



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

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

Gdańsk, 15.11.2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Marii Wanag pt. „Nanokompozyty TiO<sub>2</sub>/grafen: preparatyka, charakterystyka i zastosowanie w procesach fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków”**

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski  
Promotor pomocniczy: dr inż. Ewelina Kusiak-Nejmann

Jedną z najbardziej skutecznych metod zaawansowanego utleniania, pozwalającą na trwałe usunięcie zanieczyszczeń niepodatnych na rozkład biologiczny, występujących w wodach powierzchniowych i w ściekach jest proces fotokatalizy heterogenicznej, przebiegający przy udziale promieniowania elektromagnetycznego i w obecności półprzewodników.

Ditlenek tytanu jest najczęściej stosowanym fotokatalizatorem szerokopasmowym typu n, który wykazuje najwyższą aktywność w reakcji degradacji zanieczyszczeń organicznych. Jednocześnie, ze względu na szerokość pasma wzbronionego TiO<sub>2</sub> absorbuje światło z zakresu UV, co stanowi od 3 do 5% promieniowania słonecznego. Na całym świecie prowadzone są intensywne badania nad udoskonaleniem, a przede wszystkim podwyższeniem efektywności procesów fotokatalitycznych. Nowe wymagania stawiane fotokatalizatorom tytanowym w stosunku do dotychczasowych to przede wszystkim zdolność absorpcji promieniowania w zakresie widzialnym oraz zmniejszenie stopnia rekombinacji nośników ładunku poprzez kontrolę wielkości i kształtu cząstek oraz rozwinięcie powierzchni właściwej fotokatalizatora. Morfologia fotokatalizatora oraz sposób i warunki preparatyki mają ogromny wpływ na ich zastosowanie w procesie utleniania zanieczyszczeń. W tym odniesieniu tematyka dysertacji jest aktualna i wypełnia zapotrzebowanie na badania w zakresie opracowywania nowych metod preparatyki oraz otrzymywania nowych materiałów o właściwościach fotokatalitycznych.

Praca realizowana była w Zakładzie Technologii Wody i Inżynierii Środowiska będącym częścią Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Promotorem pracy jest Pan prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski, a promotorem pomocniczym – Pani dr inż. Ewelina Kusiak-Nejman.

Dysertacja mgr inż. Agnieszki Marii Wanag obejmuje 145 stron, zawiera 41 rysunków, 17 tabel oraz 333 pozycje literaturowe. Manuskrypt rozprawy posiada układ klasyczny: rozpoczyna się wstępem, a następnie

omówiona jest literatura przedmiotu, cel i zakres pracy, opis preparatyki fotokatalizatorów, układu badawczego i metodyki oraz wyniki badań wraz z ich dyskusją, podsumowanie i wnioski.

Na końcu pracy przedstawiono spis literatury, spis rysunków i tabel oraz streszczenie i spis dorobku naukowego. W rozprawie zamieszczono również wykaz stosowanych skrótów i symboli. Zagadnienia poruszane w rozprawie znajdują odzwierciedlenie w pięciu publikacjach naukowych w renomowanych czasopiśmie z listy JCR o sumarycznym współczynniku oddziaływania IF wynoszącym 20,585.

Rozprawa doktorska została zrealizowana w ramach projektu: MAESTRO 3 o tytule: „Badania właściwości adsorpcyjnych, fotokatalitycznych i dezynfekcyjnych  $\text{TiO}_2$  funkcjonalizowanego depozytami grafenu”, którego kierownikiem jest promotor Doktorantki, wysokiej klasy autorytet i specjalista w zakresie technologii chemicznej, ochrony środowiska i obszarów pokrewnych, Pan prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski.

Część literaturowa pracy obejmuje omówienie otrzymywania  $\text{TiO}_2$  w skali technologicznej oraz podstawowych zagadnień związanych z reakcjami fotokatalitycznymi, w tym omówienie stosowanych dotychczas metod pozwalających na zwiększenie efektywności fotokatalitycznej degradacji w obecności ditlenku tytanu. Uwzględniono metody opierające się na domieszkowaniu niemetalami, jonami metali przejściowych, a w szczególności zagadnienia związane z otrzymywaniem fotokatalizatorów z udziałem struktur węglowych, takich jak: węgiel aktywowany, grafen i tlenek grafenu. Nawiązując do omówienia literatury przedmiotu cenię sobie bardzo dobre zrozumienie podstaw procesu fotokatalizy, a także zagadnień związanych z właściwościami struktur tworzących zaprojektowane materiały kompozytowe. Układ pracy jest przejrzysty i logiczny, jednak Autorka nie ustrzegła się edytorskich błędów. Dysertacja zawiera błędy stylistyczne, językowe i interpunkcyjne, np. wykładnik stężenia jonów wodorowych - pH - pojawia się zarówno w objaśnieniu zastosowanych skrótów i akronimów, jak i w wykazie symboli;

Strona 13 zawiera liczne powtórzenia użycia wyrazu „proces”: Autorka pisze, że: „Fotokataliza jest jednym z procesów zaliczanych do procesów zaawansowanego utleniania” i w kolejnym zdaniu zaczyna od słów: „Głównym celem tego procesu jest (...)”;

Strona 21 – w zdaniu: „Badana była również możliwość zastosowania procesu fotokatalizy do usuwania z wody związków wybuchowych (...), a także organicznych wody (...)”, wkraść się zapewne pewien skrót myślowy;

Na stronie 22 znalazło się sformułowanie „naturalna energia słoneczna” – energia ta jest z gruntu rzeczy naturalna, natomiast na stronie 23 pojawia się potoczne określenie – „zanieczyszczenia są splukiwane przez deszcz”. W pracy można znaleźć błędy w nazewnictwie związków i substancji chemicznych np. tytanian tetrabutylu (str. 40), niepoprawnym terminem dość powszechnie stosowanym jest również „węgiel aktywny” (np. na str. 32), powinno być węgiel aktywowany.

W rozdziale 2.3. Autorka opisuje potencjalne zastosowania nanocząstek  $\text{TiO}_2$ , nie tylko w fotokatalizie heterogenicznej, ale również jako dodatek do folii opakowaniowych żywności, desek do krojenia czy blatów stołów. Czy tego typu zastosowania nanomateriałów są bezpieczne? Część z opisanych aplikacji, w świetle prowadzonych w ostatnich latach badań naukowych coraz częściej poddawane jest dyskusji, szczególnie w odniesieniu do nanocząstek różnych metali i tlenków metali, w tym również  $\text{TiO}_2$ .

W rozdziale 3 zatytułowanym „Ditlenek tytanu”, Doktorantka omawia właściwości fizykochemiczne, metody otrzymywania zarówno pigmentu bieli tytanowej, jak i nanocząstek  $\text{TiO}_2$ . Nie opisuje natomiast, czy ten sam ditlenek tytanu, który stosowany jest w produkcji pigmentu, znajduje również zastosowanie w fotokatalizie?

Jakie parametry fizykochemiczne różnią stosowane fotokatalizatory i pigmenty  $\text{TiO}_2$ ? Czy różna jest tylko wielkość cząstek, czy także inne właściwości fizykochemiczne tego związku?

Kluczowa uwaga krytyczna do części literaturowej związana jest z brakiem podsumowania omówienia literatury przedmiotu i wskazania tzw. *białych plam*, których wyjaśnieniem zajęła się Doktorantka.

Zdefiniowanym przez mgr inż. Agnieszkę Marię Wanag celem pracy było otrzymanie nowych nanomateriałów ditlenku tytanu modyfikowanego zredukowanym tlenkiem grafenu, aktywnych w zakresie promieniowania UV i Vis, stosowanych do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków. W rozdziale tym można było pokusić się o lepsze wyartykułowanie hipotezy badawczej i wynikających bezpośrednio z niej tez pracy. Doktorantka stwierdza, że elementem nowości naukowej pracy było odniesienie i porównanie uzyskanych wyników badań z komercyjnym ditlenkiem tytanu KRONOClean 7000 produkowanym przez firmę KRONOS z Niemiec, jednocześnie wskazując, że w literaturze opisane są przeważnie porównania z powszechnie stosowanym  $\text{TiO}_2$  P25 firmy Evonik. Chciałabym zapytać w tym miejscu Doktorantkę o możliwość porównywania wyników własnych prac w zakresie preparatyki nowych materiałów z innymi ośrodkami badawczymi na świecie? Podczas publicznej obrony pracy doktorskiej, prosiłabym również Doktorantkę o przedstawienie głównych hipotez badawczych oraz tez pracy.

W części eksperymentalnej dysertacji zawarto charakterystykę materiałów takich jak: komercyjny  $\text{TiO}_2$  produkowany w Grupie Azoty Zakładów Chemicznych „POLICE” S.A., KRONOClean 7000 produkowany przez niemiecką firmę KRONOS INTERNATIONAL oraz zredukowanego tlenku grafenu polskiej firmy NANOMATERIALS LS. Uzyskane struktury zostały scharakteryzowane na podstawie analizy rentgenostrukturalnej, mikroskopowej SEM, spektroskopii DR/UV-Vis oraz Ramana. Opisano również sposób otrzymywania ditlenku tytanu modyfikowanego zredukowanym tlenkiem grafenu metodą solwotermalną oraz solwotermalną z obróbką termiczną, który stanowi niewątpliwie element nowości naukowej pracy i jest jednocześnie przedmiotem zgłoszenia patentowego P.421652., którego współautorem jest Doktorantka. Następnie przedstawiono opis procedur badawczych i układu badawczego stosowanego do analizy aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów z uwzględnieniem wyboru związków modelowych (błękit metylenowy, błękit kwasowy i fenol). Przeprowadzono również identyfikację produktów pośrednich degradacji fenolu z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Dla wybranego fotokatalizatora, o najwyższej efektywności degradacji zbadano stabilność fotokatalityczną w siedmiu kolejnych cyklach naświetlania pod wpływem promieniowania UV, stosując błękit metylenowy jako zanieczyszczenie modelowe.

Do najważniejszych osiągnięć pracy stanowiących jednocześnie element nowości naukowej zaliczam:

- zaproponowanie i opracowanie nowej dwuetapowej metody otrzymywania fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych zredukowanym tlenkiem grafenu aktywnych w zakresie UV i Vis
- wykazanie zależności pomiędzy zawartością zredukowanego tlenku grafenu w nanomateriałach, a właściwościami fizykochemicznymi otrzymanych fotokatalizatorów takimi jak: wielkość powierzchni właściwej, obojętość porów, pojemność adsorpcyjna
- wyjaśnienie wpływu temperatury kalcynacji na podwyższenie aktywności otrzymanych fotokatalizatorów w zakresie widzialnym
- wykazanie zależności pomiędzy składem fazowym  $\text{TiO}_2$  modyfikowanym zredukowanym tlenkiem grafenu, a jego aktywnością fotokatalityczną

Podsumowując, stwierdzam, że część doświadczalna została dobrze zaplanowana, prezentacja i omówienie wyników są przeprowadzone poprawnie i odpowiadają wymaganiom, jakim sprostać powinni kandydaci do uzyskania stopnia naukowego doktora. Jednocześnie, należy zauważyć, że rolą recenzenta jest nie tylko podkreślenie zalet ocenianej pracy, ale również wskazanie błędów, elementów polemicznych czy zagadnień wymagających wyjaśnienia. Najwięcej uczymy się nie na podstawie pochwał, ale konstruktywnej krytyki, dlatego obecnie odnosząc się do drugiej roli recenzenta przedstawię najważniejsze pytania oraz uwagi dotyczące dysertacji:

- W rozdziale 7.1.1. stwierdzono, że ciśnieniowa modyfikacja komercyjnego  $\text{TiO}_2$  wpłynęła na wzrost wielkości krystalitów od 12 nm dla  $\text{TiO}_2$  przed procesem solwotermalnym do 17-18 nm dla  $\text{TiO}_2$  po reakcji ciśnieniowej w temperaturze  $180^\circ\text{C}$ , oznaczonym jako  $\text{TiO}_2\text{-A180}$ . Doktorantka uzasadnia tę zmianę transformacją fazy amorficznej  $\text{TiO}_2$  w anataz. Jednocześnie zaobserwowała ponad 3-krotne zmniejszenie powierzchni właściwej omawianego fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  po reakcji ciśnieniowej. Czy zatem wzrost wielkości krystalitów związany jest z obróbką termiczną, czy ze zmniejszeniem zawartości fazy amorficznej  $\text{TiO}_2$ . Odpowiedzi na to pytanie mogłaby dostarczyć analiza rozkładu wielkości cząstek anatazu przed i po reakcji solwotermalnej oraz określenie zawartości fazy amorficznej metodą wzorca wewnętrznego np.  $\text{ZnO}$  lub  $\text{NiO}$ .
- Z czego wynika różnica w wielkości powierzchni właściwej fotokatalizatora KRONOClean 7000 przedstawiona w Tabeli 3 oraz Tabeli 6. Czy  $\text{TiO}_2$  KRONOClean 7000 poddawano również reakcji ciśnieniowej w temperaturze  $180^\circ\text{C}$ ?
- Zawartość węgla w badanych fotokatalizatorach zgodnie z Tabelą 7 określono na podstawie analizy elementarnej CHNS. Jaka jest dokładność pomiaru w odniesieniu do komercyjnych fotokatalizatorów KRONOClean 7000 oraz  $\text{TiO}_2\text{-A180}$ , dla których zawartość węgla wynosi odpowiednio 0,96 oraz 0,6% masowych. Czy oszacowano niepewność pomiaru?
- Analiza widm odbiciowych DR/UV-Vis pozwoliła na wyznaczenie zakresu absorpcji promieniowania oraz energie przerw wzbronionych na podstawie transformacji Tauca, a nie Kubelka – Munka.
- Mało precyzyjny i niewyczerpujący jest opis metodyki badawczej wyznaczania potencjału zeta. Nie wskazano siły jonowej, kluczowej przy tego typu analizach. W metodyce badawczej punkt 4.4. podano, że sporządzono wykres zależności wartości potencjału zeta w funkcji pH, ale nie zamieszczono go w pracy. Szkoda, gdyż wiele informacji odnośnie właściwości fizykochemicznych układu nie zostało udostępnionych czytelnikowi.
- Zaskakuje wykazana wysoka dokładność uzyskanych wyników pomiarów w Tabeli 8 oraz w Tabeli 15 bez wsparcia oceną statystyczną wyników.
- Co oznaczają wartości pH przedstawione w kolumnie drugiej Tabeli 8 i 15? Czy wartości potencjałów zeta nie powinno porównywać się przy tej samej wartości pH oraz określonej wartości siły jonowej? Oczekuję również, że Doktorantka wyjaśni co oznacza, że „wzrost powierzchni właściwej  $\text{TiO}_2$  powodował obniżenie wartości pH wodnej zawiesiny”
- Przypisywanie zmienności potencjału zeta w funkcji wielkości cząstek jako zależności bezpośredniej jest niepoprawne. Pomimo, że taką zależność stwierdzono, uzyskane wyniki pomiarów mogą być efektem adsorpcji określonych związków na powierzchni  $\text{TiO}_2$ . Trudno dalej interpretować wyniki, gdyż nie

podano wartości siły jonowej, czy była ona taka sama dla cząstek o różnej wielkości?

- Czy różnica w zawartości węgla dla próbki  $\text{TiO}_2$  modyfikowanej zredukowanym tlenkiem grafenu przed i po etapie kalcynacji wynika z „odparowania pozostałości alkoholu izopropylowego”, czy też jest efektem jego utleniania w temperaturze powyżej  $300^\circ\text{C}$ ?
- Na stronie 92 znalazło się sformułowanie „pasmo zabronione”. Ponadto, obecność rutylu w składzie fazowym  $\text{TiO}_2$  powoduje przesunięcie krawędzi absorpcji, a nie adsorpcji promieniowania elektromagnetycznego.
- Ocenę aktywności fotokatalitycznej otrzymanych fotokatalizatorów, oprócz zbadania stopnia adsorpcji i usunięcia związków modelowych dobrze byłoby przedstawić również jako stopień mineralizacji związków organicznych poprzez wyznaczenie całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC).
- W odniesieniu do badania stabilności fotokatalitycznej otrzymanych fotokatalizatorów, zaobserwowano niewielkie zmniejszenie stopnia adsorpcji oraz efektywności usuwania związku modelowego związane m.in. z blokowaniem miejsc aktywnych na powierzchni fotokatalizatora. Czy można zaproponować sposób regeneracji otrzymanego fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego zredukowanym tlenkiem grafenu?

Powyższe uwagi poczynione z obowiązku recenzenta, w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości poznawczej i aplikacyjnej rozprawy. Uzyskane wyniki badań stanowią istotny postęp w preparatyce fotokatalizatorów  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych w kierunku aktywności w świetle widzialnym i technologii fotokatalitycznej degradacji w fazie wodnej. Mgr inż. Agnieszka Maria Wanag osiągnęła wytyczony cel, otrzymując fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  modyfikowane zredukowanym tlenkiem grafenu i potwierdzając ich aktywność fotokatalityczną w świetle UV i Vis.

Na podkreślenie zasługuje ponadprzeciętny dorobek naukowy mgr inż. Agnieszki Marii Wanag obejmujący 13 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR, 6 patentów, 7 zgłoszeń patentowych oraz 52 doniesień na konferencjach krajowych i zagranicznych, jak również doświadczenie w realizacji projektów badawczych, odbyte staże naukowe w renomowanych ośrodkach naukowych w Japonii i Hiszpani oraz zdobyte stypendia naukowe.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Marii Wanag zatytułowanej „Nanokompozyty  $\text{TiO}_2$ /grafen: preparatyka, charakterystyka i zastosowanie w procesach fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków” jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi 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 Pani mgr. inż. Agnieszki Marii Wanag do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, aplikacyjny charakter pracy poparty zgłoszeniami patentowymi i patentami oraz wysoki poziom naukowy rozprawy potwierdzony publikacjami w czasopismach o międzynarodowym zasięgu takich jak: *Catalysis Today* (IF=4,667), *Ecotoxicology and Environmental Safety* (IF=3,974), *Applied Surface Science* (IF=3,743), *Nanomaterials* (IF=3,504), *Chemical Engineering Journal* (IF=6,496) zasługują na wyróżnienie pracy i wnoszę o rozważenie takiego wniosku.

*A. Zielinski-Jurek*