Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin,
Tel. (91) 449 4730
Prof. dr hab. inż. Beata Tryba
e-mail: beata.tryba@zut.edu.pl

Szczecin, 05.12.2020

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Adama Kubiaka

"Ocena wpływu warunków syntezy aktywnych materiałów tlenkowych na ich właściwości fizykochemiczne i użytkowe".

Tematyka badawcza

Pan mgr inż. Adam Kubiak w pracy badawczej zajął się preparatyką i charakterystyką dwuskładnikowych materiałów tlenkowych, zawierających w swojej strukturze tlenek tytanu(IV). Jako metody syntezy Doktorant wybrał metodę hydrotermalną oraz mikrofalową. Otrzymane materiały zostały poddane szerokim badaniom aplikacyjnym, tj. właściwości biobójcze, fotokatalityczne oraz do zastosowań w ogniwach słonecznych.

Tematyka pracy jest bardzo aktualna, tlenek tytanu(IV) jest ostatnio przedmiotem badań wielu naukowców, ze względu na swoje różnorodne właściwości, tj. biobójcze, katalityczne i fotokatalityczne, superhydrofilowe i inne oraz szerokie spektrum zastosowań, tj. oczyszczanie powietrza i wody, powierzchnie hydrofilowe, samoczyszczące i bakteriostatyczne, a także jako komponent elektrod w ogniwach słonecznych lub w produkcji wodoru. Zastosowanie materiałów tlenkowych dwuskładnikowych z pewnością przyczynia się do zmiany właściwości każdego z komponentów osobno, a także w niektórych przypadkach może dać korzystny efekt poprawy ich aktywności w wyniku synergicznego oddziaływania i interakcji międzyfazowej. Dlatego też podjęta tematyka badawcza jest bardzo interesująca i wnosi nową wiedzę na temat materiałów fotokatalitycznych i biobójczych. Do syntezy materiałów wybrano metodę hydrotermalną i mikrofalową. Metoda hydrotermalna jest znaną metodą syntezy tlenków metali, lecz wciąż jest rzadziej stosowana niż np. metoda zol-żel, a metoda mikrofalowa jest stosunkowo nowa i omówione w pracy możliwości jej zastosowania wnoszą nowy wkład w rozwój metod preparatyki materiałów nieorganicznych.

Otrzymane układy tlenków metali zostały przebadane w kierunku różnych zastosowań, tj. materiały biobójcze, fotokatalityczne oraz jako składniki elektrod w ogniwach słonecznych

uczulanych barwnikami. Wybór tak szerokiego spektrum aplikacyjnego dodatkowo wzbogaca tę dysertację o cenną wiedzę praktyczną w tematyce materiałów funkcjonalnych.

Układ pracy

Przedstawiona do recenzji praca Pana mgr. inż. Adama Kubiaka składa się z 269 stron, posiada układ klasyczny z podziałem na część teoretyczną i doświadczalną wraz z omówieniem wyników. Część teoretyczna zajmuje 83 strony, następnie znajduje się opis hipotezy badawczej, omówienie celu i zakresu badań oraz opis części doświadczalnej wraz z dyskusją wyników (146 stron). Na końcu zamieszczono spis literatury (400 pozycji), streszczenie pracy oraz dorobek naukowy. W części teoretycznej Doktorant omówił właściwości i zastosowanie wybranych tlenków metali oraz ich kompozytów, które były przedmiotem badań niniejszej pracy doktorskiej. Przedstawił też metody preparatyki tlenków metali oraz wskazał obszary badań, które wzbudziły Jego zainteresowanie i stały się tematyką pracy badawczej. Do syntezy materiałów opartych na tlenkach metali Doktorant wybrał metodę hydrotermalną i mikrofalową, a cel nastawiony był na otrzymanie unikalnych właściwości materiałów do różnych zastosowań, tj. aktywność biobójcza, fotokatalityczna oraz składnik materiałów elektrodowych w ogniwach słonecznych uczulanych barwnikami.

Praca napisana jest poprawnym językiem, jednakże można znaleźć błędy literowe. Rolą recenzenta jest wskazanie pewnych nieścisłości lub niedoskonałości, które w przyszłości Doktorant może wyeliminować, pisząc różne opracowania naukowe. Dlatego też chciałabym zwrócić uwagę na to, że Doktorant dość często pisze słowo „naukowcy" oraz „autorzy" w środku zdania z dużej litery, co moim zdaniem nie jest prawidłowe, ponieważ nie wynika to z zasad pisowni języka polskiego. Niektóre sformułowania w pracy są zaczerpnięte z języka angielskiego, a moją one swoje odpowiedniki w języku polskim i mogłyby być z powodzeniem napisane w języku polskim, jak np. na str. 47 – słowo „koprecypitacja", mogłoby być zastąpione słowem: „współstrącanie".

Opis teoretyczny jest zrobiony porządnie, aczkolwiek w niektórych fragmentach pracy zabrakło, moim zdaniem, pełnych informacji, jak np. podczas modyfikacji powierzchniowej tlenków metali brak jest opisu modyfikacji metalami innymi niż metale szlachetne. Rys. 7b na str. 30 został tylko częściowo omówiony, brak jest komentarza na temat modyfikacji powierzchniowej związkami fluoru oraz powstawania wakancji tlenowych, które odgrywają ważną rolę w aktywacji fotokatalizatorów światłem z zakresu widzialnego. Na str. 36 Doktorant w tekście odwołuje się do rodzaju heterozłącza typu: „schemat Z", natomiast nigdzie wcześniej nie wyjaśnia, co to jest za rodzaj heterozłącza. Doktorant napisał na str. 22, że pierwsze badania

donoszące o aktywności fotokatalitycznej tlenku tytanu(IV) sięgają 1985r., jednakże dużo wcześniej ukazały się już publikacje A. Fujishimy na temat fotoelektrolizy z udziałem TiO_2:

[1] A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, Photosensitized electrolytic oxidation on semiconducting n-type TiO_2 electrode, Kogyo Kagaku Zasshi 72 (1969) 108-113.

[2] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature 238 (1972) 37-38.

Poza przedstawionymi powyżej drobnymi uwagami co do pewnych niejasności w opisie części literaturowej uważam, że część teoretyczna została rzetelnie opracowana i bardzo dobrze wprowadza w tematykę syntezy i charakterystyki materiałów tlenkowych.

Dorobek naukowy Doktoranta

Pan Adam Kubiak może pochwalić się bogatym dorobkiem naukowym, który obejmuje 9 publikacji, związanych ściśle z tematyką dysertacji, w czasopismach wysoko punktowanych przez MNiSW, tj.: Materials, Applied Surface Science, Mater. Sci. Eng., Catalyst i inne, przy czym w większości z nich jest pierwszym autorem. Dodatkowo Pan Adam Kubiak jest współautorem w siedmiu innych publikacjach, w równie dobrych czasopismach naukowych anglojęzycznych oraz w dwóch rozdziałach w książkach naukowych, o dostępie międzynarodowym. Aktywność naukowa Pana mgr. inż. Adama Kubiaka to także udział w wielu krajowych konferencjach i sympozjach, na których prezentował On w formie ustnej lub posterowej swoje osiągnięcia. Sumaryczny IF publikacji z udziałem Doktoranta wynosi 55,825 (IF 5 letni), a ilość punktów przyznawanych przez MNiSW: 1545. Indeks h Doktoranta równa się 5. Jest to naprawdę bardzo dużo, biorąc pod uwagę krótki okres pracy naukowej Doktoranta. Można stwierdzić, że Pan mgr inż. Adam Kubiak jest bardzo pracowitą osobą, która nie tylko sumiennie pracuje w laboratorium, ale także potrafi opublikować wyniki swoich prac badawczych. Poza realizacją tematyki badawczej, przedstawionej w dysertacji, Pan Adam Kubiak brał też czynny udział w realizacji projektu badawczego Iuwentus Plus „*Innowacyjne materiały hybrydowe na bazie ligniny oraz lignosulfonianów aktywowanych cieczami jonowymi*" (projekt finansowany przez MNiSW), który zakończył się w 2019 r. oraz obecnie jest wykonawcą w projekcie NCN OPUS 15 „*Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych matryc nieorganicznych metodami in situ oraz przez neutralizację odpadowych ścieków zawierających wanadany: właściwości, oddziaływania powierzchniowe, testy katalityczne i elektrochemiczne*", który rozpoczął się w 2019 r. i będzie trwał do 28.02 2022 r.

Ocena merytoryczna pracy

Praca badawcza dotyczyła syntezy dwuskładnikowych kompozytów tlenków metali, tj. TiO_2-ZnO, TiO_2-CuO oraz TiO_2-Fe_3O_4, a także charakterystyki materiałowej oraz zawierała ocenę możliwości aplikacyjnych materiałów.

Za duży atut pracy uważam dość bogaty wachlarz użytych metod charakterystyki materiałów, tj. HRTEM z EDS, SEM, XRD, BET, Spektroskopia FTIR, Ramana, UV-Vis/DR, XPS, a także innych badań, związanych z oceną właściwości magnetycznych, biobójczych, fotokatalitycznych i charakterystyki prądowo-napięciowej. Duża część badań była wykonana we współpracy z innymi ośrodkami badawczymi, tj.:

- Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska
- Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
- Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
- Zakład Chemii Supramolekularnej, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- Centrum Badań Organizmów Kwarantannowych, Inwazyjnych i Genetycznie Zmodyfikowanych, Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu
- Instytut Fizyki Molekularnej, Polska Akademia Nauk w Poznaniu.

Umiejętność współpracy jest ważnym elementem pracy naukowej. Dzięki tak bogatej współpracy Doktoranta i jego zespołu badawczego z różnymi ośrodkami naukowymi w Polsce, przedstawiona do oceny dysertacja wnosi dużo różnych wątków badawczych i analitycznych.

Dużą zaletą pracy jest bogata analiza próbek metodą TEM, w tym obrazy HRTEM/FFT, na podstawie których Doktorant oznaczył odległości międzypłaszczyznowe i wielkości krystaliczne oraz wykazał istnienie heterozłączy w układach tlenkowych, a także obrazy z mapowania powierzchni techniką EDS, dzięki którym Doktorant mógł ocenić dystrybucję poszczególnych tlenków w układzie hybrydowym.

Inną zasługą pracy Doktoranta było wykazanie synergizmu oddziaływania w układach tlenkowych pomiędzy TiO_2 i drugim tlenkiem metalu, szczególnie w aktywności biobójczej. Doktorant wykazał bardzo dużą aktywność biobójczą układów TiO_2-ZnO oraz TiO_2-CuO o stosunkach molowych 1:9 oraz układu TiO_2-Fe_3O_4 o stosunku molowym: 3:7. Materiały te wykazały większą strefę zahamowania wzrostu niż antybiotyk tetracyklina (użyty w badaniach jako kontrola pozytywna) wobec szczepów bakterii gram dodatnich, tj. *Staphylococcus aureus* i *Bacillus cereus* oraz *MRSa*. Bakterie *S. aureus* w ogóle były oporne na działanie metycyliny, więc otrzymany wynik jest bardzo obiecujący pod kątem aplikacyjnym. Doktorant bardzo

dobrze potrafił wyjaśnić mechanizm bakteriobójczy układów tlenkowych w oparciu o różną budowę komórkową bakterii gram dodatnich i gram ujemnych. Doktorant wykazał, że przebadane układy tlenkowe były bardzo aktywne wobec wymienionych powyżej bakterii gram dodatnich, a w przypadku bakterii gram ujemnych, tj. *E. Coli* i *Pseudomonas aeruginosa* wykazały słabą lub zerową aktywność biobójczą.

Synergizm układu dwóch tlenków został również wykazany przez Doktoranta poprzez porównanie aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów z ich pojedynczymi składnikami. Dodatkowo otrzymany i scharakteryzowany przez Doktoranta układ tlenków TiO_2-Fe_3O_4 wykazał bardzo dobre zdolności separacyjne z roztworu po procesie, ze względu na posiadane właściwości magnetyczne, co niewątpliwie jest cenną zaletą takiego materiału fotokatalitycznego.

Praca doktorska została wzbogacona także o badania otrzymanych tlenków w kierunku wykorzystania ich jako składniki elektrod słonecznych uczulanych barwnikami. Doktorant wykazał, że i w tym przypadku zachodzi synergizm pomiędzy TiO_2 oraz ZnO, co powoduje zwiększoną wydajność konwersji fotowoltaicznej. Potrafił wyjaśnić mechanizm w oparciu o położenie pasm energetycznych w półprzewodnikach, wartości potencjałów, transport ładunków oraz zachodzące reakcje rekombinacji.

Na pochwałę zasługuje też opracowanie nowej metody preparatyki układów tlenkowych, tj. metody mikrofalowej. Doktorant wykazał, że dobrze wykrystalizowane układy tlenków można otrzymać w procesie dwuetapowym, a punktem krytycznym jest otrzymanie w pierwszym etapie TiO_2 z prekursora chlorku tytanu(IV).

Uważam, że przedstawione wyniki pracy badawczej są interesujące, interpretacja wyników jest logiczna, a założony cel w pracy został osiągnięty.

Jednakże, tak jak w każdej pracy naukowej, można znaleźć pewne wątki dyskusyjne i rozszerzyć interpretację wyników. Dlatego też chciałabym, aby Pan mgr inż. Adam Kubiak ustosunkował się do następujących komentarzy:

1) Rys. 41, str.129 – rysunek przedstawia widma UV-Vis/DR oraz wartości energii pasma wzbronionego dla układów tlenkowych TiO_2-ZnO otrzymanych metodą hydrotermalną i kalcynowanych w zakresie temperatur 500-700°C.

Czy Doktorant mógłby pokazać wykresy zależności energii od funkcji Kubelka-Munka? Wyznaczone przez Doktoranta wartości Eg odnoszą się tylko do głównej energii pasma wzbronionego, natomiast na widmie tym widoczne jest też dodatkowe pasmo w zakresie długości falowych 390-520 nm, które może pochodzić od wbudowanego azotu i najprawdopodobniej tworzy dodatkowy poziom Fermiego wewnątrz pasma wzbronionego

tlenku metalu. Preparatyka była prowadzona w obecności wody amoniakalnej, stosowanej jako medium do korekcji pH (pH = 9). Amoniak ma bardzo duże powinowactwo do powierzchni TiO_2, więc bardzo łatwo adsorbuje się na tej powierzchni, a w wyższych temperaturach wygrzewania, tj. 500-700°C, azot wbudowuje się w strukturę TiO_2 i tworzy dodatkowe pasmo energetyczne w półprzewodniku.

2) Rys. 43, str.132 – wykresy fotokatalitycznego rozkładu Rodaminy 6G oraz 4-nitrofenolu pod wpływem naświetlania światłem z zakresu widzialnego.

Jak można wytłumaczyć dużą aktywność układu tlenków „TiO_2-ZnO" w zakresie światła widzialnego? Duża energia pasma wzbronionego tego materiału (Eg = 3.2) wskazuje na to, że materiał ten będzie aktywny w zakresie długości falowej $\lambda < 388$ nm. Czy w tym przypadku mogła zajść fotokataliza sensybilizowana?

3) Rys. 64, str. 168 – widma UV-Vis/DR oraz wartości Eg dla fotokatalizatorów TiO_2 otrzymanych metodą mikrofalową w obecności związków powierzchniowo-czynnych.

Czy Doktorant potrafi wytłumaczyć, dlaczego otrzymany w ten sposób TiO_2 posiada tak niskie wartości Eg, skoro przedstawione wcześniej badania materiałowe HRTEM wykazały, że posiada on strukturę anatazu, dla którego wartość Eg powinna wynosić ok. 3.2-3.3 eV?

Czy w tym przypadku mogły powstać defekty powierzchniowe i redukcja TiO_2? Jeśli tak, to jest to dość ciekawy wynik eksperymentalny, dlatego wymagałby on szerszego komentarza ze strony Doktoranta.

4) Rys. 68, str. 173 – mechanizm fotodegradacji fenolu i etodolaku z wykorzystaniem TiO_2, otrzymanego metodą mikrofalową.

Przedstawiony mechanizm jest bardzo ogólny, Doktorant nie wskazał jakie konkretne rodniki biorą udział w fotodegradacji przebadanych związków, tj. fenolu i etodolaku. Udział reaktywnych rodników w reakcjach fotoutleniania można wykazać poprzez prowadzenie reakcji fotokatalitycznych w obecności wygaszaczy rodników. Czy na podstawie literatury Doktorant mógłby coś więcej powiedzieć o tym, jakie rodniki są odpowiedzialne za degradację tych związków?

5) Rys. 66, str. 170 – wykresy z analizy TGA próbek TiO_2 otrzymanych metodą mikrofalową w obecności różnych surfaktantów. Czy możemy być pewni, że zmierzony ubytek masy odnosi się tylko i wyłącznie do grup hydroksylowych, a nie do innych związków, zaadsorbowanych na powierzchni TiO_2 podczas preparatyki?

6) Rys. 84c, str. 201 - czy Doktorant nie pomylił się w opisie widma XPS w podpunkcie c) dla związku CuO? Opis legendy wskazuje na to, że energia wiązania tlenu sieciowego jest w

zakresie ok. 532 eV, a powierzchniowego w zakresie ok. 530 eV, czy nie jest przypadkiem odwrotnie, tak jak to oznaczono dla innych układów?

Przedstawione powyżej uwagi i komentarze, dotyczące dysertacji Pana mgr. inż. Adama Kubiaka mają charakter ogólny i nie umniejszają jej wartości naukowej oraz poznawczej. Uważam, że Doktorant wniósł duży wkład do rozwoju nauk chemicznych na temat preparatyki i charakterystyki materiałów dwuskładnikowych tlenków metali, zawierających tlenek tytanu(IV).

Za najważniejsze osiągnięcia Doktoranta uważam:

- opracowanie nowej metodyki otrzymywania układu tlenków metali poprzez dwuetapowy proces mikrofalowy
- wykazanie synergizmu działania układu tlenków metali, o odpowiednim składzie molowym
- wykazanie silniejszych właściwości biobójczych dla układów tlenków niż dla pojedynczych komponentów tlenków metali dla szczepów bakterii gram dodatnich i wyjaśnienie działania mechanizmu bakteriobójczego tych tlenków
- wykazanie zwiększonej aktywności fotokatalitycznej układu tlenków w porównaniu do tlenku tytanu(IV)
- wykazanie możliwości wykorzystania otrzymanych materiałów do różnych procesów

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Adama Kubiaka spełnia warunki bieżącej Ustawy o Tytułach i Stopniach Naukowych, w związku z tym składam wniosek o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo duże osiągnięcia naukowe Doktoranta, wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o wyróżnienie pracy, o ile spełnione są wszystkie ustawowe warunki wymagane przez Radę.

Uzasadnienie wyróżnienia:

- wybitny dorobek naukowy, obejmujący współautorstwo w 16 publikacjach naukowych, w tym 9 w tematyce dysertacji oraz w dwóch rozdziałach w książkach naukowych, sumaryczny IF publikacji (5-letni) wynosi 55, 825
- wniesienie elementów nowości w rozwój metod preparatyki materiałów nieorganicznych
- wykazanie możliwości różnorodnych zastosowań otrzymanych układów tlenków metali

Beata Tryba