem użyto 125 cm^3/min czystego amoniaku?.

Przedmiotem dysertacji było preparatyka fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu(IV) (o strukturze rutylu, a następnie jego modyfikacja na drodze domieszkowania miedzią i azotem), ich pełna charakterystyka fizyko-chemiczna i zbadanie ich aktywności w reakcji rozkładu zanieczyszczeń organicznych obecnych w wodzie i powietrzu. Cele rozprawy i jej hipotezy badawcze zostały sformułowane w bardzo klarowny sposób. Metodologia badan została dobrze zaprojektowana i uzasadniona.

Obszerny zakres badan eksperymentalnych przeprowadzonych przez doktoranta objął:

- Preparatykę fotokatalizatorów tytanowych modyfikowanych gliceryną, hydratem azotanu(V) miedzi(II) i amoniakiem.
- Charakterystykę otrzymanych fotokatalizatorów, m.in.: powierzchnia właściwa i porowatość metodą BET-BJH (adsorpcja fizyczna azotu), morfologia z wykorzystaniem TEM, struktura krystaliczna z wykorzystaniem techniki XRD, powierzchniowy skład i stan chemiczny materiałów na podstawie XPS, a także badanie właściwości optycznych metodą DR UV-Vis.
- Ocenę aktywności fotokatalitycznej w modelowych reakcjach detoksykacji wody (fenol) i powietrza (acetaldehyd) w obecności promieniowania przy wykorzystaniu różnych źródeł światła w zakresie UV i Vis.

Mgr inż. Jakub Orlikowski przestawił w swojej dysertacji bardzo systematycznie przygotowany, przyjemny do czytania i bezpośrednio związany z tematyką rozprawy

doktorskiej kompletny przegląd badan literaturowych (od strony 9 do strony 48 tej dysertacji) z dobrze wybranymi odnośnikami literaturowymi.
W mojej ocenie pracy jako najważniejsze osiągnięcia pracy stanowiące elementy nowości naukowej mogę wymienić:

- Doktorant przeprowadził rzetelną dyskusję naukową związaną z wpływem modyfikacji glyceryną oraz domieszkowania miedzią ditlenku tytanu na poprawienie jego aktywności fotokatalitycznej w mineralizacji fenolu pod wpływem naświetlania lampą żarową.
- Szerokie i dobrze oparte (wyniki własne i precyzyjne badanie literaturowe) dyskusje nad mechanizmem utlenienia zanieczyszczeń organicznych w obecności fotokatalizatorów zawierających azot. W tej części rozprawy, doktorant przestawił nowe i ciekawe spojrzenia na mechanizm działania tych układów fotokatalitycznych (ogólnie dobrze znane układy ale mechanizm ich działania w fotokatalitycznej mineralizacji do tej pory nie jest szeroko poznany). Bardzo ważna korelacja między obecnością grup OH na powierzchni rutylu i wielkościami krystalitów z zaobserwowaną obiecującą aktywnością fotokatalityczną (rozkład fenolu), jak i fakt ze, im większa hydroksylacja powierzchni TiO_2 tym bardziej negatywny jest jej wpływ na mineralizację acetaldehydu w fazie gazowej (przy dużej wilgotności względnej). Dla tego ostatniego przypadku (mineralizacja acetaldehydu), dominacja fazy rutylowej i modyfikacja TiO_2 azotem (większe powinowactwo powierzchni do grup hydroksylowych) są również niekorzystne dla fotokatalitycznej mineralizacji (dla obu UV-Vis lub Vis).
- Zaprojektowanie optymalnych warunków (np. pH roztworu) syntezy zol-żel żeby sprzyjały powstaniu fazy rutylowej TiO_2.
- Użycie bardzo taniego surowca (pulpa tytanowa) do syntezy aktywnego w świetle widzialnym ditlenku tytanu zawierającego azot w swojej strukturze.

Uważam, ze wszystkie wyniki charakteryzacji otrzymanych materiałów zostały zaprezentowane i opisane/omawiane w bardzo klarowny i logiczny sposób w części doświadczalnej i przy dyskusji wyników badan rozprawy doktorskiej. Dodatkowo, autor wyselekcjonował bardzo poprawnie modelowe zanieczyszczenia organiczne (fenol i acetaldehyd) dla fotokatalitycznych reakcji testowych. W tych częściach rozprawy doktorskiej jedynie mogę mieć następujące uwagi, pytania, komentarze lub wątpliwości, które liczę na to ze doktorant wyjaśni lub/i odpowie podczas publicznej obrony, mianowicie:
:

- Proszę przestawić argumenty uzasadniające dlaczego w trzeciej serii preparatyki katalizatorów został wykorzystany półprodukt w postaci pulpy tytanowej (pochodzący z produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową) a nie metoda zol-żel.
- W Tabeli 2.1., podana wartość powierzchni właściwej dla P-90 jest 51 m^2/g, skąd ta wartość?, standardowo sprzedany P-90 (firma Evonik) charakteryzuje się powierzchnią właściwą rzędu 100 m^2/g.
- Doktorant powinienem przestawić odnośniki literaturowe w których są podane równania do wyznaczania udziału faz TiO_2 po jego syntezie.
- Dlaczego transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. TEM) została wykorzystana tylko i wyłącznie do analizy wielkości krystalitów fotokatalizatorów modyfikowanych gliceryną?...Czy użycie tej techniki dla fotokatalizatorów zawierających miedź nie byłoby przydatne?.
- Na Rysunku 5.1. przestawiono aparaturę do fotokatalitycznej degradacji fenolu w wodzie. Jaka jest odległość między lampą (źródłem światła) a powierzchnią roztworu

fenolu?...Czy taki układ gwarantuje dobrą penetrację światła (kontakt światło-katalizator) do układu reakcyjnego?.

- W syntezie TiO_2 modyfikowanego gliceryną, wyznaczono wielkość krystalitów rutylu (nm) wykorzystując techniki XRD i TEM, ale wyznaczone wartości nie są porównywalne. Dlaczego autor otrzymał takie rozbieżne wartości?.
- Według danych umieszczonych w Tabeli 7.3., S_{BET} (16,7 m^2/g) dla katalizatora TiO_2_Cu/3/550 kalcynowanego w 550 °C jest większa niż dla katalizatora TiO_2_Cu/3/500 (9,8 m^2/g, kalcynowany w 500 °C), ale w tekście (strona 102) są inaczej opisane te wartości. Która wersja jest poprawna?.
- Przy dyskusjach o fotokatalizatorach na bazie TiO_2 zawierających miedź, nie jest jednoznacznie określone (np.: XRD, XPS, TEM) gdzie i w jakiej postaci jest ulokowana miedź w strukturze TiO_2, lub czy ewentualnie tworzy tylko aktywne powierzchniowe klastry.
- Biorąc pod uwagę (jako przykład) Rysunki 7.14. i 7.15., mogę twierdzić, że: Jest uzasadniona prośba do autora o sprawdzenie czy poprawnie zostały wyznaczone szerokości przerw wzbronionych materiałów bazując na widmach reflektancji. Informacje o szerokości przerwy TiO_2 można uzyskać analizując długość fali (lub energie fotonów), przy której pojawia się wzrost absorbancji lub funkcji Kubelki-Munka. Dosyć często w literaturze naukowej można spotkać błędnie wyznaczone wartości szerokości pasm wzbronionych które stanowią podstawę analizy zachowania materiałów, w szczególności podczas naświetlenia światłem widzialnym.

  Pisanie o wprowadzeniu jonów Cu^{2+} do sieci krystalicznej TiO_2 nie jest, w tej rozprawie, uzasadnione silnymi dowodami. Przy dyskusjach o większej absorpcji w zakresie światła widzialnego oraz mniejszej energii pasma wzbronionego, proszę autora rozprawy o komentarz na temat defektów (powierzchniowych lub/i objętościowych) swoich materiałów z którymi autor ma do czynienia.

  Autor powinien przestawić (dla kilku wybranych katalizatorach) jak zostały wyznaczone energie pasma wzbronionego (np. z Rysunków 7.14. i 7.15), oraz jakim indywiduom chemicznym odpowiadają energie o niżej wartości.
- Według autora: „...Prawdopodobnie endotermiczny efekt przy ok. 435 °C jest odzwierciedleniem całkowitej transformacji amorficznego tytanu do anatazu...", na rysunku 7.18.a nie widać wyraźnego piku świadczącego o tej transformacji.
- Z analizy elementarnej i widma FT-IR/DRS (Rysunek 7.20a) wykryto obecność siarki w składzie fotokatalizatora. Czy doktorant rozpatrzył możliwość partycypowania „siarki" w aktywacji ditlenku tytanu w świetle widzialnym?
- Dyskusje wokół roli azotu w aktywacji TiO_2 są nie precyzyjne i oparte na spekulacjach. Jak powstał azot w pozycji międzywęzłowej struktury ditlenku tytanu?, Czy są dowody eksperymentalne wskazujące na ten azot?, W jaki sposób „azot" aktywuje TiO_2 w świetle widzialnym?, Jak grupy azotowe na powierzchni wpływają na aktywację TiO_2 i na przebieg reakcji utleniania?.
- Jedna z obserwacji autora przy dyskusji o potencjale zeta dla fotokatalizatorow tytanowych zawierających azot jest, ze modyfikacja amoniakiem (który jest typową zasadą) zwiększyła kwasowość powierzchni fotokatalizatora. Prosiłbym autora o przestawienie potencjalnego mechanizmu poprawienia kwasowości powierzchni katalizatora za pomocą zasady, jak i również, skomentowanie wyznaczonego potencjału zeta dla fotokatalizatora TiO_2/400 °C spreparowanego w argonie (Tabela 7.6.), jak widać, ten materiał zachowuje się odmiennie od pozostałych w tej serii (on jedynie wykazuje dodatnią wartość potencjału zeta).

J.C.

- Jak doktorant tłumaczy, w jego konkretnym przypadku, pojawienie się dodatkowej przerwy wzbronionej (E_{g2}) dla katalizatorów TiO_2_N/500 °C, TiO_2_N/600 °C i TiO_2_N/700 °C (Rysunek 7.22b).
- Dlaczego ilość (około 30000[j.u.] powierzchni piku fluorescencji, Rysunek 7.24c) generowanych rodników hydroksylowych pod wpływem światła Vis ($\lambda > 425$ nm) na powierzchni P-25 i P-90 (teoretycznie nieaktywne w świetle widzialnym!) jest konkurencyjna (a nawet lepsza) z tą ilością wyznaczoną od spreparowanych własnych materiałów (Rysunki 7.24. a i b)?.
- Czy autor przeprowadził optymalizację czasu osiągniecia równowagi adsorpcji-desorpcji w ciemności dla swoich wytypowanych reagentów (fenol i acetaldehyd) na powierzchni fotokatalizatorów?. Czy kontrolny test typu „termo-kataliza" (przeprowadzenie reakcji bez światła ale w temperaturze osiągniętej w układzie reakcyjnym dzięki obecności użytej lampy) został przeprowadzony? Jakie źródło światła było wykorzystane przy pomiarach na Rysunku 7.27.?.
- Czy autor przeprowadził bilans węglowy dla swoich testów fotokatalitycznych (zwłaszcza dla acetaldehydu w fazie gazowej)?.
- Proszę wyjaśnić jak się ma do całego testu fotokatalitycznego to stężenie początkowe CO_2 (400-500 ppm) przed procesem naświetlania.

Podsumowanie oceny merytorycznej rozprawy doktorskiej

Pan mgr inż. Jakub Orlikowski w pracy przestawia wyniki swych badań w bardzo rozszerzonej i uporządkowanej formie. Pomimo zaprezentowanych uwag z mojej strony, bardzo pozytywnie oceniam pracę Pana mgr inż. Jakuba Orlikowskiego. Praca jest dosyć ciekawa, porusza bardzo ważne zagadnienia kluczowe dla zaprojektowania lepszych układów fotokatalitycznych aktywnych w świetle widzialnym dla procesów dotyczących mineralizacji toksycznych związków organicznych w wodzie i powietrzu.

Mogę bez wątpliwości stwierdzić, że autor rozprawy doktorskiej umiejętnie posługuje się stosowanymi metodami syntezy otrzymanych materiałów i technikami instrumentalnymi ich charakteryzacji.

Pan mgr inż. Jakub Orlikowski jest współautorem czterech publikacji naukowych z sumarycznym IF równym 6,782 oraz pięć wystąpień konferencyjnych (w tym jedno międzynarodowe).

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pt. *„Preparatyka i badanie fotokatalizatorów na bazie TiO_2 aktywnych w świetle widzialnym"* jest dowodem umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Rozprawa spełnia warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane pracom doktorskim (artykuł 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 21.06.2016r., poz. 882)). W związku z tym, i biorąc pod uwagę wartość naukową przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej, wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Jakuba Orlikowskiego do publicznej obrony.

Institute of Physical Chemistry PAS
Kasprzaka 44/52
01-224 Warsaw, Poland