

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Elżbiety Regulskiej
pt. *Otrzymywanie i zastosowanie nowych nanokompozytów na bazie pochodnych
fulerenu C₆₀ i tlenku tytanu jako potencjalnych fotokatalizatorów.*
(promotor: dr hab. Joanna Karpińska, prof. UwB,
promotor pomocniczy: dr hab. Marta Płońska-Brzezińska).

Przedłożona do recenzji dysertacja nawiązuje do fotokatalizy z wykorzystaniem TiO₂, półprzewodnika powszechnie stosowanego w badaniach i praktyce, bardzo stabilnego chemicznie, pozwalającego generować dziury o wysokim potencjale utleniającym. Natomiast fotogenerowane elektrony są na tyle redukujące, że dają w efekcie nadtlarki z O₂. Przedmiotem badań było zwiększenie aktywności fotokatalitycznej TiO₂ w kierunku światła widzialnego poprzez połączenie ze strukturą fulerenu C₆₀ i związków o charakterze chromoforowym. Mechanizm oddziaływania węgla o strukturze fulerenu z ditlenkiem tytanu jest nadal słabo rozpoznany, a preparatyka ciągle udoskonalana. W tym odniesieniu dysertacja odnosi się do zagadnień podstawowych z zakresu fotokatalizy, ale jednocześnie nawiązuje do aktualnych i ważnych problemów technologii fotokatalitycznych.

Dysertacja mgr Elżbiety Regulskiej, wykonana na Wydziale Biologiczno-Chemicznym Uniwersytetu w Białymstoku obejmuje 248 stron, zawiera 74 rysunki i 59 schematów (nie rozumiem dlaczego ilustracje w pracy podzielono na te dwie kategorie: rysunki i schematy, powinny to być tylko rysunki), 24 tabele oraz 477 pozycji literaturowych. Układ rozprawy jest typowy: rozpoczyna się wstępem, a następnie omówiona jest literatura przedmiotu, cel i zakres pracy, opis układu badawczego i metodyki, wyniki badań wraz z ich dyskusją, podsumowanie i wnioski. W rozprawie zamieszczono też wykaz skrótów, brakuje natomiast streszczenia w języku angielskim.

Część literaturowa pracy obejmuje omówienie stosowanych dotychczas metod pozwalających na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej ditlenku tytanu. Uwzględniono metody opierające się na domieszkowaniu metalami i niemetalami, a także zagadnienia związane z otrzymywaniem kompozytów z udziałem struktur węglowych, takich jak: węgiel aktywowany, grafit, grafen, tlenek grafenu, nanorurki węglowe i fulereny. Ponadto, przedstawiono metody połączenia ditlenku tytanu ze strukturami barwnymi (fotosensybilizatory, układy supramolekularne). Nawiązując do omówienia literatury przedmiotu, cenię sobie bardzo dobre zrozumienie podstaw chemicznych i fizykochemicznych zjawiska fotokatalizy, także zagadnień dotyczących właściwości struktur

tworzących zaprojektowane materiały kompozytowe. Część literaturowa dysertacji została przygotowana w oparciu o liczne, najnowsze źródła, odnoszące się w różnym stopniu do przedmiotu pracy. Kluczowa uwaga krytyczna do części literaturowej związana jest z brakiem podsumowania omówienia literatury przedmiotu i wskazania „białych plam”, których wyjaśnieniem zajęła się Doktorantka. Niepoprawnym terminem – przyznam, że powszechnie stosowanym, jest *węgiel aktywny* (np. s. 35) – powinno być *węgiel aktywowany*.

Cel pracy odnosi się do deficytu informacji na temat istnienia i właściwości układów TiO₂/fuleren/chromofor jako układów fotokatalitycznych i koncentruje się na preparatyce tych kompozytów oraz charakterystyce ich właściwości fotokatalitycznych. Doktorantka, inspirując się układami fotowoltaicznymi, formułuje tezę pracy, że wprowadzenie struktury fulerenu, połączonej kowalencyjnie lub supramolekularnie z układem chromoforowym (porfiryny, ftalocyjaniny), przyczyni się do zwiększenia aktywności fotokatalitycznej tak zaprojektowanego kompozytu. Rola fulerenu C₆₀ w tym układzie wiąże się z pełnieniem funkcji akceptora elektronów, co zwiększa efektywność procesu przeniesienia elektronu do pasma przewodnictwa TiO₂ po wzbudzeniu chromoforu, zapobiegając jednocześnie wygaszaniu stanów wzbudzonych w strukturze chromoforu. Element nowości naukowej pracy dotyczy wykorzystania opisanego powyżej układu w reakcjach fotokatalitycznych, co nie znalazło jak dotąd odzwierciedlenia w literaturze naukowej.

W części eksperymentalnej dysertacji zawarto metodykę syntezy związków, które zostały zastosowane do otrzymania kompozytów opartych na TiO₂. Uzyskane struktury zostały scharakteryzowane na podstawie analizy widm masowych, NMR, IR, UV/Vis, a także krzywych woltamperometrycznych i termograwimetrycznych. Opisano również procedury otrzymywania ditlenku tytanu metodą zol-żel, wybierając tę, która pozwoliła na otrzymanie materiału o najwyższej aktywności fotokatalitycznej. Następnie przedstawiono metodykę przygotowania kompozytów TiO₂/fuleren/chromofor. Dokonano charakterystyki właściwości fizykochemicznych otrzymanych fotokatalizatorów poprzez analizę termograwimetryczną, rentgenostrukturalną, spektroskopową (IR, Raman, DRS), porozymetryczną oraz elektroforetyczną. Doktorantka przedstawiła również opis układu badawczego do testowania aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów z uwzględnieniem wyboru związków modelowych (fenol, kwercetyna i błękit metylenowy). Wybrane fotokatalizatory zostały przetestowane w obecności matryc środowiskowych, zawierających materię organiczną. Przeprowadzono identyfikację produktów fotokatalitycznej degradacji związków modelowych stosując analizę LC-MS/MS. Dobór metod badawczych umożliwił wyczerpującą charakterystykę właściwości fizykochemicznych i fotokatalitycznych otrzymanych fotokatalizatorów i zsyntetyzowanych struktur organicznych. Mam natomiast zastrzeżenia odnośnie zbyt obszernego opisu metod badawczych, uwzględniających ogólnie znane zagadnienia, np. analizy XRD.

W części dotyczącej wyników badań i dyskusji Doktorantka przedstawia omówienie właściwości fizykochemicznych porfiryn, ftalocyjanin i pochodnych fulerenu (rozdział 10), a także właściwości fizykochemiczne ditlenku tytanu zsyntetyzowanego metodą zol-żel i otrzymanych układów fotokatalitycznych (rozdziały 11 i 12). Należy podkreślić, że kilkanaście związków otrzymanych przez Doktorantkę, zostało opisanych według dostępnej literatury w recenzowanej rozprawie doktorskiej po raz pierwszy. Zbadano właściwości absorpcyjne kompozytów w zakresie UV-Vis, potwierdzając fakt absorpcji promieniowania również w zakresie widzialnym. Wyznaczono również powierzchnię właściwą BET tych materiałów, która mieściła się w zakresie 50-77 m² g⁻¹. W rozdziałach 13-15 omówiono wyniki badań aktywności fotokatalitycznej otrzymanych kompozytów w odniesieniu do wybranych związków modelowych. Wykazano, że wszystkie układy kompozytowe, zawierające w swoim składzie pochodną fulerenową oraz strukturę chromoforową, wykazywały aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym w odniesieniu do rozpatrywanych związków modelowych. Stwierdzono również, że aktywność ta była większa niż w przypadku układów TiO₂/fuleren lub TiO₂/chromofor.

Zbadano wpływ funkcjonalizacji pochodnych fulerenowych na aktywność fotokatalityczną zawierających je kompozytów. Za najbardziej aktywny fotokatalitycznie kompozyt Doktorantka uznała układ otrzymany na bazie TiO₂ (zsyntetyzowanego wcześniej metodą zol-żel), zawierający jedno z trzech badanych połączeń kowalencyjnych porfiryny z pochodną fulerenu związaną z grupą pirydylową. W końcowej części pracy (rozdział 16) przedstawiono badania aktywności fotokatalitycznej najbardziej aktywnego kompozytu w środowisku próbek pobranych z wód rzecznych oraz ścieków komunalnych (matryce bogate w materię organiczną), wykorzystując fenol oraz błękit metylenowy jako związki modelowe i koncentrując się na ocenie wpływu matrycy na kinetykę degradacji zanieczyszczeń modelowych. Uważam rozdziały 6.4 i 16 za najmniej wiążące się z pozostałą częścią pracy i niewiele wnoszące do walorów naukowych dysertacji, którymi bez wątpienia są preparatyka fotokatalizatorów i badania efektywności fotokatalizy na układach modelowych.

Wnioski w rozdziale zatytułowanym „Podsumowanie i wnioski” są rozmyte i mimo ogromu pracy badawczej nie zostały jednoznacznie sformułowane ze wskazaniem nowości naukowej dysertacji, z odniesieniem do postawionych w celu pracy tez. Doktorantka wykazała, że układy kompozytowe TiO₂/fuleren/chromofor posiadają aktywność fotokatalityczną i mogą być wykorzystane jako fotokatalizatory w reakcjach fotodegradacji związków organicznych w fazie wodnej, indukowanych obecnością promieniowania z zakresu widzialnego.

W odniesieniu do zawartości merytorycznej przedstawionej pracy mam następujące uwagi:

- Wątpliwości budzi zasadność zastosowania błękitu metylenowego do testowania aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym. Zgodnie z dostępną literaturą (np. X.

- Yan, T. Ohno, K. Nijishima, R. Abe, B. Ohtani, *Is methylene blue an appropriate substrate for photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania* (2006) Chem. Phys. Lett., 429, 606), substancje o charakterze barwników nie powinny być stosowane do testowania materiałów fotokatalitycznych aktywowanych światłem z zakresu pasma widzialnego. W związku z powyższym, jak uzasadnić wybór tego związku w kontekście przyjętego charakteru testów aktywności fotokatalitycznej?
- Badania ruchliwości elektroforetycznej i wyznaczenie z niej potencjału zeta pozwalają na określenie punktu izoelektrycznego, a nie punktu zerowego ładunku.
 - Na str. 211 Autorka stwierdza, że „(..) kompozyty z udziałem amorficznego tlenku tytanu uzyskanego na drodze syntezy zol-żel według metody czwartej (M4) wykazują wyższą aktywność fotokatalityczną od analogicznych z udziałem komercyjnego anatazu.” Brakuje uzasadnienia tego stwierdzenia.
 - Ocenę aktywności fotokatalitycznej spreparowanych fotokatalizatorów oprócz zbadania kinetyki fotodegradacji związków modelowych dobrze byłoby przedstawić również jako stopień mineralizacji związków organicznych poprzez wyznaczenie całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC).
 - Ogólna uwaga na temat wyboru referencji do pracy doktorskiej dotyczy kwestii, że przy łatwej dostępności do literatury przedmiotu doktoranci ulegają pokusie zamieszczania jak największej liczby publikacji, z którymi niekoniecznie gruntownie się zapoznają. Zapytuję więc Panią mgr Elżbietę Regułą, czy tak wielka liczba referencji jest uzasadniona i czy niepotrzebnie nie powiększa objętości obszernej dysertacji?

Ocena

Uzyskane wyniki badań stanowią istotny postęp w preparatyce fotokatalizatorów TiO_2 modyfikowanych w kierunku aktywności w świetle widzialnym i technologii fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej. Mgr Elżbieta Reguła osiągnęła wytyczony cel pracy, otrzymując nowe układy kompozytów TiO_2 /fuleren/chromofor i potwierdzając ich aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym.

W części literaturowej Doktorantka wyczerpująco przedstawiła najnowsze doniesienia w zakresie badań podstawowych na temat modyfikacji ditlenku tytanu w kierunku aktywności w świetle widzialnym, ze szczególnym uwzględnieniem domieszek w postaci struktur węglowych i barwnych. W części badawczej na podstawie poprawnie zaplanowanych i przeprowadzonych badań otrzymała związki stanowiące podstawowe części składowe kompozytów oraz same kompozyty, dokonując ich wyczerpującej charakterystyki fizykochemicznej oraz sprawdzenia aktywności fotokatalitycznej. Ważnym elementem pracy była analiza produktów fotodegradacji wybranych związków modelowych. Przedstawione w pracy badania są metodologicznie poprawne, a uzyskane wyniki są ważne z naukowego punktu widzenia, a Doktorantka wykazała umiejętności prowadzenia samodzielnej pracy naukowej. Walory naukowe pracy to preparatyka i charakterystyka nowych struktur o

charakterze chromoforowym i pochodnych fulerenów oraz ich kompozytów na bazie TiO_2 i badania ich aktywności fotokatalitycznej. Duży wkład pracy Doktorantki jest związany z imponującą liczbą przeprowadzonych syntez (porfiryny, ftalocyjaniany i fulereny), jak i licznych technik umożliwiających dogłębną charakterystykę otrzymanych układów fotokatalitycznych. Autorka pracy posiada bardzo dobry dorobek publikacyjny. Większość wyników została już opublikowana w 4 wysoko-notowanych czasopismach o obiegu międzynarodowym, a także w 4 monografiach pokonferencyjnych (we wszystkich pracach mgr Elżbieta Regulska jest pierwszym autorem). Zasygnalizowane w recenzji uwagi krytyczne mają przede wszystkim charakter dyskusyjny i nie umniejszają jej wartości naukowej.

Dysertacja mgr Elżbiety Regulskiej spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym. W tym odniesieniu wnioskuję do Rady Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku o dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę nowatorskie wykorzystanie układu TiO_2 /fuleren/chromofor w fotokatalizie, a także opublikowanie zasadniczych wyników badań w czasopismach o wysokiej renomie naukowej stawiam jednocześnie wniosek o wyróżnienie rozprawy.

