



Zachodniopomorski
Uniwersytet
Technologiczny

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin,
Tel. (91) 449 4730
Prof. dr hab. inż. Beata Tryba
e-mail: beata.tryba@zut.edu.pl

Szczecin, 28.01.2026

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Marty Kowalkińskiej pt.:

”Fotokatalizatory na bazie tlenku tytanu(IV) i związków o strukturze szelitu do degradacji mikrozanieczyszczeń”.

Temat rozprawy doktorskiej dotyczy badań nad otrzymaniem nowych materiałów fotokatalitycznych do degradacji określonych związków organicznych w wodzie, które stanowią problem ze względu na ich szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka. Są to związki o nowo rozpoznanym znaczeniu, które w języku angielskim określa się jako „CECs” - contaminants of emerging concern. Wśród tych związków znajdują się między innymi: pestycydy, leki, związki fenolowe, środki zmniejszające palność, mikroplastiki oraz związki działające na układ hormonalny. Chociaż substancje te często występują w małych stężeniach, ich szkodliwe i toksyczne skutki są znaczące. Dopuszczalne stężenia niektórych związków w wodzie pitnej, tj. np. fenole, pestycydy czy bisfenol A są regulowane poprzez akty prawne Unii Europejskiej, natomiast inne, tj. leki czy mikroplastiki są obecnie monitorowane, a ich dopuszczalne stężenia w wodzie pitnej mogą podlegać nowym regulacjom w niedalekiej przyszłości. Dlatego też prowadzenie badań nad zastosowaniem zaawansowanych procesów utleniania w celu eliminacji tych związków wydaje się być niezbędne w odpowiedzi na nowe wymagania dotyczące jakości wody.

Doktorantka w swojej rozprawie skupiła się na eliminacji „CECs” za pomocą wybranych metod zaawansowanego utleniania, tj.: heterogeniczna fotokataliza oraz fotokataliza wspomagana utlenianiem przez peroksymonosiarczany (PMS) powstałe po dodaniu do wody aktywnego związku nadsiarczanu potasu. Do badań zostały wyselekcjonowane trzy grupy związków, tj.: związki fenolowe, aktywne farmaceutycznie związki chemiczne oraz pestycydy. W kontekście zastosowanych materiałów fotokatalitycznych Marta Kowalkińska postanowiła użyć półprzewodników szerokopasmowych o przeważających właściwościach utleniających

oraz innych, wykazujących absorpcję w zakresie światła widzialnego, mając na uwadze ich różnorodne właściwości. Zastosowała dwie grupy fotokatalizatorów:

- (1) związki o strukturze szelitu: wolframiany i molibdeniany metali ziem alkalicznych, monokliniczny wanadian bizmutu;
- (2) materiały otrzymane na bazie TiO_2 : F- TiO_2

Prace badawcze były ukierunkowane na osiągnięcie dużej aktywności materiałów fotokatalitycznych poprzez modulację ich morfologii, eksponowanie płaszczyzn krystalograficznych, tworzenie heterozłączy oraz ich modyfikacje. Szczegółowe cele badań zostały sformułowane w 7 hipotezach badawczych, które następnie były weryfikowane podczas wykonywania prac eksperymentalnych. Pani Marta Kowalkińska do swojej rozprawy włączyła 5 artykułów naukowych i jeden rozdział w książce, które zostały następnie przedyskutowane podczas omawiania otrzymanych wyników badań.

Układ pracy doktorskiej jest klasyczny i zawiera wszystkie wymagane elementy tj. streszczenie, spis osiągnięć naukowych, objaśnienie użytych symboli i skrótów, wstęp, cel pracy i hipotezy badawcze, a także opis metodologii badań, omówienie wyników badań, sformułowane wnioski, spis bibliograficzny oraz oświadczenia współautorów o ich udziałach w publikacjach.

We wstępie Doktorantka krótko opisała stan badań naukowych związanych ze znaczeniem „CECs” w wodzie, omówiła wybrane zaawansowane procesy utleniania stosowane do ich usuwania oraz strategię zwiększania aktywności fotokatalitycznej i aktywacji PMS.

W sekcji dotyczącej metodologii badań Pani Marta Kowalkińska przedstawiła metody otrzymywania materiałów fotokatalitycznych oraz zastosowane techniki badań materiałowych. Warto podkreślić, że użyła dość szerokiego spektrum metod analitycznych. Morfologię próbek badano technikami mikroskopowymi: SEM i TEM, właściwości fizykochemiczne za pomocą pomiarów XRD, BET, FTIR, XPS, SEM/EDX i SAED, XAS, TGA oraz potencjału zeta, natomiast właściwości optyczne i elektroniczne za pomocą UV-Vis/DR, spektroskopii foto i termoluminescencyjnej, pomiarów fotoprądu, czasu życia nośników ładunku po wzbudzeniu i miejsca ich pułapkowania w materiałach fotokatalitycznych. Detekcję rodników powstałych w wyniku napromieniowania UV przeprowadzono techniką ESR (Rezonans Spinowy Elektronów). Ponadto, w oparciu o metodę DFT (Teoria Funkcjonału Gęstości) dla wybranych materiałów wykonano symulacje komputerowe ich struktury elektronowej i energetycznej.

W celu przeprowadzenia szczegółowych badań dotyczących fotokatalitycznej konwersji związków organicznych w wodzie zastosowano wysokiej jakości sprzęt analityczny, tj. wysokosprawny chromatograf ciekłowy (HPLC) sprzężony z detektorem PDA oraz sprzężony

ze spektrometrem mas, analizator TOC, mierzący całkowitą zawartość węgla organicznego w wodzie, chromatograf jonowy oraz spektrometr emisyjny z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES). Doktorantka rozszerzyła również swoje badania o testy toksyczności roztworów po procesach fotokatalitycznych. W tym celu zastosowała test biologiczny Microtox®, oparty na pomiarze spadku luminescencji bakterii *Vibrio fischeri*.

Pierwsza praca badawcza omawiana w tej dysertacji dotyczy badań nad fotokatalitycznym rozkładem fenolu w obecności związków metali ziem alkalicznych o strukturach typu szelitu. Jakkolwiek fotokatalityczne aktywności tych materiałów były niższe niż aktywności innych fotokatalizatorów szerokopasmowych, tj. np. TiO_2 , to doktorantka wykazała, że mogą one być aktywne pod wpływem światła UV pomimo posiadania niewielkiej powierzchni właściwej.

Istotnym osiągnięciem tych badań było określenie czasu życia nośników ładunku wytworzonych po wzbudzeniu półprzewodników i określeniu głębokości pułapek elektronowych w tych materiałach. Doktorantka wykazała, że wolframiany (BaWO_4 i SrWO_4) były bardziej fotoaktywne niż molibdeniany ze względu na większe średnie czasy życia nośników ładunku zmierzone po ich wzbudzeniu promieniowaniem UV oraz obecność płytkich pułapek elektronowych, które ułatwiają transfer ładunku. Kolejnym istotnym osiągnięciem było wykazanie, że zarówno rodniki $\cdot\text{OH}$ jak i $\text{O}_2^{\cdot-}$ uczestniczyły w rozkładzie fenolu. Doktorantka wskazała też na mechanizm rozkładu fenolu i stwierdziła, że obecność rodników $\text{O}_2^{\cdot-}$ jest bardziej znacząca, ponieważ biorą one udział w rozpadzie pierścienia benzyłowego. Dlatego też, jeśli powstaje stosunkowo mała ilość $\text{O}_2^{\cdot-}$, to nie zachodzi mineralizacja fenolu, jak to miało miejsce w przypadku materiału BaWO_4 . Zdolność BaWO_4 do większego generowania rodników $\cdot\text{OH}$ niż $\text{O}_2^{\cdot-}$ wyjaśniono jego morfologią i obniżeniem potencjału pasma walencyjnego. W tym kontekście rodzi się pytanie, czy uwzględniono również, że tworzenie $\text{O}_2^{\cdot-}$ będzie silniej zależało od powierzchni właściwej materiału i adsorpcji tlenu molekularnego niż w przypadku tworzenia się rodników $\cdot\text{OH}$? Proszę zwrócić uwagę na to, że BaWO_4 ma znacznie mniejszą powierzchnię właściwą i większe rozmiary cząstek niż SrWO_4 .

Doktorantka bezpośrednio nie udowodniła powstawania rodników $\text{O}_2^{\cdot-}$ na badanych materiałach, ale założyła, że te rodniki powstają pomimo braku charakterystycznych linii w widmach ESR przypisywanych tworzeniu $\text{O}_2^{\cdot-}$ pod wpływem promieniowania UV. Swoje wnioski oparła na spostrzeżeniu, że ilość rodników $\cdot\text{OH}$ wytworzonych na powierzchni badanych materiałów w warunkach hipoksycznych znacznie się zmniejszyła. Podczas analizy tych wyników pojawia się pytanie: jak można wyjaśnić powstawanie $\text{O}_2^{\cdot-}$ na powierzchni wolframianów (BaWO_4 i SrWO_4), skoro nie wynika to z położenia krawędzi pasma walencyjnego i przewodnictwa w tych materiałach?

W drugim artykule naukowym Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczące fotokatalitycznego rozkładu naproksenu z zastosowaniem F-TiO₂ o różnych eksponowanych płaszczyznach krystalograficznych, który został otrzymany na drodze syntezy hydrotermalnej z prekursora TiOF₂. Udowodniła, że F-TiO₂ o strukturze oktaedru z eksponowanymi płaszczyznami (101) wykazał największą aktywność fotokatalityczną i skutecznie degradował naproksen, a także wykazał duży stopień mineralizacji tego związku pod wpływem napromieniowania symulowanym światłem słonecznym. Ponadto woda po procesie fotokatalitycznym nie wykazywała żadnej toksyczności. Interesujące było to, że F-TiO₂ z ekspozycją płaszczyzn (001) wykazał inny mechanizm degradacji naproksenu i ostatecznie słabą aktywność fotokatalityczną. Pani Marta Kowalkińska z powodzeniem potwierdziła zgodność danych eksperymentalnych z obliczeniami DFT, które sugerowały obecność dodatkowych stanów energetycznych po wprowadzeniu atomów fluoru na powierzchnię F-TiO₂ (101), a także jego mniejszą energię pasma wzbronionego w porównaniu z F-TiO₂ (001). Wszystkie te cechy warunkowały dużą aktywność fotokatalityczną F-TiO₂ z eksponowanymi płaszczyznami (101) pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu UV i widzialnego. Badania te są bardzo interesujące, jednakże niepokojem może być powstawanie kwasu fluorowodorowego (HF) podczas syntezy F-TiO₂ z dodatkiem fluorku amonu lub fluorku sodu, czy Doktorantka badała roztwór po syntezie pod kątem obecności HF? Kolejne pytanie, które nasuwa się pod kątem ekologii i środowiska jest takie, czy materiały F-TiO₂ z eksponowanymi płaszczyznami (001) i (100), które posiadały na powierzchni związki fluoru, były stabilne w wodzie podczas fotokatalitycznego rozkładu naproksenu?

W kolejnym artykule Pani Marta Kowalkińska skupiła się na otrzymaniu materiałów F-TiO₂ z prekursora TiOF₂ o różnej morfologii powierzchni, a dokładnie badała wpływ morfologii TiOF₂ na parametry produktu końcowego (F-TiO₂). Otrzymane materiały zostały wykorzystane do degradacji fenolu pod wpływem napromieniowania symulowanym światłem słonecznym przy użyciu lampy ksenonowej o mocy 300 W. Największą aktywność uzyskano dla materiału F-TiO₂, który posiadał największy rozmiar krystalitów anatazu (28 nm) w porównaniu z innymi materiałami i został otrzymany z prekursora TiF₄ bez dodatku HF.

Czy Doktorantka brała pod uwagę także inne czynniki (oprócz morfologii TiOF₂), które mogłyby wpłynąć na powstawanie krystalitów anatazu, jak np. amorficzność TiOF₂?

Kolejnym osiągnięciem Pani Marty Kowalkińskiej było otrzymanie kompozytów (fotokatalizatorów opartych na heterozłączach) składających się z TiO₂ o strukturze anatazu z eksponowanymi płaszczyznami (001) oraz dodatku różnej ilości TiOF₂. W wyniku regulacji ilości TiOF₂ w kompozycie TiO₂/TiOF₂ otrzymano bardzo aktywne fotokatalizatory,

posiadające duże wydajności tworzenia rodników $\cdot\text{OH}$. Uzyskana optymalna zawartość TiOF_2 w fotokatalizatorze o charakterze heterozłącza wynosiła od 1,6 do 6%. Widma czasowo-rozdzielczej fluorescencji wykazały, że czasy życia nośników ładunku były wydłużone w obecności TiOF_2 . Obliczenia DFT i widma XPS pasma walencyjnego wykazały korzystne położenie pasm wzbronionych między fazami półprzewodnikowymi TiO_2 (001) i TiOF_2 (100), co ułatwiało efektywną migrację i separację fotogenerowanych par elektron-dziura. Dla grubszej warstwy TiOF_2 powstałej na powierzchni TiO_2 zaobserwowano utrudnioną migrację elektronów z powodu dużej bariery potencjału w TiOF_2 . Pani Marta Kowalkińska zaproponowała mechanizm heterozłącza w kompozycie $\text{TiO}_2/\text{TiOF}_2$. Równocześnie wykazała, że zarówno wydajność fotokatalitycznego rozkładu, jak i mineralizacji „CECs” mogą zostać zwiększone poprzez inteligentną syntezę i zastosowanie fotokatalizatora heterozłączowego $\text{TiO}_2/\text{TiOF}_2$. W dalszym etapie badań Doktorantka zastosowała procesy fotokatalityczne z udziałem BiVO_4 oraz z udziałem tego materiału i dodatku PMS. BiVO_4 został dodatkowo zmodyfikowany subnanometrycznymi cząstkami CuO_x . Jednym z godnych uwagi osiągnięć w tej dziedzinie była synteza prekursora NH_4VO_3 użytego do preparatyki BiVO_4 , który wykazywał lepsze właściwości niż komercyjny produkt (mniejszy rozmiar cząstek, zwiększone pochłanianie światła i lepsza dyspersja w wodzie). Osadzenie cząstek CuO_x na BiVO_4 poprawiło separację nośników ładunku w BiVO_4 i przyspieszyło degradację leków, tj. naproksenu i ofloksacyny pod wpływem światła widzialnego, a dodanie niewielkiej ilości PMS do roztworu reakcyjnego dodatkowo zwiększyło rozkład tych związków. Jednym z problemów w zastosowanym procesie była toksyczność wody, która wzrosła po użyciu BiVO_4 z dodatkiem PMS, a przy większej ilości dodanego PMS zaobserwowano wymywanie bizmutu z powierzchni BiVO_4 . Chociaż osadzenie nanoklastrów CuO_x na powierzchni BiVO_4 zmniejszyło toksyczność wody po rozkładzie naproksenu, problem nadal istniał w przypadku ofloksacyny. Badania związane z aktywnością fotokatalityczną BiVO_4 zostały rozszerzone w celu sprawdzenia wpływu zarówno ekspozycji płaszczyzn w BiVO_4 , jak i jego morfologii na degradację naproksenu i aktywację PMS. Badania przeprowadzone przez Doktorantkę Martę Kowalkińską wykazały silny wpływ dodatku PMS do układu reakcyjnego na powstawanie rodników $\cdot\text{OH}$ oraz zwiększoną degradację naproksenu. Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano i przedyskutowano mechanizm aktywacji PMS.

Podsumowując pracę jako całość mogę stwierdzić, że wnosi ona wiele nowości do tematyki, związanej z heterogeniczną fotokatalizą i syntezą materiałów. Za najważniejsze osiągnięcia Pani Marty Kowalkińskiej uważam:

- opracowanie nowych procedur syntezy prekursorów TiOF_2 oraz NH_4VO_3 stosowanych odpowiednio do otrzymania F-TiO_2 i BiVO_4 ,
- opracowanie preparatyki fotokatalizatora kompozytowego $\text{TiO}_2/\text{TiOF}_2$ opartego na heterozłączu o kontrolowanej zawartości TiOF_2 , która wpływa na separację nośników ładunku;
- wyjaśnienie mechanizmu działania heterozłącza $\text{TiO}_2/\text{TiOF}_2$
- wyjaśnienie mechanizmu aktywacji PMS w obecności BiVO_4 i światła
- szczegółowe wyjaśnienie mechanizmów degradacji modelowych związków organicznych, tj. fenole, leki i pestycydy
- umiejętność doboru i zastosowania różnych złożonych technik analitycznych dla lepszego zrozumienia procesów zachodzących na powierzchni fotokatalizatora po jego wzbudzeniu

Przedłożona do recenzji praca doktorska jest bardzo obszerna pod kątem ilości oraz różnorodności wykonanych badań naukowych. Doktorantka wykazała się dużą dojrzałością naukową podczas omawiania i dyskusji wyników. Osiągnięcia naukowe Marty Kowalkińskiej są bardzo imponujące, jest współautorką 11 artykułów naukowych oraz jednego rozdziału w książce napisanej w języku angielskim. Większość artykułów została opublikowana w bardzo prestiżowych czasopismach o wysokim wskaźniku IF, tj.: Applied Surface Science, Chemical Engineering Journal, Separation and Purification Technology, The Journal of Physical Chemistry C i inne. Doktorantka brała udział w 5 projektach badawczych i odbyła dwa staże zagraniczne: w Hiszpanii (IMDEA Energy Institute, Madryt) i we Francji (Uniwersytet w Strasburgu). Aktywnie uczestniczyła w konferencjach międzynarodowych i krajowych, a podczas konferencji SPEA 12 otrzymała nagrodę w kategorii „Best Poster Award”.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska napisana przez Panią Martę Kowalkińską spełnia warunki Art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, Dz. U. z 2021 r., w związku z tym przedkładam wniosek o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uważam, że ta praca doktorska powinna zostać wyróżniona, biorąc pod uwagę osiągnięcia naukowe Pani Marty Kowalkińskiej i Jej wkład w poszerzenie wiedzy na temat wykorzystania procesów zaawansowanego utleniania do usuwania związków organicznych z wody o nowo rozpoznanym znaczeniu (CECs), a także opracowanie nowych metod syntezy prekursorów do otrzymywania F-TiO_2 oraz BiVO_4 . Mając to na uwadze, składałam wniosek do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Politechniki Gdańskiej o rozważenie możliwości wyróżnienia tej pracy.

Beata Tryba