

Dr hab. inż. Juan Carlos Colmenares Quintero  
Profesor IChF-PAN  
Kierownik zespołu  
"Kataliza dla zrównoważonego przetwarzania  
energii i ochrony środowiska, CatSEE"

Kasprzaka 44/52, PL-01 224 Warszawa

Tel.: +48 22 343 3215  
Fax: +48 22 343 3448

e-mail: [jcarloscolmenares@ichf.edu.pl](mailto:jcarloscolmenares@ichf.edu.pl)  
<http://photo-catalysis.org>

8 września 2021

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Marka Piotra Kobyłańskiego pt.:**  
**„Kompozyty na bazie nanorurek otrzymanych metodą elektrochemiczną”**

W grupie zbadanych i rozwijanych aktualnie zaawansowanych procesów utleniania (ang. Advanced Oxidation Processes, AOPs), i do generowania wodoru, jedną z wysokich pozycji zajmuje fotokataliza heterogeniczna. Jest ona oparta o fotokatalityczne generowanie reaktywnych rodników, a wśród nich jednego z najsilniejszych utleniaczy, jakim jest rodnik wodorotlenowy. Utlenianie zanieczyszczeń organicznych fotogenerowanymi rodnikami może prowadzić do ich całkowitej mineralizacji (całkowite utlenienie). Dodatkowo, fotokatalitycznie generowane nośniki ładunków (elektron-luka elektronowa) mogą być wykorzystane w rozkładzie wody do produkcji wodoru i tlenu.

Przestawiona rozprawa doktorska do recenzji obejmuje takie zagadnienia jak:

1. Nanomateriały, nanotechnologia,
2. Fizyko-chemia powierzchni,
3. Fotokataliza heterogeniczna,
4. Ochrona środowiska (detoksykacja wody i powietrza) i paliwa słoneczne (wodór w tym przypadku).

Rozprawa doktorska przygotowana w Pracowni Fotokatalizy na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod opieką prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medyńskiej, została napisana w języku polskim, liczy 124 strony, 54 rysunki, 15 tabel oraz 184 pozycji literaturowych. Rozprawa doktorska ma tradycyjny powszechnie wykorzystany układ, tj.: wprowadzenie, omówienie literatury przedmiotu, cel i zakres pracy, część doświadczalna, wyniki badań i dyskusja, wnioski, wykaz referencji, a także dorobek naukowy autora pracy. Praca zawiera również streszczenie w języku polskim (myślę, że praca powinna zawierać dodatkowo streszczenie w języku angielskim), oraz spis rysunków i tabel. Układ pracy jest przejrzysty i logiczny, jednak autor nie ustrzegł się nielicznych literówek oraz niepoprawnych sformułowań chemicznych, np.:

**str. 20:** W zdaniu: „W momencie ustalenie równowagi pomiędzy między...”

**str. 23:** „...w obu wypadku”.

**str. 40:** „w Tab. 3” jest na czerwono.

**str. 44:** „W tym naniesiono kroplę roztworu roztwór...”.

**str. 53:** Proszę sprawdzić „Spektroskopia dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)”, Rentgenografia strukturalna nie jest spektroskopią.

**str. 54:** „4.3.4. Właściwości fotoluminescencyjne (PL)”, należy bardziej rozwinąć ten skrót „PL”.

**str. 70:** W tytule rysunku napisać o jaki konkretny katalizator chodzi (Ti85-Co15\_40V\_2% H2O), to samo dla Rys. 37.

**str. różne:** W wielu miejscach trzeba zmienić „punkt” na „przecinek”, w opisie dziesiętnych wartości.

**str. 97:** Cytuję: „...dyfrakcja rentgenowska nie pozwala w pełni scharakteryzować powierzchni otrzymanych próbek.”. Dyfrakcja rentgenowska (XRD) jest techniką objętościową.

Celem naukowym badań pana mgr inż. Marka Piotra Kobyłańskiego i hipotezy badawcze rozprawy zostały sformułowane w bardzo klarowny sposób. Metodologia (bardzo bogata w techniki eksperymentalne) badan została dobrze zaprojektowana i uzasadniona.

Badania eksperymentalne przeprowadzone przez pana Kobyłańskiego obejmowały:

- Syntezę materiałów kompozytowych składających się z: a. nanorurek TiO<sub>2</sub> i tlenków kobaltu, b. nanorurek tlenku tantal(V) modyfikowanych kropkami kwantowymi siarczku bizmutu(III), c. nanoczątek platyny, tlenku tytanu(IV) i polimeru przewodzącego PEDOT.
- Charakterystykę oraz aktywność fotokatalityczną trzech serii materiałów kompozytowych (wyżej wymienionych), w których matryce (matryce otrzymano wykorzystując utlenianie anodowe stopu tytanu z kobaltem, folii tytanowej lub tantalowej) były przestrzennie zorientowane nanorurki otrzymane metoda elektrochemiczną.
- Przeprowadzenie badań optymalizacji warunków preparatyki fotokatalizatorów, oraz skorelowanie właściwości powierzchniowo-strukturalnych tychże materiałów (poprzez bogatą charakterystykę instrumentalną typu: fizysorpcji azotu, prozkowej dyfrakcji rentgenowskiej PXRD, i innych) z fotokatalityczną aktywnością.
- Zbadanie aktywności fotokatalitycznej w trzech reakcjach testowych degradacji fenolu w fazie wodnej, degradacji toluenu w fazie gazowej, oraz generowanie wodoru w reakcji rozszczepianie wody.

Mgr inż. Kobyłański przedstawił w swojej pracy bardzo logicznie przygotowany, pouczający i bezpośrednio związany z tematyką pracy doktorskiej kompletną analizę literaturową (od strony 10 do strony 46 tej dysertacji) z doskonale wyselekcjonowanymi odnośnikami literaturowymi. Autor przedstawił w rzetelny i klarowny sposób cele i hipotezy badawcze rozprawy doktorskiej oraz zadania badawcze dobrze zaplanowane w celu weryfikacji postawionych hipotez.



Do najistotniejszych osiągnięć rozprawy stanowiących jednocześnie element nowości naukowej zaliczam:

- ✓ Zidentyfikowanie/zoptymalizowanie układu  $\text{TiO}_2\text{-Co}_x\text{O}_y$  (85% Ti, 15% Co) dla modelowej reakcji fotodegradacji fenolu w roztworze wodnym, oraz badanie mechanizmu tej reakcji co wykazało, że głównym indywiduum chemicznym odpowiedzialnym za degradację fenolu w fazie wodnej jest anionorodnik ponadtlenkowy.
- ✓ Wielkie odważne wezwanie przy uzyskaniu warstwy nanorurek tlenku tantal(V) o silnej adhezji do podłoża. Wiadomo jest w obowiązującej literaturze, że sposób syntezy nanorurek tlenku tantal(V) jeszcze do tej pory nie został tak dokładnie przebadany, i główny powód ku temu są ograniczenia wynikające ze słabej adhezji do podłoża dla struktur otrzymanych przez utlenianie anodowe folii tantalowej.
- ✓ Bardzo przekonujący proponowany mechanizm wzbudzenia fotokatalizatora  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$  w reakcji fotodegradacji toluenu w fazie gazowej (Rys. 47).
- ✓ Dobrze zaprojektowane i wykonane metody syntezy do otrzymania trzech nowych serii materiałów kompozytowych dla fotokatalizy heterogenicznej. Dodatkowo, autorowi się udało otrzymać bardzo stabilne fotokatalizatory dla wszystkich trzech wybranych reakcji testowych.

Myślę, że wszystkie wyniki charakterystyki instrumentalnej otrzymanych materiałów zostały zaprezentowane, opisane i omawiane w bardzo przejrzysty i logiczny sposób w części doświadczalnej i przy dyskusji wyników badań rozprawy doktorskiej. Dodatkowo, mgr inż. Kobyłański wyselekcjonował bardzo poprawnie modelowe testowe reakcje (degradacja fenolu w fazie wodnej, degradacja toluenu w fazie gazowej, oraz fotokatalityczny rozpad wody). W tych częściach doktoratu jedynie mogą mieć następujące uwagi, pytania, komentarze lub wątpliwości, które liczę na to że doktorant wyjaśni lub/i odpowie podczas publicznej obrony, mianowicie:

- Dlaczego nie stosowano tych samych (wszystkich trzech wymienianych w rozprawie) modelowych reakcji do testowania wszystkich otrzymanych fotokatalizatorów?.
- Jaka jest opinia doktoranta na temat wieloetapowej metody syntezy  $\text{TiO}_2\text{-Pt-PEDOT}$ . Czy taka metoda jest opłacalna energetycznie i finansowo?.
- Proszę rozwinąć naukowe/techniczne wyjaśnienie braku osiągnięcia ostatecznego produktu nanorurek tlenoazotku tantal (TaON) oraz azotku tantal ( $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ) przyczepionych do podłoża.
- W Tabeli nr 2, dla kolumny dotyczącej „Rozmiar ziaren (nm)”: Czy taka dokładność „dwa miejsca po przecinku” jest realna?.
- Hipoteza badawcza: „Niniejsze materiały powinny wykazywać podwyższoną aktywnością fotokatalityczną pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego w modelowych reakcjach rozkładu zanieczyszczeń w fazie wodnej i gazowej oraz w reakcji generowania wodoru w procesie fotorozkładu wody”, uważam, że jest za ogólna bez elementów naukowych (Na jakiej podstawie te materiały mają być aktywne pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego?) dających nadzieję że ona może być sprawdzona eksperymentalnie.
- Dlaczego autor podjął decyzję modyfikacji nanorurek tlenku tantal(V) akurat kropkami kwantowymi siarczku bizmutu(III)?.



- Proszę zaprezentować schemat ideowy i/lub rysunek układu do badań aktywności fotokatalitycznej dla modelowej reakcji fotodegradacji fenolu w wodzie. Jaka objętość końcowa wszystkich próbek pobrano w trakcie przeprowadzania reakcji testowej (zwłaszcza tej najdłużej trwającej)?
- Użycie zmiataczy w celu zbadania cząstek odpowiedzialnych za degradację zanieczyszczenia organicznego jest bardzo dyskusyjne, wręcz kontrowersyjne. Doktorant stosował alkohol tert-butyłowy do zmiatania rodników hydroksylowych, oraz p-benzochinon do zmiatania anionorodników ponadtlenkowych. Czy obecność innych utleniających indywiduów chemicznych jest bardzo mało prawdopodobna?
- Do generowania wodoru w procesie fotorozkładu wody stosowano 5% wag. roztworu metanolu. Czy ten proces można nazwać stanowczo „fotokatalitycznym rozkładem wody”?
- Niewielka i ta sama zawartość kobaltu na powierzchni fotokatalizatorów (0,07% at. przy użyciu XPSu) bez względu na początkową zawartość kobaltu w stopie, jest pewne stwierdzenie w tej pracy. Jaki jest realny wpływ zawartości kobaltu na aktywność fotokatalityczną badanych materiałów?
- Czy tlen molekularny jest stale dostarczany podczas testów fotokatalitycznych degradacji fenolu w roztworze wodnym?. Jeśli nie, jak tłumaczyć stały udział anionorodników ponadtlenkowych w degradacji fenolu?
- Czy wyniki z Tabeli nr 9 są powtarzalne?...Jeśli tak, jak można tłumaczyć brak liniowej korelacji w wynikach składu elementarnego kiedy zwiększamy zawartość kropek kwantowych w próbkach.
- Bardzo krótka dyskusja wyników w punkcie „5.2.3 Analiza właściwości optycznych” jest „trochę myląca” dla tego recenzenta. DRS UV-Vis i PL są bardzo przydatne metody do charakterystyki fotokatalizatorów. Czy autor mógłby próbować wyjaśnić nieco lepiej jaka jest interpretacja wydm z Rys. 44.?
- Dlaczego stosowana technika XPS nie potwierdziła obecności platyny na powierzchni nanorurek?. Czy platyna ma jakikolwiek wpływ na właściwości fotokatalityczne materiałów?. Badanie przewodności wykazało obecność platyny, ale gdzie ona jest?
- Proszę porównać ilość generowanego wodoru z danymi z literatury. W tej części rozprawy nie widzę głębokiej naukowej dyskusji która by pomogła na przyszłość, na przykład, w zaprojektowaniu lepszych układów tego typu dla produkcji wodoru.
- Na podstawie wyników z Tabeli nr 15: Co się dzieje z kątem nawilżania (wartość „0”) dla próbek PEDOT-Pt-TiO<sub>2</sub>\_5% i PEDOT-Pt-TiO<sub>2</sub>\_7%? Czy to są powtarzalne wyniki?. Czy autor z badał kąt nawilżania po naświetlaniu?
- Warto normalizować ilość wygenerowanego wodoru, na przykład, na metr kwadratowy-czas. Czy element/komponent PEDOT był stabilny podczas testów fotokatalitycznych?.

### **Końcowa ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej**


Pan mgr inż. Marek Piotr Kobylański w pracy przedstawia wyniki swych badań w bardzo rozszerzonej, uporządkowanej i logicznej formie. Pomimo zaprezentowanych uwag z mojej strony, bardzo pozytywnie oceniam pracę pana mgr inż. Kobylańskiego. Praca jest ciekawa, porusza bardzo ważne zagadnienia kluczowe dla zaprojektowania lepszych układów fotokatalitycznych dla procesów dotyczących mineralizacji toksycznych związków organicznych w wodzie i powietrzu, oraz dla bardzo ważnego procesu produkcji wodoru przez fotokatalityczny rozpad wody.

Mogę z całą pewnością stwierdzić, że autor rozprawy doktorskiej umiejętnie posługuje się stosowanymi metodami syntezy preparowanych materiałów i technikami instrumentalnymi ich charakterystyki.

Pan mgr inż. Marek Piotr Kobyłański jest współautorem dziesięciu (10) publikacji naukowych (w jednej jako pierwszy autor) w bardzo dobrych czasopismach JCR, trzy rozdziały w książce, dwa zgłoszenia patentowe oraz wiele wystąpień konferencyjnych (w tym pięciu ustnych) w kraju i za granicą. Warto podkreślić iż pan mgr inż. Kobyłański brał udział w czterech projektach (dwa jako kierownik: PRELUDIUM 14 nr 2017/27/N/ST8/00946, i NAWA w programie im. W. Iwanowskiej), oraz w kilku międzynarodowych stażach naukowych (Hiszpania, Francja, Japonia i Portugalia).

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pt. **„Kompozyty na bazie nanorurek otrzymanych metodą elektrochemiczną”** jest dowodem umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Rozprawa spełnia warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane pracom doktorskim (Ustawy z 2003 r o stopniach i tytule naukowym oraz Ustawy z 3 lipca 2018. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 179)). W związku z tym, i biorąc pod uwagę wartość naukową przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej, wnioskuję do Rady na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie pana mgr **Marka Piotra Kobyłańskiego** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,



Dr hab. inż. Juan Carlos Colmenares Quintero

Institute of Physical Chemistry PAS  
Kasprzaka 44/52  
01-224 Warsaw, Poland