



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/>

20 listopada 2018

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marcina Surówki pt.:
„Fotokatalityczna degradacja herbicydów na tlenku tytanu(IV) modyfikowanym solami i tlenkami metali”

Fotokataliza heterogeniczna zajmuje bardzo wysoką pozycję w grupie rozwijanych współcześnie zaawansowanych procesów utleniania (ang. Advanced Oxidation Processes, AOPs). Jest ona oparta na fotokatalitycznym generowaniu reaktywnych form rodnikowych, a wśród nich znajduje się rodnik wodorotlenowy ($\text{HO}\bullet$) jako jeden z najsilniejszych utleniaczy. Utlenianie zanieczyszczeń organicznych fotogenerowanymi rodnikami może prowadzić do ich całkowitego utlenienia (mineralizacji).

Ditlenek tytanu(IV) jest półprzewodnikiem szerokopasmowym typu n, który znalazł szerokie zastosowanie w procesach fotokatalizy heterogenicznej, m.in. do degradacji zanieczyszczeń w wodzie oraz powietrzu, do produkcji wodoru w procesie fotorozkładu wody, w powierzchniach samoczyszczących, do syntezy związków organicznych, a także w procesie fotokatalitycznej redukcji CO_2 do związków chemicznych o dużej wartości dodanej.

Przestawiona rozprawa doktorska do recenzji obejmuje zagadnienia związane z ochroną środowiska (detoksykacja wody) przy użyciu fotokatalizy heterogenicznej na bazie modyfikowanego ditlenku tytanu(IV).

Rozprawa doktorska przygotowana w grupie badawczej prof. dr hab. Wojciecha Macyka na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego została napisana w języku polskim, liczy 108 stron oraz 232 pozycje literaturowe. Rozprawa doktorska ma tradycyjny układ, tj.: wprowadzenie, omówienie literatury przedmiotu, cel i zakres pracy, część doświadczalna, wyniki badań i dyskusja, wnioski, wykaz referencji, a także dorobek naukowy autora. Myślę, że praca powinna zawierać dodatkowo 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 nieprecyzyjnych sformułowań w tekście pracy, np.:

Str. 28: Cytuję: „...Konkurencyjnym procesem do utleniania i redukcji zaadsorbowanych cząsteczek na powierzchni fotokatalizatora jest rekombinacja pary elektron-dziura połączona z dyssypacją energii na sposób ciepła (równanie 6; rys. 9) [86,87]...”. Czy ta dyssypacja jest tylko i wyłącznie na sposób ciepła?

Str. 45: Cytuję: „...straty w hodowli zwierząt hodowlanych...”, warto skorzystać z synonimów w celu uniknięcia powtarzania podobnych słów.

Str. 45: Cytuję: „...Po wielu latach od zakończenia konfliktu wietnamskiego poważnym zagrożeniem dla zdrowia i życia ludzi oraz zwierząt wciąż jest toksyczna dioksyna, która jako zanieczyszczenie mieszanin herbicydów obecna jest w glebie i wodzie...”, warto zakończyć ten tekst aktualnym odnośnikiem literaturowym w celu podkreślenia ważności problemu.

Str. 49: Autor przeprowadził pomiary widm rozproszonego odbicia (DRS) w zakresie długości fal 250-280 nm dla swoich materiałów. Czy tak rzeczywiście było?, Dlaczego nie dokonano pomiarów w szerszym zakresie długości fal?

Str. 73: Cytuję: „...Żaden z otrzymanych materiałów modyfikowanych Mo(VI) nie wykazywał absorpcji światła widzialnego (rys. 45a). Przesunięcie batochromowe krawędzi pasma absorpcji $\text{MoO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(600/0,01)$ w stosunku do $\text{MoO}_4^{2-}/\text{TiO}_2(450/0,01)$ oraz brak takiej zmiany pomiędzy widmami materiałów prażonych w 600 i 900°C dobrze korespondują z wynikami otrzymanymi z pomiarów XRD (rys. 45b)...”. Czy rys. 45b dotyczy pomiarów XRD?. Na tej samej stronie, Rysunek 45 powinny być lepiej opisany (dwa razy powtarza się „a”).

Str. 78: W opisie Rysunku 51 zamiast „wanadu(V)” powinno być „niklu(II)”.

Różne strony: Proponowałbym zamiast określenia „para elektron-dziura” skorzystać z określenia „para elektron-luka elektronowa”. W pracy autor stosuje określenie „stosunek molowy metalu do tytanu (M:Ti)”, ale uważam że powinno być „stosunek atomowy”.

Głównym celem dysertacji było otrzymywanie materiałów kompozytowych proszkowych i warstwowych na bazie TiO_2 modyfikowanego tlenkami metali i różnymi jonami metali przejściowych, ich ocena możliwości zastosowania do detoksykacji wody przy wykorzystaniu światła z zakresu UV. Opiniowana praca również poświęcona jest zagadnieniu dotyczącemu głębokiego poznania i zrozumienia mechanizmu degradacji wytypowanych zanieczyszczeń organicznych (wśród nich: herbicydy typu kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) i kwasu 2,4,5-trichlorofenoksyoctowego (2,4,5-T) zanieczyszczające środowisko naturalne Wietnamu) w wodzie w obecności preparowanych fotokatalizatorów.

Szerokie badania eksperymentalne przeprowadzone przez doktoranta objęły:

- Preparatykę obszernej grupy materiałów fotokatalitycznych opartych na TiO_2 modyfikowanych związkami innych metali (tlenkami i solami). Charakterystykę tych materiałów np. poprzez analizę dyfraktogramów co pozwoliła na określenie składu fazowego TiO_2 w materiałach modyfikowanych.
- Badanie wpływu warunków syntezy powyższych materiałów (np.: rodzaj i typ modyfikatora, stężenie, temperatura kalcynacji) na ich właściwości fotokatalityczne (dla wody zanieczyszczonej z azurem B (AB), kwasem tereftalowym (TA) oraz herbicydami (2,4-D i 2,4,5-T)).
- Badanie roli rodników hydroksylowych w procesie fotodegradacji 2,4-D i 2,4,5-T z udziałem TiO_2 .
- Badanie roli tlenu singletowego (metodami fosforescencyjnymi) w procesie fotodegradacji kwasu cyjanurowego w obecności fotokatalizatora TiO_2 .

Mgr Marcin Surówka przedstawił w swojej pracy bardzo logicznie przygotowany, pouczający i bezpośrednio związany z zagadnieniami rozprawy doktorskiej kompletny przegląd literaturowy (nawet bardzo obszerny w pewnych fragmentach pracy, co uważam że nie było aż tak potrzebne, w sumie 44 strony części literaturowej) z dobrze

wyselekcjonowanymi odnośnikami literaturowymi. Autor przedstawił w rzetelny i klarowny sposób cele i hipotezy badawcze pracy oraz zadania badawcze dobrze zaplanowane w celu weryfikacji postawionych hipotez.

W mojej recenzji rozprawy doktorskiej jako najważniejsze osiągnięcia pracy stanowiące jednocześnie rdzeń nowości naukowej tej pracy zaliczam:

- ✓ Aktywny udział autora (projekty badawcze 4G-PHOTOCAT i Preludium-NCN) w stworzeniu podstaw naukowych i zaleceń aplikacyjnych do produkcji farby fotokatalitycznej na bazie modyfikowanego tlenku tytanu(IV) zdolnej do usuwania zanieczyszczeń z wody w warunkach polowych. Bardzo pozytywny efekt tych badań są prototypowe instalacje modelowe już testowane na terenie Wietnamskiego Narodowego Uniwersytetu Rolniczego w Hanoi.
- ✓ W przypadku materiałów proszkowych, autor w rzetelny sposób udowodnił ze wpływ modyfikatorów ujawniał się głównie w otrzymaniu końcowego TiO_2 w różnych stosunkach faz krystalicznych anataz : rutil (po wykluczeniu przez autora fotosensybilizacji tlenku tytanu(IV) modyfikatorami). Bardzo ważne odkrycie autora odnośnie wpływu dodatku modyfikatora (w stosunku 0,01%atomowy M:Ti) na aktywność fotokatalityczną w sposób pośredni, głównie poprzez wpływ na stosunek anataz : rutil ($\alpha\text{-TiO}_2/\text{r-TiO}_2$). Dzięki modyfikacjom, w znacznej większości materiałów prażonych w 600°C , stosunek faz $\alpha\text{-TiO}_2/\text{r-TiO}_2$ był zbliżony do korzystnego stosunku tych faz obserwowanego w P25 (3:1). Modyfikacja z użyciem M_xO_y (powstanie materiałów kompozytowych) była bardziej korzystna do otrzymania aktywniejszych fotokatalizatorów. Autor przedstawił w bardzo przekonujący sposób że istnieje związek pomiędzy składem fazowym materiału a jego aktywnością fotokatalityczną, a że wpływ powierzchni właściwej i rozmiarów kryształów $\alpha\text{-TiO}_2$ i r-TiO_2 jest znikomy lub mający niejednoznacznie ukierunkowany wpływ (one nie odgrywają zasadniczej roli w aktywności fotokatalitycznej tych preparowanych materiałów) . W otwartej literaturze naukowej taki wpływ modyfikatorów sterujący syntezą TiO_2 jest wcale nie dyskutowana podczas wyjaśniania mechanizmów obserwowanej lepszej aktywności fotokatalizatorów (w literaturze autorzy skupiają się tylko i wyłącznie na specyficznych właściwościach modyfikatora).
- ✓ Rzetelnie zaprojektowane zadania badawcze przez autora w celu udowodnienia czym nie jest czynnikiem utleniającym (w testach fotokatalitycznych z udziałem TiO_2) kwasu cyjanurowego (CA), mianowicie: zaprzeczenie doniesienia literaturowego (pozycja 98 w opisie literatury tej pracy) że tlen singletowy jest jedynym, w tym układzie, czynnikiem utleniającym CA. Dodatkowo, autor udowodnił (w zgodzie z doniesieniami literaturowymi) że kwas cyjanurowy nie reaguje z rodnikami hydroksylowymi.

Ważnym atutem tej rozprawy doktorskiej jest ogromna, dobrze zaprojektowana i systematyczna praca Pana mgr Surówki. Uważam, że wszystkie wyniki charakteryzacji otrzymanych materiałów i testów fotokatalitycznych zostały zaprezentowane i opisane w bardzo klarowny i logiczny sposób. Ponadto mgr Surówka wyselekcjonował w uzasadniony sposób materiały do swoich badań i wybrał prawidłowe fotokatalityczne reakcje testowe. W tych częściach rozprawy doktorskiej jedynie mogę mieć następujące uwagi, pytania, komentarze lub wątpliwości:

- ❖ Czy warunki syntezy materiałów proszkowych w metodzie „zol-żel” zostały całkowicie zoptymalizowane?
- ❖ Żaden z badanych fotokatalizatorów proszkowych nie okazał się bardziej aktywny od komercyjnego P25, mimo to znaczący wzrost odnotowano w przypadku materiałów modyfikowanych i prażonych w temperaturach 450 i 600°C. Czy były przeprowadzone kontrolne eksperymenty aktywności fotokatalitycznej dla P-25 modyfikowanego tlenkami metali lub/i jonami metali?
- ❖ Dlaczego autor wytypował tlenek galu (półprzewodnik szerokopasmowy, $E_g \approx 4,8$ eV) do swoich badań?
- ❖ Modyfikacja TiO_2 tlenkiem wanadu(V) bądź anionami wanadowymi(V) spowodowała rozszerzenie zakresu absorpcji materiałów na część światła widzialnego (rys. 48). Jaka jest (lub byłyby) aktywność fotokatalityczna tych układów pod światłem widzialnym?. Również to może dotyczyć fotokatalizatorów zawierających Fe^{III} i Bi^{III} .
- ❖ Autor przedstawia swoje wyniki aktywności fotokatalitycznej w odniesieniu do degradacji wytypowanych związków w wodzie. Myślę, że należałoby zrobić (dla P-25 i wybranych fotokatalizatorów z bliską aktywnością do P-25) pomiary TOC (ang. *Total Organic Carbon*, całkowity węgiel organiczny, lub innymi równoważnymi technikami) w celu określenia stopnia mineralizacji danego zanieczyszczenia; wtedy być może niektóre z fotokatalizatorów preparowanych przez autora mogą się okazać lepsze niż P-25 pod kątem wyższego stopnia mineralizacji tych zanieczyszczeń.
- ❖ Jeśli chodzi o materiały warstwowe: Czy wiemy z jaką powierzchnią właściwą mamy do czynienia?
- ❖ W celu weryfikacji roli $HO\cdot$ w degradacji 2,4-D i 2,4,5-T, autor przeprowadził testy fotokatalityczne w obecności wygaszacza rodników hydroksylowych (metanol) lub luk elektronowych (EDTA), i jako fotokatalizator wybrano P25. Dlaczego nie wybrano również fotokatalizatorów wśród tych preparowanych przez autora?
- ❖ W systematyczny i wiarygodny sposób autor udowodnił że CA nie ulega degradacji (w obecności TiO_2 i F/TiO_2 oraz w warunkach testów fotokatalitycznych stosowanych w tej pracy) w obecności rodników hydroksylowych $HO\cdot$ oraz w obecności generowanego singletowego tlenu 1O_2 . Na podstawie tych faktów, recenzent rozumie że autorowi nie udało się degradować bardzo stabilnego CA, ale udało się zaprzeczyć temu co autorzy z pracy naukowej w artykule *J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 15574–15575* (odnośnik literaturowy nr 98 tej rozprawy doktorskiej) znaleźli (mianowicie: singletowy tlen 1O_2 jest odpowiedzialny za degradację kwasu cyjanurowego). Czy autor w swojej pracy odtwarzał te same eksperymentalne warunki (np. sposób przeprowadzenia eksperymentów, stosowane fotokatalizatory, warunki testu fotokatalitycznego, itp.) które są opublikowane w pracy [98]?

Końcowa ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Pan mgr Marcin Surówka w rozprawie doktorskiej przedstawił wyniki swych badań w bardzo rozszerzonej formie. Pomimo przedstawionych uwag bardzo pozytywnie oceniam pracę Pana mgr Marcina Surówki. Praca jest interesująca, porusza ważne zagadnienia kluczowe dla zrozumienia procesów dotyczących mineralizacji bardzo toksycznych związków organicznych w wodzie.

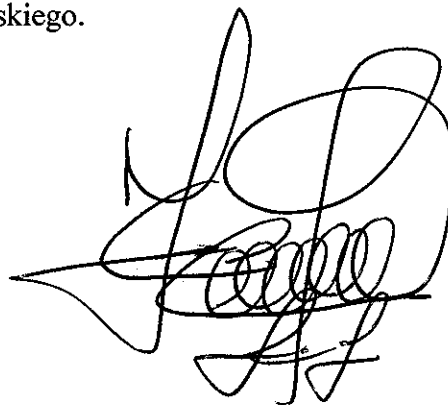
Można twierdzić, że autor rozprawy doktorskiej bez problemu posługuje się stosowanymi metodami syntezy otrzymanych materiałów i technikami ich charakteryzacji.

Należy dodać, że Pan mgr Surówka jest współautorem czterech artykułów naukowych (z których jeden jest w recenzji, a drugi w przygotowaniu) w recenzowanych bardzo dobrych

czasopismach JCR, oraz autorem i współautorem osiemnastu doniesień konferencyjnych w kraju i za granicą. Pan mgr Marcin Surówka ma doświadczenie w kierowaniu projektem badawczym (projekt z konkursu PRELUDIUM z Narodowego Centrum Nauki).

Podsumowując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa pt. „*Fotokatalityczna degradacja herbicydów na tlenku tytanu(IV) modyfikowanym solami i tlenkami metali*” jest dowodem umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Rozprawa spełnia warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane pracom doktorskim (artykuł 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). W związku z tym wnioskuję do Rady na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pana mgr Marcina Surówki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

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

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the left.