

prof. dr hab. inż. Sylwia Mozia  
Instytut Technologii Chemicznej  
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

Szczecin, 17 lipca 2018 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Bajorowicz  
pt. „Otrzymywanie, charakterystyka i fotoaktywność modyfikowanych perowskitów”  
(promotor: prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska - Medynska)

Jeden z głównych kierunków badań w zakresie współczesnej fotokatalizy heterogenicznej obejmuje poszukiwania nowych materiałów fotokatalitycznych charakteryzujących się wysoką aktywnością w świetle widzialnym. Szczególna uwaga została zwrócona na perowskity - grupę minerałów o strukturze  $ABO_3$ , której przedstawicielem jest  $CaTiO_3$ . Niektóre perowskity, np.  $NiTiO_3$ , wykazują zdolność do absorpcji promieniowania widzialnego, inne – mogą nabyć tę właściwość wskutek odpowiednich modyfikacji. Fotokatalizatory na bazie perowskitów stosowano m. in. w reakcjach fotokatalitycznej produkcji wodoru czy rozkładu zanieczyszczeń organicznych w powietrzu lub wodzie. Baza Scopus zawiera ponad 65 tysięcy dokumentów dotyczących perowskitów, z czego ok. 4 tysięcy odnosi się do ich zastosowania w fotokatalizie. Wzrost zainteresowania perowskitami jako fotokatalizatorami można zauważyć po roku 1999, przy czym gwałtowny rozwój tego kierunku badań przypada na ostatnie 5-6 lat. W tym kontekście, tematyka przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej doskonale wpisuje się w aktualne trendy badawcze. Doktorantka zaproponowała wykorzystanie perowskitów takich jak  $KTaO_3$  oraz  $KNbO_3$  do opracowania nowych materiałów o wysokiej aktywności fotokatalicznej w świetle widzialnym. W celu uzyskania takich fotokatalizatorów zastosowała modyfikację perowskitów kropkami kwantowymi  $CdTe$ ,  $CdS$  lub  $Bi_2S_3$  albo zredukowanym tlenkiem grafenu. Przedstawione w rozprawie kompleksowe podejście do zagadnienia modyfikacji perowskitów, jak również możliwości wykorzystania opracowanych fotokatalizatorów w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody i powietrza w obecności promieniowania widzialnego powoduje, że praca jest ważna zarówno w kontekście naukowym, jak i aplikacyjnym.

Praca doktorska była realizowana w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej.

Dysertacja obejmuje 142 strony, zawiera 54 rysunki, 12 tabel oraz 266 pozycji literaturowych. Rozprawa ma klasyczny układ, została podzielona na część literaturową, część doświadczalną, zawierającą metodykę badań, oraz część poświęconą wynikom badań i dyskusji. Na początku pracy znajduje się wykaz skrótów i symboli. Część literaturowa składa się z krótkiego wprowadzenia do tematu rozprawy i jednego rozdziału, złożonego

z 5 podrozdziałów zawierających przegląd literatury przedmiotu oraz podsumowanie aktualnego stanu badań. W dalszej części rozprawy zamieszczono cel i zakres pracy. W części doświadczalnej przedstawiono stosowane odczynniki, metodykę wytwarzania fotokatalizatorów oraz metody badawcze. W części zatytułowanej „Wyniki badań i dyskusja” szczegółowo omówiono przeprowadzone badania. Rozprawę zamykają: rozdział z wnioskami, wykaz literatury oraz spisy rysunków i tabel. W pracy zamieszczone zostały ponadto streszczenia w języku polskim i angielskim oraz dorobek naukowy Doktorantki.

W części literaturowej rozprawy Doktorantka przedstawiła wprowadzenie do fotokatalizy heterogenicznej, omówiła otrzymywanie i właściwości fotokatalizatorów na bazie perowskitów  $\text{KTaO}_3$  i  $\text{KNbO}_3$ , będących przedmiotem przedstawionych w pracy badań, a także przedstawiła aktualny stan wiedzy w zakresie kropek kwantowych i zredukowanego tlenku grafenu (rGO) jako modyfikatorów fotokatalizatorów. Część teoretyczna rozprawy zakończona została podsumowaniem, wprowadzającym w główne założenia i cele pracy. Znakomita część publikacji będących podstawą przeglądu literatury pochodzi z ostatnich kilku lat, w tym z lat 2017- 2018, co potwierdza aktualność podjętej tematyki badawczej.

Przegląd stanu wiedzy został przygotowany bardzo szczegółowo, jednak Doktorantka nie uniknęła pewnych niespójności. Należy zwrócić tu uwagę np. na nieco chaotyczny i niezgodny z cytowanym źródłem (pozycja [40]) podział materiałów perowskitowych przedstawiony na stronie 15 („Do typowych materiałów perowskitowych o dużym znaczeniu technologicznym należą ferroelektryczne  $\text{BaTiO}_3$  i  $\text{PbTiO}_3$ , dielektryczne  $\text{BaTiO}_3$  i  $\text{SrTiO}_3$ , piezoelektryczne  $\text{PbTiO}_3$  i  $\text{ZrTiO}_3$ , elektrostrykcyjne  $\text{PbNbO}_3$  i  $\text{PbMgO}_3$ , magneto rezystancyjne  $\text{LaMnO}_3$  i  $\text{CaMnO}_3$  oraz multiferroiczny  $\text{BiFeO}_3$ ”).

Do tej części pracy odnosi się również kolejny komentarz. W wielu miejscach Doktorantka zamieściła zdjęcia bądź rysunki zaczerpnięte z literatury. W każdym przypadku wskazana została odpowiednia pozycja literaturowa, jednak warto oprócz niej podać również numer licencji uprawniającej do kopiowania i rozpowszechniania danych.

Kolejną część rozprawy stanowi rozdział zatytułowany „Cel i zakres pracy”. W tym miejscu przedstawione zostały główne cele badawcze, obejmujące opracowanie metod otrzymywania i charakterystykę, a także wyjaśnienie mechanizmów aktywności fotokatalizacyjnej nowych materiałów na bazie perowskitów modyfikowanych kropkami kwantowymi lub zredukowanym tlenkiem grafenu. Przedstawiony został również szczegółowy zakres badań składających się na pracę doktorską.

Część doświadczalną rozprawy otwiera wykaz odczynników chemicznych. Następnie przedstawiona została metodyka badań. W rozdziale 4.2. Doktorantka omówiła metodykę otrzymywania perowskitów ( $\text{KTaO}_3$  i  $\text{KNbO}_3$ ), kropek kwantowych oraz materiałów kompozytowych. Rozdział 4.3. został poświęcony metodom stosowanym w badaniach właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów, a w rozdziale 4.4. zawarto metodykę pomiaru ich aktywności fotokatalizacyjnej. Doktorantka zastosowała 3 różne układy badawcze: jeden do badań aktywności fotokatalizacyjnej w fazie gazowej  $\text{KTaO}_3$  modyfikowanego kropkami kwantowymi  $\text{CdTe}$ , oraz dwa do badania aktywności w fazie ciekłej materiałów opartych na  $\text{rGO-KTaO}_3$  (układ badawczy 1) i materiałów na bazie  $\text{KNbO}_3$  (układ badawczy 2). Tak duża różnorodność układów badawczych wynika zapewne z prowadzenia badań w różnych laboratoriach (Uniwersytet Gdański, Politechnika Gdańska, University of Sapporo w Japonii). Szkoda jednak, że Doktorantka nie zdecydowała się na określenie efektywności rozkładu zanieczyszczeń zarówno w fazie gazowej, jak i ciekłej, przy zastosowaniu tych samych układów badawczych, przynajmniej w odniesieniu do najbardziej

aktywnego w danej grupie materiału, w celu porównania różniących się istotnie składem fotokatalizatorów.

Wyniki badań zostały przedstawione w rozdziale 5, składającym się z trzech podrozdziałów. Podrozdział 5.1. dotyczy  $\text{KTaO}_3$  modyfikowanego funkcjonalizowanymi kropkami kwantowymi CdTe. Doktorantka opracowała metodę otrzymywania nowych kompozytów CdTe- $\text{KTaO}_3$  z wykorzystaniem organicznych łączników różniących się długością łańcucha węglowego, umożliwiających powstanie stabilnego heterozłącza. Wykazała, że opracowane materiały charakteryzowały się wyższą aktywnością fotokatalityczną w reakcji rozkładu toluenu w fazie gazowej pod wpływem promieniowania emitowanego przez energooszczędne diody LED ( $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$ ) niż niemodyfikowany  $\text{KTaO}_3$ . Zaproponowała mechanizm wzbudzenia kompozytów CdTe- $\text{KTaO}_3$  pod wpływem promieniowania widzialnego. Udowodniła, że na aktywność kompozytów ma wpływ długość łańcucha węglowego zastosowanego łącznika, co powiązała z szybkością przenoszenia elektronów z kropek kwantowych do perowskitu. Wykazała ponadto, że aktywność fotokatalityczna kompozytów była związana z rozmiarem kropek kwantowych, przy czym najkorzystniejsze było zastosowanie kropek o średniej średnicy ok. 2 nm.

Na stronie 65 znajduje się obszerna dyskusja na temat wpływu powierzchni właściwej BET na aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów. Doktorantka stwierdza m. in., że „wszystkie kompozyty otrzymane w obecności TGA posiadały większą powierzchnię właściwą w porównaniu do próbek zawierających nanokryształy MPA-CdTe otrzymane w tym samym czasie”. Nasuwa się tu pytanie, czy w kontekście danych zamieszczonych w tabeli 5 tak duże uogólnienie jest uzasadnione. Biorąc pod uwagę, że przedstawione wartości są bardzo niskie, a różnice między nimi nieznaczne, zastanawiające jest, czy powierzchnia właściwa BET została rzeczywiście wyznaczona z tak dużą dokładnością, jak podano. Informacja o liczbie powtórzeń pomiaru oraz wartość odchylenia standardowego ułatwiłyby znacznie interpretację danych.

Na stronie 75 jako jedną z przyczyn spadku aktywności fotokatalitycznej próbki TGA-CdTe- $\text{KTaO}_3_{0.5}$  wskazano fotokorozję kropek kwantowych CdTe. Doktorantka powołała się w tym przypadku na publikację dotyczącą stabilności  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego CdSe w procesie rozkładu barwnika w fazie ciekłej. Natomiast doświadczenie prowadzone było przez Doktorantkę w fazie gazowej. Co rozumie Autorka pod pojęciem fotokorozji kropek kwantowych CdTe w zastosowanych warunkach eksperymentu i jaki jest, jej zdaniem, przebieg tego procesu? Czy znane są Doktorantce doniesienia literaturowe na temat fotokorozji CdTe w fazie gazowej?

Na tej samej stronie jako inną przyczynę spadku aktywności podano „blokowanie powierzchni  $\text{KTaO}_3$  przez zaadsorbowane produkty pośrednie fotodegradacji toluenu”. Czy analizowano produkty pośrednie rozkładu toluenu? Czy badano powierzchnię fotokatalizatora w kontekście adsorpcji tych związków – np. analizując widma w podczerwieni lub podejmując próby desorpcji zanieczyszczeń?

W podrozdziale 5.2 przedstawione zostały wyniki badań  $\text{KTaO}_3$  modyfikowanego zredukowanym tlenkiem grafenu. Doktorantka otrzymała serię nowych materiałów z wykorzystaniem metody hydrotermalnej. Stwierdziła, że zastosowana procedura umożliwiła osadzenie kostek perowskitu na płatkach grafenowych, a otrzymane kompozyty rGO- $\text{KTaO}_3$  charakteryzowały się wyższą aktywnością fotokatalityczną w procesie rozkładu fenolu w fazie wodnej pod wpływem promieniowania widzialnego, niż niemodyfikowany  $\text{KTaO}_3$ . Doktorantka wykazała, że aktywność fotokatalizatorów wzrastała wraz ze wzrostem zawartości rGO, przy czym najbardziej aktywny był materiał o najwyższej zastosowanej zawartości zredukowanego tlenku grafenu (30%rGO- $\text{KTaO}_3$ ). W tym kontekście zastanawia,

dlaczego Doktorantka nie podjęła próby wytworzenia materiałów z jeszcze większą zawartością rGO w celu określenia wpływu wzrostu ilości modyfikatora na właściwości kompozytu. Badania fotokatalizatorów rGO-KTaO<sub>3</sub> obejmowały ponadto próbę wyjaśnienia mechanizmu ich wzbudzenia przy zastosowaniu promieniowania widzialnego. Doktorantka wykazała, że w obecności fotokatalizatora 30%rGO-KTaO<sub>3</sub> nie powstawały rodniki hydroksylowe, wobec czego rozkład fenolu w badanych warunkach powiązała z działaniem anionorodników ponadtlenkowych.

Na stronie 86 oraz w tabeli 8 przedstawione zostały wyniki analizy otrzymanych materiałów metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Doktorantka wyznaczyła wielkość krystalitów KTaO<sub>3</sub> stosując równanie Scherrera. Na ogół równanie to stosuje się do krystalitów o rozmiarach poniżej 100 nm (choć znane są doniesienia, w których autorzy postulują, że w szczególnych warunkach równanie można zastosować nawet do wartości rzędu 1 mikrometra). Wielkości podane w tabeli 8 mieszczą się w zakresie 110 – 180 nm. Czy Doktorantka weryfikowała poprawność tych danych np. w oparciu o zdjęcia wykonane z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego?

Aktywność fotokatalityczna kompozytów rGO-KTaO<sub>3</sub>, dyskutowana jest przez Doktorantkę w kontekście właściwości adsorpcyjnych tych materiałów (strona 91, „*Wraz ze wzrostem rGO w kompozycie wzrastała wielkość powierzchni BET, co umożliwiło adsorpcję większej ilości zanieczyszczeń na powierzchni fotokatalizatora i tym samym miało wpływ na podwyższenie aktywności fotokatalitycznej kompozytów*”). W pracy zabrakło jednak szczegółowej analizy wpływu zawartości rGO na pojemność adsorpcyjną kompozytów. Doktorantka odnosi się tylko do fotokatalizatora 30%rGO-KTaO<sub>3</sub>, w przypadku którego po 30 min adsorpcji w ciemności stężenie fenolu w roztworze zostało obniżone o 45%.

Na stronach 92-93 dyskutowany jest mechanizm fotokatalitycznego rozkładu fenolu w obecności fotokatalizatorów rGO-KTaO<sub>3</sub> wzbudzanych promieniowaniem widzialnym. Zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 42, fenol wskutek działania anionorodników ponadtlenkowych ulega mineralizacji do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Czy ta hipoteza została zweryfikowana np. na podstawie analizy zmian stężenia ogólnego węgla organicznego?

Rozdział 5.3. dotyczy fotokatalizatorów na bazie KNbO<sub>3</sub> modyfikowanego kropkami kwantowymi (CdS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) lub rGO oraz mieszaninami CdS/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> lub CdS/rGO. Opierając się na danych literaturowych Doktorantka przedstawiła hipotezę, że kompozyty trójskładnikowe mogą wykazywać wyższą aktywność fotokatalityczną niż materiały dwuskładnikowe. We wprowadzeniu do tej części badań zabrakło jednak wyjaśnienia, dlaczego zdecydowano się na zamianę KTaO<sub>3</sub> na KNbO<sub>3</sub>. Omówione w pracy materiały fotokatalityczne na bazie KNbO<sub>3</sub> modyfikowanego kropkami kwantowymi CdS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oraz CdS i Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> otrzymano z zastosowaniem łącznika organicznego, KNbO<sub>3</sub> modyfikowany rGO wytworzono stosując metodę hydrotermalną, natomiast KNbO<sub>3</sub> modyfikowany jednocześnie CdS i rGO otrzymano wykorzystując obie wymienione metody. Podobnie jak materiały otrzymane w poprzednich etapach pracy, również fotokatalizatory omówione w rozdziale 5.3. zostały scharakteryzowane przy użyciu szeregu technik badawczych, m.in. dyfrakcji rentgenowskiej, spektrofotometrii FTIR oraz UV-vis, spektroskopii XPS, skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Doktorantka wykazała, że aktywność fotokatalityczna materiału trójskładnikowego zawierającego CdS i rGO była niższa niż KNbO<sub>3</sub> modyfikowanego CdS, co powiązała z nieodpowiednią zawartością rGO. Natomiast jednoczesna modyfikacja perowskitu dwoma rodzajami kropek kwantowych, tj. CdS i Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (30%CdS-5%Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-KNbO<sub>3</sub>) umożliwiła otrzymanie materiału o aktywności fotokatalitycznej przekraczającej aktywność materiałów zawierających tylko jeden rodzaj modyfikatora. Przypisane to zostało rozszerzonemu zakresowi absorpcji promieniowania oraz poprawionej efektywności separacji nośników ładunku w układzie trójskładnikowym w porównaniu z dwuskładnikowym.

Na podstawie uzyskanych wyników Doktorantka zaproponowała mechanizm wzbudzenia fotokatalizatorów  $\text{CdS-KNbO}_3$  i  $\text{CdS-Bi}_2\text{S}_3\text{-KNbO}_3$  przy zastosowaniu promieniowania widzialnego. Wykazała ponadto, że fotokatalityczny rozkład fenolu w obecności  $30\%\text{CdS-}5\%\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-KNbO}_3$  zachodził przy udziale rodników hydroksylowych, których powstawanie w obecności ww. fotokatalizatora zostało potwierdzone doświadczalnie. W tym etapie badań Doktorantka poddała analizie również wpływ długości fali promieniowania na wydajność kwantową reakcji rozkładu fenolu. Wykazała, że za rozkład fenolu odpowiadało promieniowanie o długości fal z zakresu 420-520 nm.

Dysertacja została napisana przejrzysto i zwięźle, z dużą dbałością o stronę edytorską pracy. Mimo tego Doktorantce nie udało się uniknąć drobnych błędów maszynowych i stylistycznych, jak również niepoprawnych terminów, np. „dimetoloacetamid” zamiast „*N,N*-dimetyloacetamid” (str. 42), „fotogenerowanych” zamiast „fotogenerowanych” (str. 46), „TGA-CdTe” zamiast „TGA-CdS” (str. 55), „promieniowanie z zakresie” zamiast „promieniowanie z zakresu” (str. 64), „CdTe-KNbO<sub>3</sub>” zamiast „CdTe-KTaO<sub>3</sub>” (str. 78 i 79), „równowagi procesu adsorpcji-desorpcji” zamiast „równowagi procesu adsorpcji – desorpcji”, itp., czy stosowanie skrótu [a.u.] (od „arbitrary unit”) zamiast [j.u.] (od „jednostka umowna”).

Powyższe uwagi, głównie o charakterze dyskusyjnym, w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości poznawczej i aplikacyjnej rozprawy. Doktorantka bardzo dobrze opanowała metodykę badawczą, wykazując się jednocześnie wysokimi umiejętnościami w zakresie interpretacji danych pomiarowych i formułowania na tej podstawie wniosków. Przedstawiona dysertacja stanowi ważny wkład w rozwój badań fotokatalizatorów na bazie perowskitów, wykazujących aktywność w obecności promieniowania widzialnego. Założony cel pracy został przez Doktorantkę osiągnięty, a uzyskane wyniki badań, opublikowane w uznanych czasopismach o międzynarodowym zasięgu plasują rozprawę wśród ważnych prac naukowych.

Za szczególne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- opracowanie metod otrzymywania nowych fotokatalizatorów opartych na  $\text{KTaO}_3$  modyfikowanym kropkami kwantowymi CdTe lub zredukowanym tlenkiem grafenu, aktywnych w świetle widzialnym;
- opracowanie metod otrzymywania nowych fotokatalizatorów opartych na  $\text{KNbO}_3$  modyfikowanym kropkami kwantowymi ( $\text{CdS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) lub zredukowanym tlenkiem grafenu oraz mieszaninami  $\text{CdS/Bi}_2\text{S}_3$  lub  $\text{CdS/rGO}$ , aktywnych w świetle widzialnym;
- wyjaśnienie wpływu długości łańcucha łącznika organicznego na właściwości materiałów fotokatalitycznych na bazie perowskitów modyfikowanych kropkami kwantowymi;
- określenie wpływu wielkości kropek kwantowych CdTe na aktywność fotokatalityczną kompozytów  $\text{CdTe-KTaO}_3$ ;
- powiązanie struktury kompozytów dwu- i trójskładnikowych na bazie  $\text{KNbO}_3$  z ich aktywnością w procesie fotokatalitycznego rozkładu fenolu w fazie wodnej;
- zaproponowanie mechanizmu wzbudzenia otrzymanych kompozytów pod wpływem promieniowania widzialnego.

Rozprawa doktorska mgr inż. Beaty Bajorowicz spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr inż. Beaty Bajorowicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Bajorowicz. Podstawą mojego wniosku jest przede wszystkim wysoki poziom naukowy rozprawy, potwierdzony publikacjami w czasopismach o międzynarodowym zasięgu, w szczególności takich jak *Applied Catalysis B: Environmental* (IF5: 10,212) i *Advances in Colloid and Interface Science* (IF5: 8,973). Na podkreślenie zasługuje ponadprzeciętny dorobek naukowy Doktorantki, obejmujący 8 artykułów w czasopismach z bazy JCR (w 4 publikacjach mgr inż. Beata Bajorowicz jest pierwszą autorką), 2 rozdziały w książkach oraz liczne doniesienia konferencyjne, jak również doświadczenie w kierowaniu projektami badawczymi finansowanymi przez Narodowe Centrum Nauki, odbyte staże naukowe oraz zdobyte stypendia i nagrody.

*Ryśko Rusze*