



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
PANA MGRA INŻ. MARKA PIOTRA KOBYLAŃSKIEGO
p.t. „KOMPOZYTY NA BAZIE NANORUREK OTRZYMANYCH METODĄ
ELEKTROCHEMICZNĄ”**

przygotowanej pod kierunkiem naukowym Pani Promotor, Prof. dr hab. Adriany Zaleskiej-Medynskiej

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pana mgra inż. Marka Kobylańskiego jest pismo dra hab. Zbigniewa Kaczyńskiego, prof. UG, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego z dnia 12 lipca 2021 roku (T000-WCH/KC-1011/21)

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra inż. Marka Kobylańskiego stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych dotyczy syntezy, charakterystyki ukierunkowanych na konkretne zastosowania kompozytów na bazie nanorurek otrzymanych metodą elektrochemiczną oraz ich modyfikacji. Takie podejście wymaga bogatej wiedzy z zakresu fizykochemii powierzchni, a ponadto wpisuje się w trendy najprężniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki – chemii nanomateriałów funkcjonalnych oraz interdyscyplinarnej „zielonej chemii”.

Praca napisana jest w układzie standardowym. Rozpoczyna ją Spis treści, a następnie Wykaz skrótów i oznaczeń, Streszczenie, Wprowadzenie, Przegląd literatury przedmiotu, Cel i zakres pracy, Część doświadczalna, Wyniki badań i dyskusja, Wnioski, Literatura, Spis rysunków, Spis tabel i kończy Dorobek naukowy.

Część literaturowa pracy składająca się z sześciu rozdziałów oraz podsumowania (38 stron) wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu (154 pozycje).



Pierwszy podrozdział tej części pracy dotyczy właściwości fotokatalitycznych tlenków metali oraz podziału fotokatalizatorów na cztery kategorie. Z kolei w drugim, Autor opisuje otrzymane metodą elektrochemiczną nanorurki tlenków metali i już tu wskazuje na jedną ze swoich publikacji, stanowiącą wymierny wynik pracy doktorskiej (w *Nanomaterials*). Trzeci podrozdział zawiera tabelaryczne zestawienie warunków syntezy oraz wymiarów przestrzennie zorientowanych nanorurek powstałych ze stopów metali cytujący 30 pozycji literaturowych. Kolejne dwa podrozdziały przedstawiają modyfikowane nanorurki tlenku tantalu(V) oraz sposoby modyfikacji warstwy nanorurek kropkami kwantowymi i nanocząstkami metali szlachetnych, które w przypadku fotogenerowania wodoru z wody pełnią rolę ko-katalizatora. W szóstym podrozdziale Doktorant scharakteryzował polimery przewodzące, których zastosowanie w katalizie heterogenicznej do fotodegradacji zanieczyszczeń i barwników oraz fototransformacji związków organicznych są znane oraz przedstawił pięć metod wytwarzania warstw polimerowych. Autor w tabeli 3 zestawił 33 przykłady metody syntezy i zastosowań materiałów hybrydowych typu półprzewodnik-polimer. Tę część pracy Pan mgr inż. Marek Kobylański zakończył podsumowaniem, w którym podkreśla, że celem Jego badań jest poszukiwanie nanomateriałów o podwyższonych właściwościach fotokatalitycznych. Muszę przyznać, że jako czytelnik czuję się w pełni usatysfakcjonowana treścią eseju literaturowego napisanego jasnym i zwięzłym językiem przez Doktoranta.

Autor bardzo precyzyjnie przedstawił cel swojej dysertacji, czyli opracowanie metod syntezy oraz charakterystyka trzech serii nowych fotokatalizatorów na bazie nanorurek tlenków metali otrzymanych metodą elektrochemiczną.

Pierwszym etapem badawczym pracy doktorskiej było otrzymanie nanorurek tlenków metali i ich kompozytów hybrydowych (co szczegółowo opisał Doktorant w rozdziale 4.2) oraz ich charakterystyka poprzez analizę ich morfologii za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, a strukturę potwierdziły wyniki spektroskopii dyfrakcji rentgenowskiej, natomiast skład powierzchniowy oraz rodzaje wiązań zbadano z zastosowaniem spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim, ponadto wyznaczono



kąt zwilżania, właściwości fotoluminescencyjne i optyczne. Kolejnym stadium pracy eksperymentalnej było badanie aktywności fotokatalitycznej nowych materiałów w fazie wodnej w modelowej reakcji fotodegradacji fenolu metodą kolorymetryczną oraz z obecnością zmiataczy reaktywnych cząstek. Następnie zbadano aktywność fotokatalityczną nowo otrzymanych nanorurek tlenków metali i ich kompozytów w fazie gazowej. Tu jako modelową reakcją posłużono się fotodegradacją toluenu, a dla wybranych próbek proces ten, celem oceny wpływu poszczególnych składników fotokatalizatorów na jego efektywność, przeprowadzono pod wpływem promieniowania monochromatycznego. Ostatnim etapem prac badawczych Doktoranta było generowanie wodoru w procesie fotorozkładu wody.

Wysoką jakość zadań badawczych opisanych w rozdziale 5 nad syntezą metodą elektrochemiczną nanorurek $\text{TiO}_2\text{-Co}_x\text{O}_y$ oraz ich właściwościami fotokatalitycznymi docenili recenzenci prestiżowego periodyku naukowego *Surface and Interfaces*, co jest godne pochwały dla Doktoranta, oczywiście nie zapominając o wiodącej roli Promotorki. Ta część pracy doktorskiej dotyczyła syntezy i charakterystyki nowych nanorurek otrzymanych ze stopu tytanu z kobaltem wykazujących wyższą aktywność fotokatalityczną w modelowej reakcji fotodegradacji fenolu w fazie wodnej pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego i UV-Vis w porównaniu do nanorurek otrzymanych z folii tytanowej. Przedstawiono mechanizm reakcji i uznano, że za degradację zanieczyszczeń pod wpływem promieniowania widzialnego odpowiadają anionorodniki ponadtlenkowe.

Odzwierciedleniem nowości naukowej i efektywności sformułowanych zadań jest publikacja części uzyskanych wyników w czasopiśmie *Nanomaterials*. Pan mgr inż. Marek Kobyłański jest też w tej pracy autorem korespondencyjnym. Serię nanorurek tlenku tantal(V) otrzymano w wyniku anodowego utleniania folii tantalowej w roztworze kwasu siarkowego zawierającego aniony fluorkowe. Modyfikację tych nanorurek kropkami kwantowymi siarczku bizmutu(III) przeprowadzono metodą SILAR. To wysoce istotne osiągnięcie omawianej pracy biorąc pod uwagę, że udało się Autorowi zoptymalizować metodę ich syntezy oraz zaproponować mechanizm fotodegradacji toluenu w fazie gazowej w ich obecności.



Istotnym sukcesem Pana mgra inż. Marka Piotra Kobylańskiego było kierowanie projektem PRELUDIUM14 finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki pt. „Przestrzennie zorientowane nanostruktury TiO_2 modyfikowane kopolimerami przewodzącymi do generowania wodoru”, w ramach którego Doktorant odbył jednomiesięczny staż w laboratorium Chemii Fizycznej na Uniwersytecie Paris-Sud oraz uzyskanie finansowania w ramach programu PROM z Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej na wyjazd do laboratorium w Instytucie Katalizy na Uniwersytecie w Hokkaido. Ostatnia część pracy eksperymentalnej w dysertacji dotyczyła realizacji tych dwóch projektów. Doktorant zsyntezował serię próbek składających się z nanorurek tlenku tytanu (IV) zmodyfikowanych nanocząstkami platyny oraz polimeru przewodzącego poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu)-polistyrenosulfonianu (PEDOT:PSS) lub poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu) (PEDOT). Próbkę różniły się między sobą zawartością wody w elektrolicie stosowanym podczas utleniania anodowego folii tytanowej (2-10% obj.) oraz kolejnymi modyfikacjami warstwy nanorurek. Zaobserwowano, że nanorurki otrzymane podczas utleniania anodowego w elektrolicie zawierającym 5 i 10% obj. wody posiadają morfologię, która zezwala na lepszą penetrację roztworu związku polimerowego. Tego typu rurki mają najwyższą aktywność fotokatalityczną w modelowej reakcji fotorozszczepiania wody z utworzeniem wodoru. Z kolei w przypadku nanorurek tytanowych, gdy zawartość wody wynosi 2% obj., optymalnie zachodzi fotodegradacja fenolu. Niestety nie wszystkie badania zakończyły się oczekiwanym sukcesem. Funkcjonalizacja nie poprawiła znacząco efektywności fotokatalitycznej kompozytów typu Pt- TiO_2 -polimer przewodzący, zaobserwowano, iż materiał kompozytowy jest nietrwały w środowisku wodnym.

Pracę doktorską kończą Wnioski, w których Autor wykazuje największe osiągnięcia dysertacji, Literatura składająca się z gargantuicznej wręcz liczby 184 pozycji literaturowych oraz Dorobek naukowy Pana mgra inż. Marka Kobylańskiego. Baza SCOPUS podaje, że Doktorant jest również współautorem 9 innych publikacji w bardzo dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej (*Process Safety and Environmental Protection, Journal of Environmental Chemical Engineering, Advances in Colloid and Interface Science, Catalysts, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, ACS*



Catalysis, Molecules x 2, *The Journal of Physical Chemistry C*) o łącznym IF=73 z 185 obcymi cytowaniami i indeksie Hirscha=7, są to niezwykle wysokie parametry bibliometryczne jak na etap kariery naukowej.

Oceniając merytoryczną stronę pracy doktorskiej brałam pod uwagę trafność wyboru, oryginalność problemu badawczego podjętego przez Doktoranta, jego realizację oraz znajomość wykorzystanych metod badawczych i interpretację uzyskanych wyników. Jestem pod ogromnym wrażeniem najwyższej jakości strony edytorskiej pracy. Zastosowany warsztat badawczy i sposób przedstawienia wyników dowodzi dużej biegłości doświadczalnej i znajomości nowoczesnej ochrony środowiska, zagadnień fotokatalizy heterogenicznej oraz chemii materiałowej. Wysoki poziom dysertacji właściwie nie powinien być dla mnie zaskoczeniem, gdyż pracę doktorską Doktorant wykonywał pod kierunkiem naukowym uznanego specjalisty i Autorytetu jakim jest Pani Profesor Adriana Zaleska-Medynska, której znamienite osiągnięcia naukowe są wysoko cenione przez światową społeczność naukową.

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Tytule i Stopniach Naukowych, wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Patroniak

Poznań, 2021.08.19