

Prof. dr hab. inż. Joanna Pisarska  
Uniwersytet Śląski  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Instytut Chemii  
Katowice

Katowice, 30.11.2022r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**mgr Patrycji Wilczewskiej**  
**pt. "Synteza, charakterystyka i zastosowanie półprzewodników bizmutowych do**  
**fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń z fazy wodnej"**

Rozprawa doktorska Pani mgr Patrycji Wilczewskiej pod tytułem „Synteza, charakterystyka i zastosowanie półprzewodników bizmutowych do fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń z fazy wodnej” została zrealizowana pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Ewy Siedleckiej w Pracowni Procesów Zaawansowanego Utleniania, w Katedrze Chemii Ogólnej i Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Rolę promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim pełniła Pani dr Aleksandra Bielicka-Giełdoń.

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy niezwykle istotnego problemu związanego z szeroko rozumianą ochroną środowiska w kontekście oczyszczania ścieków z aktywnych biologicznie leków przeciwnowotworowych, o właściwościach kancerogennych, mutagennych i teratogennych. Ich odporność na konwencjonalne metody oczyszczania ścieków sprawia, że nie tylko trafiają one do środowiska, ale ulegają niebezpiecznej akumulacji. W pracy doktorskiej przedstawionej mi do recenzji Autorka starała się wykazać, że fotokatalityczna degradacja leków przeciwnowotworowych występujących zarówno w pojedynczych roztworach, jak i w mieszaninie w obecności fotokatalizatorów z grupy stabilnych i nietoksycznych halogenków bizmutylu ( $\text{BiOX}$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{BiOClBr}$  oraz  $\text{BiOCl}_n\text{Br}_m/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ ) zachodzi skutecznie w symulowanych warunkach środowiskowych odpowiadających warunkom naturalnym.

Proces fotokatalizy homogenicznej wykorzystującej półprzewodniki bazujące na związkach typu  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  rozwija się obecnie intensywnie z uwagi na szerokie możliwości aplikacyjne w procesach remediacji środowiska oraz produkcji tak

zwanych paliw przyszłości. Wydajność procesów fotokatalitycznych jest uzależniona od właściwości zastosowanych materiałów. Poszukuje się zatem efektywnych fotokatalizatorów, które charakteryzowałyby się (a) absorpcją w szerokim zakresie spektralnym, pozwalającym na pochłanianie światła słonecznego, (b) efektywną separacją nośników ładunków i właściwościami transportowymi, co z kolei zapobiegnie rekombinacji elektronów z lukami elektronowymi i zwiększy wydajność reakcji, (c) odpowiednim potencjałem redox fotoindukowanych dziur i elektronów, który umożliwi reakcje utleniania i redukcji szerokiej grupy substancji i wreszcie (d) wydajną desorpcją produktów reakcji fotokatalitycznych z powierzchni, co zapobiegnie jej dezaktywacji. Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Patrycji Wilczewskiej skoncentrowana na poszukiwaniu skutecznych fotokatalizatorów i ich wykorzystaniu do oczyszczania ścieków wpisuje się w ten aktualny i niezwykle istotny obszar badań, związanych z ochroną środowiska naturalnego. Wszzechobecny kontakt z substancjami biologicznie czynnymi jest znanym współcześnie problemem środowiskowym, ale jego krótko i długofalowe skutki dla całego ekosystemu nie są dostatecznie rozpoznane. Alarmujące ilości, poziom ekotoksyczności farmaceutyków i ich metabolitów oraz konieczność szybkiego wdrożenia procesów pozwalających na usuwanie substancji biologicznie aktywnych ze ścieków i środowiska uzasadnia motywację Autorki do podjęcia tej niezwykle ważnej problematyki.

Rozprawa doktorska obejmuje łącznie 212 stron, przy czym zasadniczy tekst zajmuje 148 stron. Następnie został umieszczony wykaz cytowanej literatury, obejmujący 24 strony. Kolejne 16 stron przedstawia dorobek naukowy Doktorantki. Strony od 189 do 206 to Załącznik 1 (18 stron) do pracy, obejmujący publikację naukową dotyczącą przedstawionej tematyki, której mgr Patrycja Wilczewska jest współautorem. Na kilku końcowych stronach rozprawy umieszczono spis ilustracji i tabel. Praca doktorska jest dobrze zorganizowana pod względem formalnym. Ma klasyczny układ. Proporcje pomiędzy częścią literaturową a doświadczalną są właściwie wyważone. Rozprawa zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów i oznaczeń, dziesięć głównych rozdziałów i kilkanaście podrozdziałów. Zawiera 59 rysunków oraz 20 tabel. Zastrzeżeń nie budzi również edycyjna strona pracy doktorskiej. Została zredagowana starannie, a rysunki i tabele są opracowane w sposób przejrzysty i czytelny. Pod względem językowym również została napisana poprawnie.

W rozdziale podsumowującym część teoretyczną rozprawy został precyzyjnie sformułowany cel i zakres badań. Celem naukowym pracy doktorskiej było otrzymanie wysoce aktywnych fotokatalizatorów z grupy halogenków bizmutylu zdolnych do

efektywnego usuwania szerokiej gamy zanieczyszczeń, w szczególności leków przeciwnowotworowych z fazy wodnej, pod wpływem promieniowania UV-vis, symulowanego światła słonecznego lub widzialnego. Zakres przewidzianych w pracy badań obejmował: syntezę fotokatalizatorów serii BiOX w wybranych rozpuszczalnikach (woda, wodne roztwory mannitolu, etanol, glikol, mieszanina etanolu i glikolu, gliceryna), syntezę materiałów serii BiOClBr w glicerynie z użyciem różnych prekursorów halogenów, syntezę próbek serii BiOCl<sub>x</sub>Br<sub>2-x</sub> w glicerynie o różnym stosunku molowym, charakterystykę fizykochemiczną, optyczną oraz morfologiczną otrzymanych materiałów, określenie mechanizmu tworzenia cząstek fotokatalizatorów w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika i w obecności imidazoliowych cieczy jonowych, ocenę właściwości fotoutleniających i fotoredukujących fotokatalizatorów pod wpływem promieniowania UV-vis, światła słonecznego i widzialnego, ocenę efektywności usuwania leków przeciwnowotworowych 5-FU, CF, IMA z roztworów i z mieszaniny pod wpływem promieniowania słonecznego i widzialnego, ocenę fotostabilności wybranych materiałów, określenie mechanizmu fotokatalitycznego rozkładu leków i jego optymalizację oraz wyznaczenie wartości EC<sub>50</sub> i ocenę toksyczności wymienionych powyżej leków i mieszanin produktów fotokatalitycznego rozkładu względem alg *Chlorella vulgaris*. Zakres prac eksperymentalnych, co warto podkreślić, był bardzo obszerny zarówno od strony preparatyki chemicznej, jak i wykorzystania różnych metod instrumentalnych do charakterystyki zsyntezowanych materiałów, takich jak proszkowa dyfrakcja rentgenowska, skaningowa mikroskopia elektronowa, spektroskopia rozproszonego odbicia UV-vis, spektroskopia fotoluminescencyjna oraz spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem X. Doktorantka w zależności od serii fotokatalizatorów poszerzała dodatkowo charakterystykę ciał stałych o pomiary powierzchni właściwej BET, spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera oraz wyznaczenie punktu izoelektrycznego. Szeroki wachlarz zastosowanych metod badawczych świadczy o dobrym merytorycznym przygotowaniu Doktorantki do pracy naukowej, interpretacji wyników eksperymentalnych oraz formułowania właściwych wniosków.

W części teoretycznej rozprawy Doktorantka przedstawiła krótką charakterystykę fotokatalizatorów bizmutowych zbudowanych z trzech pierwiastków, wśród których wyróżniają się halogenki bizmutylu (BiOX) oraz metody ich otrzymywania. Jako jedyne tworzą one łatwo formy bogate w bizmut Bi<sub>a</sub>O<sub>b</sub>X<sub>c</sub> (X = Cl, Br, I) oraz roztwory stałe BiOX<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub> (X, Y = Cl, Br, I), co otwiera szerokie możliwości modyfikacji materiałowych, bez wprowadzania dodatkowych domieszek lub modyfikatorów, które mogą niekorzystnie

wpływać na stabilność układu półprzewodnikowego. Autorka przedstawiła metody syntezy halogenków bizmutylu; zalety i wady metody solwo-hydrotermalnej, wpływ najważniejszych parametrów syntezy, takich jak rodzaj prekursora, środowisko reakcji, temperatura, ciśnienie, czas reakcji oraz dotychczasowe doniesienia literaturowe przedstawiające wyniki wykorzystania fotokatalizy wybranych farmaceutyków, jak niesteroidowe leki przeciwbólowe, przeciwbólne, antybiotyki, bakteriostryki, leki hormonalne i przeciwpadaczkowe, z zastosowaniem halogenków bizmutylu: chlorku, bromku i jodku. Pani mgr Patrycja Wilczewska zaproponowała wykorzystanie halogenków bizmutylu do usuwania leków przeciwnowotworowych o równie wysokim potencjale cytotoksyczności. Chemioterapeutyki należą do związków trudno biodegradowalnych, a konwencjonalne metody oczyszczania ścieków oparte na metodach biologicznych nie są w ich przypadku skuteczne, co stanowi zagrożenie i poważne wyzwanie środowiskowe. Zaproponowana w rozprawie idea wykorzystania halogenków bizmutylu do efektywnego usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń jest wobec tego w pełni uzasadniona i wnosi istotny wkład w uzupełnienie wiedzy dotyczącej tych trudnych problemów środowiskowych.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy można zaliczyć z pewnością wykazanie na podstawie badań eksperymentalnych wpływu różnych rozpuszczalników na aktywność fotokatalityczną zsyntezowanych BiOX. Rozpuszczalnik, a szczególnie alkohole, pełni ważną rolę jako substancja strukturotwórcza nanocząstek BiOX, a właściwości medium, jak liczba grup -OH oraz długość łańcucha węglowego, wpływają na ich poszczególne cechy. Systematyczne badania z wykorzystaniem szerokiego spektrum rozpuszczalników pozwoliła na powiązanie właściwości powstających BiOX z cechami medium reakcyjnego. Umożliwi to w przyszłości syntezę półprzewodników o pożądanymi właściwościami poprzez dobór odpowiedniego układu. Autorka przeanalizowała również wpływ rozpuszczalnika na właściwości krystalograficzne, morfologię cząstek fotokatalizatorów, właściwości optyczne, skład powierzchniowy, aktywność fotokatalityczną oraz mechanizm tworzenia cząstek BiOX. W pracy poddano badaniu także wpływ obecności drugiego rodzaju halogenu oraz prekursora wprowadzającego halogen na aktywność fotokatalityczną BiOClBr oraz mechanizm fotokatalitycznego rozkładu leków cytostatycznych, dokonano optymalizacji warunków prowadzenia fotokatalizy oraz dokonano, zgodnie z założeniem, weryfikacji efektywności usuwania leków. Wprowadzenie drugiego halogenu do sieci krystalicznej BiOCl i utworzenie fazy BiOClBr skutkuje poprawą aktywności fotokatalitycznej względem badanych leków przeciwnowotworowych, a zaproponowana przez Autorkę metoda syntezy pozwala na uzyskanie wysoce fotostabilnego materiału. Badania prowadzone w ramach pracy wskazują,

że pod wpływem symulowanego światła słonecznego i widzialnego fotokatalizator  $\text{BiOCl}_{1.3}\text{Br}_{0.7}$  skutecznie usuwa zanieczyszczenia w roztworach zawierających pojedyncze leki jak również w ich mieszaninie.

Doktorantka uzyskała szereg bardzo interesujących rezultatów, zarówno od strony czysto chemicznej, syntetycznej, jak również pod względem potencjału aplikacyjnego związanego z usuwaniem zanieczyszczeń lekowych. Zrealizowała w pełni cel naukowy rozprawy. Praca została zredagowana przejrzyście i ułożona w sposób logiczny. Autorka nie ustrzegła się co prawda drobnych błędów edycyjnych, jak literówki, brak końcówek wyrazów i luki w tekście. Niektóre uwagi przytaczam poniżej:

1. Str. 19, 132 luki w tekście.
2. Brak końcówek wyrazów: np. str. 23, 24, 53, 148 itd.
3. Str. 65 Osobiście jestem zwolennikiem używania sformułowania zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu lub przy użyciu mikroskopu, a nie „Zdjęcia mikroskopowe fotokatalizatorów zostały wykonane skanigowym mikroskopem elektronowym...”.
4. Niezbyt fortunne sformułowanie: „Właściwości optyczne ... zbadano optycznie”.
5. Bardziej właściwe wydaje się używanie określenia sieć krystaliczna (dla ciał stałych krystalicznych) niż używane przez Autorkę „siatka krystaliczna”.

Wymienione drobne uchybienia edycyjne nie obniżają jednak mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Patrycji Wilczewskiej i jej poziomu merytorycznego. Uzupełniając uwagi do pracy doktorskiej chciałabym zwrócić uwagę na jeszcze jeden fakt. Wyniki badań emisyjnych przedstawionych na stronach 85 (rys. 20) i 101 (rys. 29) wykazały, że intensywność luminescencji maleje w kierunku  $\text{BiOCl} \rightarrow \text{BiOBr} \rightarrow \text{BiOI}$ . W dalszej kolejności Doktorantka zbadła wpływ obecności drugiego rodzaju halogenu oraz rodzaju prekursora wprowadzającego halogen na aktywność fotokatalityczną. Badania ograniczono do układu  $\text{BiOClBr}$  ( $\text{Cl}/\text{Br} = 1:1$ ). Doktorantka stwierdziła, że wprowadzenie drugiego rodzaju halogenu do sieci krystalicznej  $\text{BiOX}$  jest korzystne ze względu na poprawę aktywności fotokatalitycznej halogenków bizmutylu. Czy Autorka podjęła próby otrzymania układów i zbadania ich aktywności fotokatalitycznej, w których część anionów  $\text{Cl}^-$  lub  $\text{Br}^-$  zostaje zastąpiona jonami  $\text{I}^-$ ? Zagadnienia te mogą być ciekawe ze względu na morfologię kwiatopodobną wykazywaną przez układ  $\text{BiOI}$ , o czym wspomina Autorka w podsumowaniu na stronie 116 w rozdziale 9.1.5.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Patrycji Wilczewskiej spełnia w mojej ocenie wymagania i warunki art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017r. poz. 1789 z późn. zm.). Wnioskuje do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Mając jednocześnie na uwadze wysoki poziom merytoryczny rozprawy oraz znaczny dorobek naukowy Pani mgr Patrycji Wilczewskiej wnioskuje o wyróżnienie rozprawy.

Joanna Pracka