

Szczecin, 26.06.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr Patrycji Parnickiej
”Struktury półprzewodnikowe na bazie ditlenku tytanu oraz metali ziem rzadkich do zastosowań fotokatalitycznych”.

Ocena merytoryczna

Rozprawa doktorska pani mgr Patrycji Parnickiej została przygotowana na podstawie cyklu czterech publikacji naukowych, które są spójnie tematyczne. Publikacje te zostały opublikowane w renomowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu międzynarodowym, tj. Applied Catalysis B: Environmental, Journal of Colloid and Interface Science oraz Results in Physics. Wszystkie publikacje są współautorskie, liczba współautorów wynosi od 4 do 9. Doktorantka jest pierwszym autorem w wymienionych wyżej publikacjach i zgodnie z dołączonymi oświadczeniami miała decydujący wpływ na ich powstanie, była odpowiedzialna za napisanie manuskryptów, koncepcję metodyki badań, wykonanie przeważającej części badań laboratoryjnych, a także za interpretację wyników i napisanie wniosków. Oczywiście prace te powstały pod nadzorem merytorycznym promotora głównego i częściowo promotora pomocniczego. Udział współautorów w publikacjach związany był z wykonaniem części badań materiałowych, tj. proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), transmisyjna mikroskopia elektronowa oraz badania fotoluminescencji. Dodatkowo jeden ze współautorów publikacji wykonał modelowanie molekularne. Wszystkie potrzebne oświadczenia współautorów publikacji zostały dołączone do rozprawy doktorskiej.

Omawiane w rozprawie doktorskiej publikacje naukowe są bardzo obszerne pod względem ilości przedstawionych wyników, a także różnorodności wykonanych badań i analiz, część otrzymanych wyników została dołączona jako materiał uzupełniający.

Każda z tych publikacji została bardzo szczegółowo omówiona przez Doktorantkę w rozprawie doktorskiej. Przed omówieniem publikacji znajduje się spis treści, streszczenie,

spis skrótów i akronimów, wprowadzenie oraz cele pracy wraz ze wskazaniem zastosowanej metodyki badawczej.

Doktorantka podjęła się w pracy zadaniu otrzymania nowych struktur materiałów półprzewodnikowych na bazie TiO_2 , domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich lub szkieletami metaloorganicznymi, zawierającymi metale ziem rzadkich o konkretnych właściwościach fizykochemicznych i/lub luminescencyjnych.

W ramach przeprowadzonych badań otrzymała różne nanostruktury, tj. nanorurki tytanowe modyfikowane jonami metali ziem rzadkich, nanocząstki TiO_2 modyfikowane holmem oraz węglem, materiały hybrydowe zbudowane ze sfer TiO_2 i szkieletów metaloorganicznych, zawierających w swej strukturze metale ziem rzadkich oraz materiały hybrydowe oparte o nanokwiaty TiO_2 i struktury tytanowo-cerowo-organiczne z ligandem tereftalanowym z różnymi podstawnikami lub jego pochodnymi.

Celem przeprowadzonych modyfikacji TiO_2 było otrzymanie stabilnego materiału o zwiększonej absorpcji w zakresie promieniowania widzialnego, a także uzyskanie konwersji zaabsorbowanej energii promieniowania widzialnego w górę, tzn. emisji promieniowania UV. Efekt konwersji energii w górę mierzony był za pomocą badań fotoluminescencji.

Aktywność fotokatalityczna otrzymanych materiałów badana była w zakresie promieniowania widzialnego oraz UV-Vis w reakcjach degradacji fenolu i fotoredukcji chromu w roztworze wodnym, degradacji gazowego toluenu oraz w procesie wytwarzania wodoru.

Na podstawie przedstawionych i opublikowanych przez Panią mgr Patrycję Parnicką wyników badań naukowych można stwierdzić, że założony cel pracy doktorskiej został osiągnięty, a mianowicie otrzymano różne struktury półprzewodnikowe na bazie ditlenku tytanu i metali ziem rzadkich, które były aktywne w świetle widzialnym, omówiono szeroko ich właściwości fizykochemiczne i powiązano z mechanizmami zachodzących reakcji fotokatalitycznych. Dodatkowo Doktorantka otrzymała materiał o strukturze sferycznej TiO_2 modyfikowany strukturami metaloorganicznymi, tj. Nd/szkielet organiczny („ndc”-anion kwasu 2,6-naftalenodikarboksylowego), który wykazał zdolność konwersji energii w górę, co przełożyło się na jego zwiększoną aktywność fotokatalityczną w kierunku degradacji fenolu w warunkach naświetlania światłem w zakresie widzialnym. Doktorantka udowodniła na podstawie przeprowadzonych badań wydajności kwantowych reakcji w funkcji długości fali wzbudzającej, że spośród przebadanych materiałów $\text{Ln}(\text{ndc})\text{TiO}_2$, tylko szkielety metaloorganiczne zawierające jony Nd^{3+} wykazały właściwości konwersji energii w górę i dla tego materiału zaproponowała mechanizm fotoaktywacji z przeniesieniem ładunku. Jest to ciekawe osiągnięcie, biorąc pod uwagę fakt, że konwersja energii w górę z udziałem

lantanowców i szkieletów metaloorganicznych jest stosunkowo nowym zagadnieniem naukowym, które nie jest jeszcze dobrze rozpoznane. W przypadku innych otrzymanych materiałów TiO_2 modyfikowanych metalami ziem rzadkich Doktorantka bardzo dobrze powiązała ich aktywność fotokatalityczną ze zdolnością do absorpcji promieniowania widzialnego i przejściem ładunku z poziomu LUMO cząsteczki metaloorganicznej do pasma przewodnictwa TiO_2 . Ciekawym osiągnięciem Doktorantki było dowiedzenie, że nadmiarowe domieszkowanie węgla do TiO_2 modyfikowanego jonami metali ziem rzadkich przyczynia się do wygaszenia powstałych reaktywnych nośników ładunku i osłabienia jego aktywności fotokatalitycznej.

Kolejnym osiągnięciem Doktorantki było spreparowanie materiałów nanokompozytowych w oparciu o połączenie TiO_2 o strukturze nanokwiatów ze szkieletem metaloorganicznym (Ce)UiO-66 i (Ce)UiO-67, a także jego modyfikacja za pomocą różnych grup podstawników o charakterze elektrodonorowym lub elektroakceptorowym tj.: -Br, -NO₂, -NH₂ i wprowadzenie jonów Ti w miejsce Ce. Zmiany we właściwościach elektronowych otrzymanych nanostruktur Doktorantka określiła za pomocą teoretycznych symulacji z zastosowaniem teorii funkcjonału gęstości, a także badań eksperymentalnych, które były zgodne z obliczeniami teoretycznymi. W wyniku przeprowadzonych modyfikacji, tj. wprowadzenia jonów Ce^{4+} oraz Ti^{4+} w strukturę metaloorganiczną UiO-66 otrzymano pożądany efekt zmniejszenia wartości energii pasma wzbronionego. Spreparowany materiał (Ti/Ce)UiO-66 funkcjonalizowany grupami NH₂ i osadzony na nanokwiatach TiO_2 wykazał największą aktywność fotokatalityczną w kierunku wytwarzania wodoru w zakresie UV-Vis, fotoredukcji chromu(VI), a także wraz z próbką (Ti/Ce)UiO-66-Br₂@ TiO_2 dużą aktywność rozkładu fenolu w zakresie światła widzialnego. Doktorantka napisała, że ten pierwszy wymieniony materiał charakteryzował się największą ilością zredukowanego ceru (Cr^{3+}), a także zredukowanego tytanu (Ti^{3+}) – str.69, jednakże zgodnie z przedstawionymi wynikami w Tabeli 2, w artykule A4, największą ilość Ti^{3+} posiadała druga z wymienionych powyżej próbek, a ta pierwsza wykazała najmniejszą ilość Ti^{3+} . W związku z tym jest tu pewna nieścisłość w omówieniu wyników.

Interesującym osiągnięciem w preparatyce nanokompozytów (Ti/Ce)UiO-66@ TiO_2 było otrzymanie ich podwyższonej stabilności termicznej w porównaniu do (Ce)UiO-66 poprzez dodatek TiO_2 , a także efekt zastąpienia jonów Ce przez Ti.

Przedstawiony materiał naukowy w niniejszej rozprawie doktorskiej jest bardzo obszerny, Doktorantka wykonała bardzo dużą ilość syntez i analiz chemicznych, przy tym na pochwałę zasługuje też różnorodność strukturalna otrzymanych materiałów, które były przebadane pod kątem właściwości fizykochemicznych i aktywności fotokatalitycznej.

Praca napisana jest merytorycznie poprawnie, aczkolwiek podczas jej redagowania Doktorantka nie uniknęła błędów gramatycznych i językowych. Zdarzyły się też błędy, związane ze stosowaną terminologią w analizie chemicznej, np. na str. 53 Doktorantka omawia widma FTIR, a w opisie można znaleźć stwierdzenie: „na przedstawionych rentgenogramach”. Z pewnością użycie takiego sformułowania nie było celowe i raczej wynikało z roztargnienia Doktorantki. Niemniej jednak, przydałoby się jeszcze raz przeczytać tę pracę dokładnie, aby poprawić wszystkie błędy.

Ogólnie praca jest bardzo interesująca pod względem preparatyki nowych materiałów fotokatalitycznych, aktywnych w świetle widzialnym i wnosi elementy nowości naukowych w dziedzinie nauk chemicznych. Za szczególne osiągnięcia w pracy uważam:

- 1) preparatykę nanomateriału kompozytowego na bazie sfer TiO_2 i szkieletów metaloorganicznych, zawierających neodym, o dużej aktywności fotokatalitycznej, który wykazał konwersję energii promieniowania widzialnego w górę;
- 2) preparatykę nanomateriałów o strukturze nanokwiatów TiO_2 z naniesionymi warstwami szkieletów metaloorganicznych opartych na modyfikacji UiO-66, dzięki której otrzymano materiał $(\text{Ti/Ce})\text{UiO-66-NH}_2@ \text{TiO}_2$ o dużej aktywności fotokatalitycznej w kierunku generowania wodoru z wody oraz redukcji chromu(VI) w wodzie i fotodegradacji fenolu podczas aktywacji w świetle widzialnym;
- 3) preparatykę nanorurek tytanowych modyfikowanych jonami metali ziem rzadkich w oparciu o metodę elektrochemiczną z zastosowaniem stopów tytanowych, zawierających metale ziem rzadkich.

W pracy przebadano dużą grupę pierwiastków, należących do grupy lantanowców, pod kątem ich zastosowania jako domieszki do TiO_2 w celu uzyskania materiałów aktywnych w świetle widzialnym. Jest to duży wkład w tę tematykę badawczą, szczególnie w kierunku wykorzystania konwersji energii światła widzialnego w górę.

Trochę mniejszą uwagę Doktorantka skupiła na porównaniu właściwości fotokatalitycznych otrzymanych materiałów z innymi, które można znaleźć w literaturze o tej tematyce.

Czytając tę pracę nasuwają się pewne pytania:

- 1) Czy modyfikacja TiO_2 metalami ziem rzadkich jest bardziej korzystna od innych modyfikacji TiO_2 w kierunku uzyskania zwiększonej aktywności fotokatalitycznej TiO_2 w świetle widzialnym?
- 2) Czy i w jaki sposób nanostruktura TiO_2 (nanorurki, nanodruty, nanokwiaty lub nanosfery) determinuje jego właściwości fotokatalityczne?

3) Dlaczego Doktorantka zastosowała w preparatyce nanokwiaty TiO_2 o strukturze rutylu? Prawdopodobnie zastosowanie struktur nanokwiatów o mieszanych fazach anatazu i rutylu mogłoby dać jeszcze lepsze właściwości fotokatalityczne utworzonych nanokompozytów.

4) Czym Doktorantka kierowała się, wybierając do budowy nanokompozytów szkielet metaloorganiczny UiO-66 bądź UiO-67?

Dorobek naukowy

Dorobek naukowy Doktorantki jest imponujący i zasługuje na wyróżnienie. Pani mgr Patrycja Parnicka jest współautorem 10 publikacji naukowych, które ukazały się w renomowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu globalnym, większość z nich należy do grupy czasopism najwyżej punktowanych przez MNiSW, z liczbą punktów 100-200. Doktorantka w tych publikacjach 7 razy występuje jako pierwszy autor, co świadczy o tym, że miała dominujący udział w powstaniu tych publikacji. Ponadto Pani mgr Patrycja Parnicka opublikowała 4 inne artykuły w materiałach pokonferencyjnych, które również znajdują się w grupie czasopism punktowanych przez MNiSW. Sumaryczny IF wszystkich publikacji z udziałem Doktorantki wynosi 81,24, a liczba punktów MNiSW to 1245.

Inne osiągnięcia Doktorantki to udział w 48 abstraktach konferencyjnych oraz praca badawcza w 7 projektach naukowych, w tym 4 z nich były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (w jednym z nich – Preludium 14, Doktorantka jest kierownikiem projektu), jeden z projektów finansowany był ze środków Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, a pozostałe były realizowane ze środków MNiSW, przeznaczonych dla „Badań Młodych Naukowców”.

Pani Patrycja Parnicka jest też beneficjentem dwóch stypendiów dla najlepszych doktorantów Wydziału Chemii UG oraz może pochwalić się uzyskaniem nagrody za wystąpienie ustne podczas V Interdyscyplinarnej Akademickiej Konferencji Ochrony Środowiska.

Dodatkowo Pani Patrycja Parnicka udziela się w promowaniu Wydziału poprzez prowadzenie warsztatów, organizację i udział w „Dniach Otwartych” oraz przygotowanie filmu promującego Zespół Fotokatalizy Katedry Technologii Środowiska.

Podsumowanie

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Patrycji Parnickiej, napisana w oparciu o cykl czterech publikacji autorskich jest oryginalnym

działem na temat syntezy, charakterystyki i opisu właściwości fotokatalitycznych nowych struktur TiO_2 , modyfikowanych metalami ziem rzadkich oraz szkieletami metaloorganicznymi.

Doktorantka wykazała bardzo dobrą znajomość zagadnień, związanych z budową, preparatyką i charakterystyką nanomateriałów, a także bardzo dobrze poradziła sobie z opracowaniem metod preparatyki bardzo różnorodnych struktur TiO_2 modyfikowanych metalami ziem rzadkich i jego kompozytów ze szkieletami metaloorganicznymi. W ramach wykonanej pracy Doktorskiej przedstawiono istotne wyniki badań na temat preparatyki nowych materiałów fotokatalitycznych, aktywnych w świetle widzialnym do różnych zastosowań.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr. Patrycji Parnickiej spełnia warunki Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, w związku z tym przedkładam wniosek o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wszystkie osiągnięcia Doktorantki, które uważam za ponadprzeciętne oraz wkład naukowy w dziedzinę nanochemii, wnioskuję o wyróżnienie pracy.

Beata Fryba