UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska, prof. uczelni
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27

Lublin, 20.11.2020

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Adama Kubiaka
pt. „Ocena wpływu warunków syntezy aktywnych materiałów tlenkowych na ich właściwości fizykochemiczne i użytkowe"

Praca została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Teofila Jesionowskiego jako promotora oraz dr hab. inż. Katarzyny Siwińskiej-Ciesielczyk jako promotora pomocniczego i przedłożona Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej.

Potencjalne technologiczne zastosowania tlenków metali powodują, że są one obiektem zainteresowania licznych grup badawczych, szczególnie w zakresie otrzymywania i modyfikowania syntetycznych materiałów tlenkowych.
Zaletą układów syntetycznych jest ich określony i ściśle zdefiniowany charakter szczególnie w aspekcie właściwości fizykochemicznych takich jak: morfologia, stabilność elektrokinetyczna oraz termiczna, parametry struktury porowatej czy charakter hydrofilowo-hydrofobowy. Szeroko rozumiana kombinacja tych funkcjonalnych właściwości fizykochemicznych z dobrze zdefiniowaną strukturą krystaliczną ma determinujący wpływ na aktywność syntezowanych układów, a co za tym idzie na prawdopodobne kierunki ich implementowania.

Tlenek tytanu(IV), jest przykładem związku, który ze względu na znakomite właściwości półprzewodnikowe, stabilność chemiczną, termiczną, termodynamiczną, aktywność fotokatalityczną oraz stosunkowo dużą powierzchnię właściwą i porowatość znajduje coraz szersze zastosowanie w wielu dziedzinach działalności człowieka.
Oprócz zastosowań typowo przemysłowych (budownictwo, przemysł tekstylny, samochodowy), ditlenek tytanu jest stosowany w medycynie, farmacji, jako dodatek do żywności czy środek wybielający w stomatologii. Anodowy tlenek tytanu(IV) otrzymany w warunkach kontrolowanej anodyzacji, który charakteryzuje się stosunkowo dobrym uporządkowaniem porów na powierzchni, jest wykorzystywany jako biokompatybilny

UMCS
UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska, prof. uczelni
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27

materiał do wytwarzania implantów kości, półprzewodnikowy materiał elektrodowy do rozkładu wody i fotodegradacji substancji chemicznych. W ostatnich latach obserwuje się szereg zastosowań tlenku tytanu(IV) w aspektach środowiskowych m.in. fotokatalizie, a także energetycznych, w ogniwach słonecznych uczulanych barwnikiem.

Niemniej jednak poważnym ograniczeniem jego efektywnego wykorzystania jest: wysoka szybkość rekombinacji, absorpcja promieniowania jedynie w zakresie UV oraz trudności separacyjne materiału. Z tego też powodu podejmowane są liczne próby eliminacji wad TiO_2 co wiąże się np. ze zmianą określonych właściwości fizykochemicznych. Przeprowadzone badania dowiodły, że najczęstszymi procesami wpływającymi na zmianę właściwości fizykochemicznych tlenku tytanu(IV) są: modyfikacja powierzchni, domieszkowanie niemetalami (np. azotem lub siarką), fotodepozycja nanocząstek metali tzw. fotokatalizatory plazmonowe czy synteza materiałów hybrydowych oraz układów tlenkowych.

W świetle tego zasadne wydaje się odkrywanie nowych oraz udoskonalanie istniejących już sposobów eliminacji wyżej wymienionych niedoskonałości TiO_2.

Ze względu na możliwość projektowania składu układów tlenkowych, materiały te mogą być stosowane w zróżnicowanych procesach technologicznych takich jak: ogniwa słoneczne uczulane barwnikami, baterie litowo-jonowe, a także jako materiały o działaniu antybakteryjnym.

Mając to na uwadze mgr inż. Adam Kubiak zrealizował badania, których celem była synteza dwuskładnikowych materiałów tlenkowych zawierających w swojej strukturze tlenek tytanu(IV) z wykorzystaniem założeń metody hydrotermalnej oraz mikrofalowej. Autor dysertacji zwrócił szczególną uwagę na tlenek cynku (ZnO) oraz tlenek miedzi(II) (CuO), ze względu na ich właściwości półprzewodnikowe oraz aktywność antybakteryjną. Natomiast wytypowanie do badań tlenku żelaza(II, III) (Fe_3O_4) podyktowane było właściwościami magnetycznymi, które to mogły umożliwić łatwą separację materiału i jego ponowne wykorzystanie.

Jako kluczowe wskazano określenie wpływu stosunku molowego/masowego komponentów na szereg właściwości fizykochemicznych, takich jak struktura krystaliczna, morfologia, skład powierzchniowy, czy parametry struktury porowatej. Dodatkowo ważnym elementem realizowanych prac było określenie

dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska, prof. uczelni
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27

możliwego spektrum aplikacyjnego syntezowanych układów dwuskładnikowych jako fotokatalizatorów w procesie degradacji modelowych zanieczyszczeń organicznych, komponentów materiałów elektrodowych w ogniwach słonecznych uczulanych barwnikami, a także materiałów o właściwościach biobójczych.

Przedłożona do recenzji dysertacja, licząca 269 strony została podzielona na 11 części. Rozpoczyna się od *Spisu skrótów i symboli.* Następnie *Wstęp* uzasadnia wybór tematyki badawczej oraz wskazuje na jej istotne znaczenie.

Studia literaturowe przedstawione na 69 stronach oparto o 226 pozycje bibliograficzne. Zawierają one dokładną charakterystykę wybranych materiałów tlenkowych, ze szczególnym ukierunkowaniem na tlenek tytanu(IV) w aspekcie jego fizykochemicznych właściwości, modyfikacji i zastosowania.

W końcowych fragmentach tego działu wskazano na powszechnie wykorzystywane metody syntezy układów tlenkowych.

Ta część pracy napisana jest w sposób logiczny i spójny, co świadczy o dobrym opanowaniu literatury przedmiotu przez Doktoranta. Dowodzi również ogromnego nakładu pracy Autora, który zgromadził tak obszerny materiał literaturowy i umiejętnie wybrał oraz przejrzyście przedstawił najważniejsze zagadnienia.

W kolejnej części rozprawy Autor stawia *Hipotezę badawczą* po czym klarownie wskazuje na *Cel i zakres badań.* Ze względu na szeroki zakres prowadzonych badań przedstawił i sumarycznie scharakteryzował wszystkie etapy planowanych badań.

W *Części doświadczalnej* Autor opisał używane odczynniki oraz metodykę syntezy materiałów tlenkowych. Dokonał również szczegółowej analizy fizykochemicznej syntezowanych materiałów i oceny ich właściwości aplikacyjnych. Ta część dysertacji pokazuje bardzo szeroki zakres badań eksperymentalnych oraz bogate spektrum technik, które to umożliwiły realizację założonego celu badawczego. Na uwagę zasługuje również fakt szeroko rozumianej współpracy naukowej z różnymi zespołami i ośrodkami badawczymi.

Najobszerniejsza część pracy *Wyniki badań i ich omówienie* liczy 115 stron. Podzielona jest ona na 2 główne rozdziały opisujące syntezę układów tlenkowych w kontekście stosowanej metody hydrotermalnej oraz metody mikrofalowej. Każdy z tych rozdziałów dedykowany innemu badanemu układowi, skonkretyzowano w odniesieniu

dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska, prof. uczelni
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27

do: charakterystyki struktury krystalicznej, rezultatów analizy morfologii, mikrostruktury, składu powierzchniowego, parametrów struktury porowatej, potwierdzenia efektywności stosowanej metody, aktywności antybakteryjnej, fotokatalitycznej czy właściwości magnetycznych.

Autor potwierdził, że zastosowanie metody hydrotermalnej oraz mikrofalowej w procesie syntezy układów tlenkowych umożliwia uzyskanie materiałów charakteryzujących się zdefiniowanymi parametrami takimi jak: struktura krystaliczna, morfologia, skład powierzchniowy czy parametry struktury porowatej. Nie ograniczył się tylko do syntezy i charakterystyki właściwości fizykochemicznych badanych materiałów ale również pokusił się o badania dotyczące aspektu aplikacyjnego. Fakt ten zasługuje na szczególne podkreślenie i docenienie.

Wykazał, że ze względu na potencjalne zastosowanie układów tlenkowych, a także możliwość ich wdrożenia w różne gałęzie technologii, zasadnym wydaje się ograniczenie energochłonności procesu formowania tego typu materiałów. Autor promuje technikę mikrofalową, która mimo swojej złożoności (proces wieloetapowy), umożliwia lepszą kontrolę nad właściwościami fizykochemicznymi otrzymywanych produktów, a także obniżenie kosztów na skutek krótkiego czasu procesu. Natomiast zagadnienia związane z opisem mechanizmów zachodzących w trakcie procesu obróbki mikrofalowej, mogą stanowić punkt wyjścia do dalszego rozwoju metody hydrotermalnej, która mimo, że jest metodą bardziej energochłonną, jest lepiej poznaną, a co za tym idzie generującą niższe koszty przy tworzeniu właściwych rozwiązań technologicznych.

Wyniki badań zostały jasno przedstawione, wyczerpująco omówione oraz odniesione do istniejącego stanu wiedzy. Wnioski wynikające z przeprowadzonych doświadczeń zostały poprawnie sformułowane i zamieszczone w części *Podsumowanie*. Końcowe fragmenty pracy zawierają spis cytowanej literatury, streszczenie w językach polskim i angielskim oraz prezentację dorobku naukowego Autora. Pragnę zauważyć, że praca oparta jest na 400 pozycjach bibliograficznych, z których większość pochodzi z ostatnich lat, co świadczy o dużej aktualności podjętych badań.

Recenzowana rozprawa Pana mgr. inż. Adama Kubiaka jest w mojej ocenie pracą zdecydowanie wyróżniającą się. Wszystkie postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane. Przedstawiony materiał doświadczalny oraz jego interpretacja wnosi

UMCS
UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska, prof. uczelni
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27

znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy, a przeprowadzone badania odznaczają się oryginalnością i mają duży potencjał w aspekcie ich zastosowania w praktyce. Pragnę zaakcentować również włożony przez Autora niezwykły wysiłek intelektualny i badawczy w realizację tej dysertacji.

W moim przekonaniu do najważniejszych osiągnięć recenzowanej rozprawy należy:

- opracowanie metodyki jednoetapowej syntezy układów tlenkowych TiO_2-ZnO, TiO_2-CuO oraz TiO_2-Fe_3O_4 z wykorzystaniem założeń metody hydrotermalnej oraz dwuetapowej syntezy układów tlenkowych TiO_2-ZnO, TiO_2-CuO oraz TiO_2-Fe_3O_4 z wykorzystaniem założeń metody mikrofalowej,
- dokonanie charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych materiałów pod względem właściwości krystalograficznych, morfologicznych, a także struktury porowatej i składu powierzchniowego dzięki zastosowaniu szerokiej gamy metod i technik analitycznych m. in. XRD, SEM, HRTEM, EDS, XPS oraz FTIR,
- potwierdzenie wpływu stosunku molowego/masowego komponentów budujących układ tlenkowy na krystalografię (w tym m.in. skład fazowy), morfologię (kształt i rozmiar cząstek), skład powierzchniowy a także parametry struktury porowatej,
- określenie potencjału aplikacyjnego wyselekcjonowanych materiałów dwuskładnikowych w procesach fotokatalitycznych, fotowoltaicznych (ogniwa DSSC) a także wskazanie na ich właściwości przeciwbakteryjne.

Niezależnie jednak od mojej bardzo wysokiej oceny jakości badań zaprezentowanych w rozprawie doktorskiej Pana mgr inż. Adama Kubiaka nasunęły mi się w czasie jej lektury drobne uwagi i pytania. Dotyczą one następujących zagadnień.

- Jakie było przewodnictwo właściwe wody po przemyciu zsyntezowanych materiałów? Jest to istotne z tego względu, że czystość otrzymanych związków ma niewątpliwy wpływ na ich właściwości fizykochemiczne. Obawiam się, że trzykrotne przemycie mogło być niewystarczające do uzyskania przewodności zbliżonej do wody zdejonizowanej.

UMCS
UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska, prof. uczelni
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27

- Użycie izopropanolu do syntezy tlenku tytanu może stwarzać problemy związane z jego hydrolizą wynikającą z dużej wilgotności powietrza. Czy ewentualnie monitorowano ten parametr i jego wpływ na proces hydrolizy?
- Jaka była powtarzalność i wydajność syntez? Nie znalazłam takich informacji.
- W przypadku otrzymania materiału o mało rozwiniętej powierzchni właściwej np. ZnO lepszym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie zamiast azotu np. helu do jej wyznaczania.
- W Tabeli np. 23 zestawiono wielkości krystalitów tylko wybranych układów. Czym Autor kierował się wybierając te konkretne układy do obliczeń?
- Czy badano korelacje między powierzchnią właściwą uzyskanych materiałów a wielkością krystalitów?
- Czy Autor podjął próbę oceny właściwości elektrochemicznych wybranych tlenków wykorzystując np. metodę woltamperometrii cyklicznej? Metoda ta daje wiele cennych informacji na temat odwracalności, stabilności cyklicznej czy też efektywności pracy danego materiału przy różnych natężeniach prądu.

Błędy interpunkcyjne i edytorskie pojawiają się w pracy bardzo rzadko, dlatego nie wydaje się zasadne ich przytaczanie.

Powyższe uwagi, sugestie i zapytania nie umniejszają jednak wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów oraz mojej bardzo pozytywnej oceny.

Chciałabym również szczególnie podkreślić niezwykle imponujący dorobek naukowy Doktoranta, który znacznie wykracza poza przeciętne osiągnięcia prezentowane przez młodych naukowców. Pan mgr inż. Adam Kubiak jest współautorem 15 oryginalnych publikacji naukowych, spośród których w 5 występuje jako pierwszy autor. Prace te ukazały się w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej. Całkowita wartość współczynnika IF wynosi 53,906, punktów MNiSW= 1445 a indeks *h* jest równy 5. Dorobek naukowy Doktoranta stanowią również: 2 rozdziały w książkach oraz 24 prezentacje na konferencjach międzynarodowych i krajowych, w tym 8 wystąpień ustnych.

Na duże wyróżnienie zasługuje udział Doktoranta w dwóch projektach Narodowego Centrum Nauki, w których pełnił on rolę wykonawcy (Iuventus Plus i OPUS 15).

UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska, prof. uczelni
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27

Reasumując, uważam, że założony przez Pana mgr. inż. Adama Kubiaka cel badań został zrealizowany, a otrzymane wyniki poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie nauk chemicznych, a w szczególności chemii i technologii materiałów. Dodatkowo wpisują się one w nurt „zielonej chemii", z racji obniżenia generowania znacznych ilości odpadów toksycznych.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Adama Kubiaka spełnia wszystkie wymogi formalne i zwyczajowe. Dlatego też wnioskuję do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

W związku z aktualnością tematyki badawczej, nowatorskim podejściem do postawionej hipotezy, wysoką wartością poznawczą i użytkową prezentowanych wyników oraz ich istotnym wkładem w istniejący stan wiedzy, a także znaczącą aktywnością naukową Pana mgr. inż. Adama Kubiaka składam wniosek o wyróżnienie przedstawionej przez Niego rozprawy doktorskiej.

dr hab. Agnieszka Nosal – Wiercińska, prof. uczelni