



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Łódź, 26.01.2026

Prof. dr hab. inż. Marta Gmurek
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemii
Politechnika Łódzka
Ul. Żeromskiego 116
90-924 Łódź,

Recenzja

Rozprawy doktorskiej Pani mgr. inż. Marty Kowalkińskiej
pt.: *"Photocatalysts based on titanium(IV) oxide and scheelite-type compounds
for the degradation of contaminants of emerging concern"*
*„Fotokatalizatory na bazie tlenku tytanu(IV) i związków o strukturze szelitu do
degradacji mikrozanieczyszczeń”*

Podstawą wykonania recenzji pracy doktorskiej Pani mgr. inż. Marty Kowalkińskiej było pismo Pana dr hab. inż. Marka Tobiszewskiego prof. uczelni z dnia 24 listopada 2025 r. informujące o powołaniu mnie na recenzenta ww. pracy, zgodnie z uchwałą Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej z dnia 18 listopada 2025 r. Przedstawiona do oceny praca doktorska pt.: *"Fotokatalizatory na bazie tlenku tytanu(IV) i związków o strukturze szelitu do degradacji mikrozanieczyszczeń"* należy do dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne wg. rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 11 października 2022 r. w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz artystycznych (Dz. U. z 2022 r. poz. 2202).

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Kowalkińskiej stanowi podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne. Praca została wykonana pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. inż. Anny Zielińskiej-Jurek i stanowi oryginalne rozwiązanie problematyki badawczej dotyczącej projektowania nowoczesnych materiałów fotokatalitycznych przeznaczonych do oczyszczania wód z trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Podjęta przez Doktorantkę tematyka badawcza jest niezwykle aktualna i wpisuje się w realizację globalnych wyzwań zdefiniowanych przez Cele Zrównoważonego Rozwoju Organizacji Narodów Zjednoczonych, w szczególności Celu 6: „Czysta woda i warunki sanitarne”. Dostęp do bezpiecznej wody pitnej jest podstawową potrzebą ludzką, jednak postępująca urbanizacja i uprzemysłowienie prowadzą do stałego zmniejszania dostępnych zasobów poprzez emisję szkodliwych substancji do zbiorników wodnych. Głównym problemem badawczym, na który odpowiada praca, jest obecność tzw. zanieczyszczeń o rosnącym znaczeniu (CECs), takich jak farmaceutyki (np. naproksen,

ofloksacyna), pestycydy oraz związki fenolowe. Substancje te charakteryzują się wysoką trwałością i zdolnością do bioakumulacji, przez co konwencjonalne oczyszczalnie ścieków często nie zapewniają ich całkowitego usunięcia. W związku z tym, opracowanie wydajnych i bezpiecznych środowiskowo technologii opartych na zaawansowanych procesach utleniania (AOPs), a w szczególności na fotokatalizie heterogenicznej, posiada istotne znaczenie poznawcze i utylitarne.

W przedstawionej dysertacji Doktorantka postawiła ambitne hipotezy dotyczące wpływu inżynierii prekursorów (tlenofluorku tytanu oraz metawanadanu amonu) oraz ekspozycji konkretnych płaszczyzn krystalicznych na aktywność fotokatalityczną i mechanizmy generowania reaktywnych form tlenu. Praca wyróżnia się holistycznym podejściem, łączącym syntezę i charakterystykę materiałową z rygorystyczną oceną toksykologiczną roztworów po procesach oczyszczania, co bezpośrednio adresuje problem tworzenia toksycznych produktów pośrednich w trakcie degradacji zanieczyszczeń.

Całość opracowania liczącego 235 stron stanowi kompleksowy przewodnik po projektowaniu wydajnych i bezpiecznych dla środowiska fotokatalizatorów nowej generacji. Struktura rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Kowalkińskiej jest przejrzysta, logiczna i w pełni odpowiada standardom stawianym dysertacjom przygotowywanym w formie spójnego tematycznie zbioru publikacji naukowych. Rozprawa została przygotowana w języku angielskim, co jest w pełni uzasadnione międzynarodowym charakterem prowadzonych badań oraz wysokim poziomem publikacji wchodzących w jej skład.

Praca ma klasyczny, a zarazem nowoczesny układ, obejmujący:

- Część wstępną: streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz dorobku naukowego (obejmujący cykl 6 publikacji i 1 rozdział w książce o łącznym IF 52.31), wykaz symboli i skrótów oraz podziękowania.
- Część merytoryczną: wprowadzenie teoretyczne, cele i hipotezy, metodologię oraz wyniki badań podzielone na sześć rozdziałów.
- Część końcową: wnioski generalne, bibliografię oraz oświadczenia współautorów o ich wkładzie w poszczególne prace.

Wstęp teoretyczny rozprawy Marty Kowalkińskiej stanowi kompleksowe opracowanie literatury, które logicznie uzasadnia podjęcie tematyki badawczej. Autorka podzieliła tę część na trzy główne filary tematyczne, prowadząc narrację od ogólnego problemu ekologicznego po zaawansowane strategie inżynierii materiałowej. W pierwszej sekcji Doktorantka koncentruje się na zanieczyszczeniach o rosnącym znaczeniu (CECs), definiując je jako substancje niepodlegające jeszcze standardowym regulacjom, które są wykrywane w wodach naturalnych i mogą wywierać szkodliwy wpływ na organizmy wodne nawet w niskich stężeniach. Szczegółowo opisano trzy grupy związków: farmaceutyki (PhACs), których obecność wynika z nadkonsumpcji i procesów produkcyjnych, pestycydy stwarzające ryzyko bioakumulacji oraz związki fenolowe o właściwościach toksycznych i mutagennych. Kolejna część wstępu poświęcona jest zastosowaniu Zaawansowanych Procesów Utleniania (AOPs) do usuwania tych zanieczyszczeń. Autorka wyjaśnia podstawy generowania reaktywnych form tlenu (ROS), takich jak rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$) i siarczanowe ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), podkreślając, że

procesy heterogeniczne są bardziej stabilne i odpowiednie do długotrwałego użytkowania niż systemy homogeniczne. Szczegółowo scharakteryzowano mechanizmy fotokatalizy heterogenicznej (na przykładzie TiO_2 i BiVO_4) oraz aktywacji nadtlomonosiarczanu (PMS), wskazując na unikalną asymetryczną strukturę PMS, która ułatwia jego aktywację przez katalizatory tlenkowe.

Ostatni blok teoretyczny skupia się na strategiach poprawy aktywności fotokatalitycznej, co stanowi bezpośrednie tło dla innowacji wprowadzonych w rozprawie. Autorka omawia rolę kontroli morfologii i inżynierii płaszczyzn krystalicznych, wykazując, że redukcja rozmiaru cząstek do skali nanometrycznej nie tylko zwiększa powierzchnię właściwą, ale także skraca drogę dyfuzji nośników ładunku. Kluczowym elementem jest wprowadzenie koncepcji inżynierii prekursorów, która pozwala na precyzyjne modelowanie wzrostu kryształów i rozmieszczenia miejsc aktywnych w końcowym fotokatalizatorze. Wstęp zamykają rozważania na temat modyfikacji powierzchniowej (np. sub-nanoklastrami metali) oraz tworzenia heterozłączy (ze szczególnym uwzględnieniem układu Z-scheme), które są kluczowe dla efektywnej separacji ładunków i zachowania wysokiej zdolności redoks systemu. Całość opracowania jest poparta bogatym materiałem graficznym, obejmującym modele komórek elementarnych TiO_2 i BiVO_4 oraz schematyczne ujęcia różnych typów heterozłączy, co czyni tę część dysertacji merytorycznym przewodnikiem po współczesnej fotokatalizie.

W rozdziale zatytułowanym Cele i hipotezy badawcze, głównym założeniem pracy było wykorzystanie zaawansowanych procesów utleniania, w tym fotokatalizy heterogenicznej oraz fotokatalizy wspomagananej nadtlomonosiarczanem (PMS), do degradacji mikrozanieczyszczeń, takich jak pestycydy, farmaceutyki i związki fenolowe. Autorka postawiła sobie za cel nie tylko samą syntezę materiałów, ale przede wszystkim wyjaśnienie relacji między strukturą materiału (składem fazowym, ekspozycją płaszczyzn krystalicznych i morfologią) a aktywnością fotokatalityczną, stopniem mineralizacji i toksycznością roztworów

W pracy sformułowano siedem kluczowych i ambitnych hipotez badawczych.

Metodyka pracy opierała się na interdyscyplinarnym podejściu, łączącym syntezę chemiczną, zaawansowaną charakterystykę fizykochemiczną oraz testy aktywnościowe i toksykologiczne. Większość materiałów została przygotowana metodą solwotermalną i hydrotermalną, gdzie precyzyjnie kontrolowano czas, temperaturę i rodzaj użytych prekursorów (np. TiF_4 , TTIP, TBT czy własnej produkcji NH_4VO_3).

Kluczowe aspekty warsztatu badawczego obejmowały:

1. Zaawansowaną charakterystykę strukturalną i powierzchniową: Wykorzystano dyfrakcję rentgenowską (XRD), techniki mikroskopowe (SEM, TEM, HRTEM), a także spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) oraz pomiary synchrotronowe XANES w centrum SOLARIS do określenia stanów utlenienia miedzi.
2. Badania dynamiki nośników ładunku: Zastosowano unikalne techniki, takie jak czasowo-rozdzielcze mikrofalowe fotoprzewodnictwo (TRMC), fotoluminescencję (PL) oraz pomiary czasu życia fluorescencji, co pozwoliło na weryfikację mechanizmów separacji ładunków w heterozłączach.

3. Testy aktywności i ROS: Procesy degradacji CECs (np. naproksenu, ofloksacyny, carbamazepiny) prowadzono w kwarcowych fotoreaktorach przy użyciu lamp ksenonowych o mocy 300 W. Generowanie reaktywnych form tlenu (ROS) monitorowano za pomocą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (ESR/EPR) z użyciem pułapek spinowych (DMPO, PBN) oraz metody sondy fluorescencyjnej z kumaryną.

4. Ocenę toksykologiczną i modelowanie: Bezpieczeństwo ekologiczne procesów oceniano za pomocą testów Microtox (bakterie *Vibrio fischeri*), a wyniki uzupełniano modelowaniem QSAR oraz obliczeniami teoretycznymi w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT) przy użyciu pakietu Quantum Espresso.

Tak skonstruowana metodyka pozwoliła Autorce na kompleksowe zbadanie mechanizmów zachodzących na granicy faz katalizator-roztwór oraz pełną weryfikację postawionych hipotez

Struktura części wynikowej została oparta na sześciu rozdziałach, z których każdy stanowi odrębną, lecz powiązaną merytorycznie całość, odpowiadającą konkretnym publikacjom [P1–P6]. W rozdziale I Autorka skupia się na fotokatalitycznej aktywności związków typu szelitu -wolframianów i molibdenianów metali ziem alkalicznych w degradacji fenolu. W rozdziałach II i II, Doktorantka przedstawia badania nad inżynierią F-TiO₂, analizując wpływ morfologii prekursora TiOF₂ na właściwości tlenku tytanu oraz badając zależność szlaków degradacji naproksenu od eksponowanych płaszczyzn krystalicznych ($\{0\ 0\ 1\}$ vs $\{1\ 0\ 1\}$). Rodział IV, poświęcony jest badaniom nad wyjaśnieniem roli TiOF₂ w heterozłaczach TiO₂/TiOF₂. Dodatkowo Doktorantka omawia dynamikę nośników ładunku w układach binarnych, wykorzystując zaawansowane pomiary TRMC do wyjaśnienia mechanizmów separacji ładunku. Ostatnie dwa rozdziały skupiają się na modyfikowanym BiVO₄, prezentując innowacyjne podejście do inżynierii prekursora wanadowego (NH₄VO₃) oraz modyfikację powierzchni sub-nanoklastkami miedzi (CuOx) w celu aktywacji PMS pod wpływem światła widzialnego.

Zgodnie z wymaganiami formalnymi, na końcu rozprawy zamieszczono oświadczenia współautorów, które precyzyjnie określają rolę doktorantki w powstaniu każdej z prac. Wynika z nich, że mgr Marta Kowalkińska była odpowiedzialna za koncepcję, większość prac eksperymentalnych (syntezy, testy fotokatalityczne) oraz przygotowanie manuskryptów, co potwierdza jej wiodącą rolę i samodzielność badawczą.

Podsumowując, struktura pracy jest spójna i logicznie powiązana, a podział na rozdziały wynikowe pozwala na płynne przejście od badań nad materiałami szerokopasmowymi (szelity) do zaawansowanych układów aktywnych w świetle widzialnym (modyfikowany BiVO₄). Taki układ pozwala na pełną weryfikację postawionych siedmiu hipotez badawczych.

W ocenie Recenzenta fundamentem innowacyjności badań w przedłożonej do recenzji pracy jest inżynieria prekursorów, czyli unikalne podejście typu „bottom-up”, w którym to morfologia substancji wyjściowych (tlenofluorku tytanu (TiOF₂) oraz metawanadanu amonu (NH₄VO₃)) narzuca końcowe właściwości fizykochemiczne fotokatalizatora. Autorka wykazała, że poprzez kontrolę wzrostu kryształów na etapie przygotowania

substratów można precyzyjnie modelować powierzchnię właściwą i aktywność miejsc aktywnych gotowego materiału.

Ważnym aspektem pracy jest udowodnienie, że skuteczność oczyszczania wody zależy od płaszczyzn krystalicznych katalizatora, co ma kluczowe znaczenie dla bezpieczeństwa ekologicznego. Na przykładzie naproksenu autorka odkryła, że podczas gdy płaszczyzny $\{101\}$ tlenku tytanu prowadzą do pełnej, bezpiecznej mineralizacji, wysokoenergetyczne płaszczyzny $\{001\}$ mogą paradoksalnie sprzyjać powstawaniu toksycznych produktów pośrednich (dimerów). Dzięki wykorzystaniu testów bioindykacyjnych *Vibrio fischeri* i modelowania QSAR, praca pozwala na projektowanie procesów, które realnie redukują zagrożenie dla ekosystemów, zamiast jedynie przekształcać jedno zanieczyszczenie w inny, groźniejszy związek.

Kolejnym filarem rozprawy jest optymalizacja układów wielofazowych, takich jak heterozłącza $\text{TiO}_2/\text{TiOF}_2$ typu Z-scheme, gdzie wprowadzenie niewielkiej ilości fazy wtórnej (1,5–6%) drastycznie zwiększa generowanie rodników hydroksylowych.

W badaniach nad ortowanadanem bizmutu (BiVO_4) Autorka opracowała własną metodę syntezy prekursora wanadowego, co pozwoliło na redukcję rozmiaru cząstek i poprawę wykorzystania światła, co zostało ilościowo potwierdzone modelem inżynierskim LVRPA. Dodatkowa modyfikacja powierzchni BiVO_4 sub-nanoklastrami miedzi o mieszanej walencyjności +1,48, zidentyfikowanej za pomocą pomiarów synchrotronowych XANES w centrum SOLARIS, pozwoliła na skuteczną aktywację nadtlenomonosiarczanu (PMS) w świetle widzialnym.

Recenzent docenia, że całość badań opiera się na multidyscyplinarnym podejściu, łączącym zaawansowaną charakterystykę materiałową, modelowanie DFT oraz bioindykację toksykologiczną. Ponadto, w opinii Recenzenta wysoka jakość merytoryczna pracy jest wynikiem szerokiej współpracy z ekspertami odpowiedzialnymi za specjalistyczną charakterystykę materiałów, w tym m.in. za badania fotoluminescencji (P. Głuchowski), elektrochemii (T. Swebosci), generowania rodników metodą EPR (A. Ostrowski, W. Bednarski), mikroskopii elektronowej (J. Karczewski, A. Szkudlarek), spektroskopii XPS (M. Łapiński), analiz synchrotronowych XANES (A. Maximenko) oraz identyfikacji produktów metodą LC-MS (K. Sikora).

Wysoce oceniam pracę doktorską zarówno pod względem merytorycznym, jak i metodologicznym, jednak mam kilka uwag zarówno edytorskich jak i merytorycznych, które przedstawione są poniżej. Prosiłabym Doktorantkę o odniesienie się do uwag podczas obrony.

1. W rysunkach kinetyki degradacji (np. Rys. 4.1b, 4.4, 4.18) punkty doświadczalne często przedstawiono bez widocznych słupków błędów. W opinii Recenzenta kluczowe jest określenie dokładności pomiarów dla oceny istotności statystycznej różnic (np. między BaWO_4 a SrWO_4).
2. Na Rys. 4.9 pokazano zależność stałych kinetycznych k od zawartości TiOF_2 . Dopasowanie krzywej sugeruje trend, ale bez analizy błędów stałych k opisane "wulkanowe" zachowanie nie może być statystycznie zweryfikowane.

3. W rozdz. 4.1.1 ([P1]) powierzchnie właściwe opisano jako "ekstremalnie niskie ($<10 \text{ m}^2/\text{g}$)". Tekst powinien bezpośrednio odsyłać do konkretnej tabeli/rysunku z izotermami BET.
4. Przegląd literatury adekwatnie omawia aspekty mikrozanieczyszczeń i procesów zaawansowanego utleniania. Brakuje jednak głębszej analizy termodynamiki wzrostu płaszczyzn krystalicznych. Wspomniano konstrukcję Wulffa, ale szersze wyjaśnienia z termodynamicznego punktu widzenia, dlaczego jony F stabilizują płaszczyznę $\{001\}$ kosztem termodynamicznie stabilnej $\{101\}$, wzbogaciło by pracę.
5. W pracy udowodniono, że związki ABO_4 (np. BaWO_4 , SrWO_4), tradycyjnie uznawane za izolatory, mogą być skutecznymi fotokatalizatorami w UV. Jednak materiały te charakteryzują się bardzo niską powierzchnią właściwą ($<10 \text{ m}^2/\text{g}$), co stanowi istotne ograniczenie inżynierskie w kontekście transferu masy. Czy zdaniem Doktorantki są jakieś korzyści z zastosowania tych katalizatorów z punktu widzenia aplikacyjności?
6. Stwierdza Pani, że płaszczyzny $\{001\}$ indukują powstawanie toksycznych dimerów podczas degradacji naproksenu. Czy powstawanie toksycznych dimerów na płaszczyznach $\{001\}$ wynika wyłącznie z geometrii płaszczyzny, czy też roli reszkowego fluoru na powierzchni? Czy mógłby/mogłaby Pan/Pani zaproponować metodę spektroskopii in situ (np. FTIR lub Raman), która pozwoliłaby potwierdzić tryb adsorpcji naproksenu na powierzchni $\{001\}$ w porównaniu z $\{101\}$, w celu zweryfikowania tego mechanizmu?
7. W publikacji 6 zaobserwowano, że w warunkach wysokiego stężenia utleniacza (1 mM PMS) następuje wymywanie bizmutu (ok. 4%), co sugeruje pewną niestabilność chemiczną w agresywnych środowiskach. Dodatkowo pomimo wymywania bizmutu proces redukuje ogólną toksyczność. Proszę wyjaśnić dopuszczalny próg wymywania metali ciężkich w rzeczywistych warunkach oczyszczania ścieków, jak pogodzić bezpieczeństwo środowiskowe z uwalnianiem Bi oraz w jaki sposób ta niestabilność wpływa na „zielony” charakter proponowanej technologii.
8. W badaniach nad mechanizmem z użyciem zmiataczy wolnych rodników brakuje szczegółowych informacji o ich stężeniach zastosowanych w poszczególnych eksperymentach kinetycznych. Brak precyzyjnych stężeń molowych dla każdego testu uniemożliwia pełną reprodukcję wyników. Ponadto rozprawa nie uwzględnia zjawiska ko-przechwytywania (co-scavenging), które może istotnie wypaczyć interpretację dominującego rodnika w procesie degradacji. Klasycznym przykładem jest zastosowanie 1,4-benzochinonu (p-BQ) jako scavengeru dla $\text{O}_2^{\bullet-}$, ponieważ p-BQ reaguje z $\bullet\text{OH}$ z niemal identyczną stałą szybkościową, a ta konkurencyjna reaktywność nie została uwzględniona w analizie mechanizmu. Brak oceny selektywności prowadzi do niejednoznaczności wniosku, że rodniki ponadtlenkowe są głównymi gatunkami odpowiedzialnymi za przyspieszoną degradację w układach wspomaganych persiarczaniem monopotasowym (PMS).
9. Praca wykazuje terminologiczne i metodologiczne luki w badaniach ekotoksykologicznych. Rozprawa często stosuje terminologię „ocena toksyczności” lub „wskaźnik toksyczności”, co jest techniczną nieścisłością, ponieważ system Microtox mierzy specyficznie inhibicję bioluminescencji bakterii *Vibrio fischeri*, a nie

ogólną toksyczność biologiczną. Pomimo pomiarów po 5 i 15 minutach inkubacji, nie określono konkretnego protokołu Microtox (Basic, Comparison czy Screening), co stanowi standardowy wymóg analitycznej przejrzystości. Chociaż sporadycznie podano wartość gamma (Γ) ilustrującą regenerację bioindykatora, raportowanie wyników jako „wskaźnik toksyczności” (Rys. 4.5, 4.14) zaciemnia precyzyjną odpowiedź fizjologiczną.

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości merytorycznej rozprawy, którą oceniam w pełni pozytywnie. Badania prowadzone przez Doktorantkę charakteryzują się starannością i gruntownym przemyśleniem eksperymentów już na etapie projektowania, co przełożyło się na uzyskanie interesujących wyników naukowych.

Chciałbym zwrócić uwagę na dorobek oraz aktywność naukową Doktorantki poza zakresem rozprawy doktorskiej. W mojej ocenie imponujący całokształt osiągnięć znacząco przekracza standardowe wymagania stawiane doktorantom. Świadczy to o dojrzałości Doktorantki jako doświadczonego eksperymentatora i stanowi solidny prognostyk jej przyszłych sukcesów w roli samodzielnej badaczki.

Biorąc pod uwagę powyższe, wyjątkowo wysoko oceniam zasadność obranego kierunku badawczego, jego realizację oraz rezultaty zawarte w rozprawie doktorskiej. Prowadzona tematyka wyróżnia się oryginalnością i interdyscyplinarnym charakterem. W związku z tym, zgodnie z obowiązującymi kryteriami wyróżnień w dyscyplinie nauk chemicznych na Politechnice Gdańskiej, z pełnym przekonaniem rekomenduję nadanie wyróżnienia rozprawie doktorskiej pani mgr inż. Marty Kowalkińskiej.

Odnosząc się do aktualnie obowiązujących przepisów prawnych (Dz. U z 2018 r. poz.1668 ze zm.) rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką Promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w danej dyscyplinie naukowej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Na podstawie przekazanej do oceny rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że opracowanie otrzymane do recenzji spełnia powyższe warunki. Treść rozprawy potwierdza wiedzę teoretyczną Doktorantki, a sprecyzowane hipotezy, cele i zakres badań, ich zaplanowanie i opis oraz interpretacja wyników świadczą o dojrzałości naukowej i potwierdzają umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie mgr inż. Marty Kowalkińskiej do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.