

Szczecin, 22.11.2018 r.

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

Tematyka badawcza

Motywacją Doktoranta do podjęcia tematyki pracy badawczej, która była związana z oczyszczaniem wody z herbicydów był problem tych zanieczyszczeń w glebie i wodach głębinowych na terenie Wietnamu, które były konsekwencją stosowanych narzędzi walki przez armię amerykańską w wojnie wietnamskiej w latach 1965-1973. Zastosowana wówczas mieszanka herbicydów nazywana potocznie „agent orange” była skażona dioksyną 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-TCDD 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyna), jedną z najpotężniejszych trucizn w historii. Szacuje się, że od czasu zakończenia wojny wietnamskiej w wyniku działania dioksyny zmarło 400 tysięcy ludzi oraz pół miliona dzieci urodziło się z wadami. Problematyka, związana z usuwaniem niepożądanych herbicydów ze środowiska jest niezwykle ważna, a wybranie procesu fotokatalizy do degradacji tych związków wydaje się być naukowo uzasadnione. Uważam, że podjęta przez Doktoranta tematyka dotyczy aktualnych problemów środowiskowych, a przeprowadzone badania doświadczalne miały na celu zbadanie, czy możliwa jest całkowita degradacja herbicydów, jakie mechanizmy rozkładu zachodzą oraz jak modyfikacja ditlenku tytanu różnymi solami oraz tlenkami metali wpływa na jego aktywność fotokatalityczną.

Układ pracy

Przedstawiona do recenzji praca Pana mgr Marcina Surówki składa się ze 108 stron, posiada układ klasyczny z podziałem na część literaturową i doświadczalną wraz z omówieniem wyników. Część literaturowa dotyczy zagadnień związanych z występowaniem oraz usuwaniem zanieczyszczeń organicznych z wody oraz krótkim omówieniem właściwości ditlenku tytanu jako fotokatalizatora, który został wybrany do badań oraz metod jego modyfikacji. Następnie Doktorant zdefiniował cele pracy oraz przedstawił hipotezy badawcze. Jednakże niektóre postawione przez Doktoranta hipotezy badawcze nie wynikały bezpośrednio z omówionej wcześniej literatury, a raczej były sformułowane w oparciu o otrzymane wyniki badań, jak np. hipoteza 1: „Modyfikacja tlenku tytanu(IV) niewielkimi

*ilościami związków innych metali powoduje zmiany aktywności fotokatalitycznej, które nie wynikają bezpośrednio z właściwości danego modyfikatora, ale z jego wpływu na proces syntezy materiału*". W dalszej kolejności Doktorant omawia zastosowane materiały i metody, a następnie przechodzi do rozdziału, który jest poświęcony omówieniu i dyskusji wyników. Praca kończy się podsumowaniem oraz sformułowaniem wniosków, po czym znajduje się spis literatury oraz spis publikacji i wystąpień konferencyjnych.

Praca napisana jest poprawnym językiem, aczkolwiek niektóre sformułowania nie są do końca precyzyjne, jak np. na str. 29: „*Stosunek powierzchni do objętości fotokatalizatora powinien być znaczny*”; str. 46: „*Synteza obszernej biblioteki materiałów*”; str.59: „*...pośredniego oddziaływania modyfikatora na strukturę materiału poprzez wpływ na krystalizację anatazu i rutyłu w korzystnej proporcji...*” Można znaleźć też błędy edytorskie i gramatyczne.

### Dorobek naukowy Doktoranta

Doktorant w swoim dorobku naukowym posiada 2 publikacje z listy filadelfijskiej. Publikacje, które są w recenzji lub w trakcie przygotowywania nie powinny znaleźć się w wykazie dorobku, ponieważ ich przyszłe losy tak naprawdę są nieznane. Ponadto Doktorant może pochwalić się współautorstwem w licznych prezentacjach konferencyjnych, na 6 konferencjach Pan mgr Marcin Surówka miał wystąpienia ustne.

Dużym osiągnięciem naukowym Doktoranta było otrzymanie własnego grantu badawczego z Narodowego Centrum Nauki – PRELUDIUM, który był realizowany w latach 2015-2017. Ponadto Pan mgr Marcin Surówka brał udział w grantie europejskim i współfinansowanym przez MNiSW o nazwie 4G-PHOTO-CAT: „*Fourth generation photocatalysts: nano-engineered composites for water decontamination in low-cost paintable photoreactors*”, na stanowisku technicznym.

Uważam, że liczba publikacji mogłaby być większa z uwagi na pracę w dwóch grantach badawczych, jednakże mam nadzieję, że ta liczba się powiększy, ponieważ nie wszystkie wyniki z przeprowadzonych badań w ramach pracy doktorskiej zostały opublikowane.

### Ocena merytoryczna pracy

Pan mgr Marcin Surówka przeprowadził dużą ilość modyfikacji ditlenku tytanu poprzez domieszkowanie szeregiem różnych tlenków oraz soli metali. Charakterystykę otrzymanych fotokatalizatorów oparł głównie na pomiarach właściwości optycznych, określeniu składu fazowego oraz przeprowadzeniu testów fotokatalitycznych. Tylko w przypadku modyfikacji związkami żelaza charakterystyka ta została poszerzona o badania powierzchni właściwej BET, pomiary fotoprądy, badania mikroskopowe SEM oraz EPR. Wyznaczona średnia wielkość krystalitów anatazu i rutyłu jest dyskutowana wyłącznie w aspekcie zależności od składu fazowego, brak odniesienia do

aktywności fotokatalitycznej badanych materiałów, chociaż na str. 85 jest sformułowany wniosek, że powierzchnia właściwa i rozmiar kryształów w zakresie, który uzyskano podczas syntezy materiałów proszkowych, nie odgrywa zasadniczej roli w ich aktywności fotokatalitycznej. Kolejny wniosek na tej stronie nie jest całkowicie poprawny, ponieważ Doktorant stwierdził na podstawie otrzymanych wyników, że skład fazowy ditlenku tytanu, w którym występuje jednocześnie anataz i rutyl ma decydujący wpływ na jego aktywność. Jednakże tylko w przypadku tworzenia kwasu 2-hydroksytereftalowego w reakcji z rodnikami OH uzyskano dobrą korelację tej zależności, w przypadku rozkładu herbicydów oraz azuru B, współczynniki korelacji były bardzo małe, od 0,42 do 0,67. Zatem trudno jest wnioskować z pełnym przekonaniem, że ta zależność jest uniwersalna. Prawdopodobnie w przypadku rozkładu herbicydów i azuru B mechanizmy reakcji były bardziej złożone, nie opierały się głównie na reakcji z rodnikami OH, co zresztą Doktorant udowodnił w dalszej części pracy. W związku z powyższym należałoby wskazać inne czynniki decydujące o aktywności fotokatalitycznej materiałów domieszkowanych metalami, jak np. ilość powstających defektów powierzchniowych lub sposób dystrybucji jonów lub tlenków metali na powierzchni  $\text{TiO}_2$ . Podczas domieszkowania ditlenku tytanu metalami mogą tworzyć się klastry, co również nie jest bez znaczenia na proces fotokatalityczny. Badanie separacji nośników ładunku mogłoby być lepszym narzędziem do oceny wpływu domieszkowania  $\text{TiO}_2$  tlenkami i solami metali na jego aktywność fotokatalityczną niż badanie składu fazowego.

Przedstawione wyniki z testów fotokatalitycznych tylko w przypadku domieszkowania związkami żelaza były kompletne, w innych przypadkach brakowało czasami wyników dla aktywności fotokatalitycznej  $\text{TiO}_2$  domieszkowanego jonami metali. Aczkolwiek całkowita ilość przeprowadzonych testów fotokatalitycznych jest bardzo duża. Domyślam się, że pewna redukcja testów wynikała z selekcji, którą Doktorant dokonał podczas prowadzenia badań, ale nic o tym nie wspomniano podczas omawiania wyników badań.

Generalnie interpretacja otrzymanych wyników jest poprawna, ale czasami nie pokrywa się z przedstawionymi wykresami, jak np. na str. 81 rys. 53, Doktorant stwierdził, że najbardziej efektywnym we wszystkich badanych procesach był  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2(600/0,01)$ , który dla 4 badanych procesów wykazywał od 50 do 80% aktywności P25. Jednakże z rysunku tego wynika, że fotokatalizator  $\text{CoO}/\text{TiO}_2$  był najbardziej aktywny w rozkładzie azuru B oraz kwasu tereftalowego, natomiast w dwóch innych procesach najbardziej aktywne były  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  oraz  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ .

Wszystkie te uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wnoszą istotnych zarzutów do części merytorycznej pracy, którą uważam za dobrą.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktoranta uważam:

- 1) Zbadanie mechanizmów rozkładu herbicydów, w tym udowodnienie, że głównym mechanizmem rozkładu herbicydów jest reakcja z udziałem dziur elektronowych, a nie rodników OH, natomiast tlen singletowy nie bierze udziału w utlenianiu kwasu cyjanurowego
- 1) Wykazanie, że skład fazowy ma duży wpływ na aktywność fotokatalityczną ditlenku tytanu, chociaż w pracy nie wskazano optymalnego składu fazowego  $\text{TiO}_2$  do rozkładu badanych zanieczyszczeń
- 2) Wykazanie, że w przypadku fotokatalizatorów spreparowanych metodą osadzania warstw atomowych, anataz jest bardziej aktywny w rozkładzie herbicydów i azuru B oraz w hydroksylacji kwasu tereftalowego niż mieszanina faz anatazu i rutyłu, a małe ilości osadzonego tlenku miedzi(I) na warstwach ditlenku tytanu nie zwiększają jego aktywności fotokatalitycznej.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Marcina Surówki spełnia warunki bieżącej Ustawy o Tytułach i Stopniach Naukowych, w związku z tym przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Beata Tryba*

prof. dr hab. inż. Beata Tryba