

dr hab. Grzegorz Dercz, prof. UŚ  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 26.10.2024r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej pt.

**„Hybrydowe nanostruktury jednowymiarowe o podwyższonej aktywności  
fotokatalitycznej”**

**Autor: mgr inż. Marta Zaborowska-Kornaga**

### 1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę opracowania recenzji stanowi uchwała RDIMa.RMT.512.9.2024 Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej z dnia 26 września 2024r., przekazana w piśmie z dn. 26 września 2024r., przez Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Adama Grajcar.

### Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Zaborowska-Kornaga przygotowana na Wydziale Mechanicznym Technologicznym, Politechniki Śląskiej. Promotorem rozprawy doktorskiej jest dr hab. inż. Tomasz Tański prof. PŚ, natomiast Promotorem pomocniczym jest dr inż. Weronika Smok.

Rozprawa doktorska, przedstawiona w tradycyjnej formie liczy 144 strony wydruku komputerowego, zawiera 47 rysunków i 14 tabel. Spis literatury zawiera 263 publikacji, w tym 14 pozycji gdzie autorem, bądź współautorem jest mgr inż. Marta Zaborowska-Kornaga (z d. Zaborowska).



### Charakterystyka rozprawy

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Marty Zaborowska-Kornaga stanowi szerokie opracowanie dotyczące zagadnień związanych z wytwarzaniem oraz charakterystyką nowej grupy materiałów inżynierskich, którą stanowią jednowymiarowe nanostruktury przeznaczone do zastosowania w metodach fotokatalitycznych oczyszczania wody, służących fotodegradacji związków toksycznych bez tworzenia substancji wtórnych.

Postęp, jaki dokonuje się w inżynierii materiałowej, zwłaszcza w ochronie środowiska, jest ściśle związany zarówno z rozwojem nowoczesnych materiałów, w szczególności nanomateriałów, jak i innowacyjnych rozwiązań w celu ograniczenia negatywnego wpływu rozwoju przemysłu tekstylnego, który odpowiada za ponad 20% produkcji światowych ścieków i zanieczyszczeń środowisk wodnych i lądowych. Obecnie stosuje się rozmaite technologie (separacja, procesy odwróconej osmozy i wytrącania, koagulację-fluktuację, metody wymiany jonowej, ultra- i nanofiltrację, czy adsorpcję), mające na celu redukcję ilości zanieczyszczeń, w szczególności barwników w wodach przemysłowych. Niestety, natenczas stosowane rozwiązania nie są pozbawione wad, bowiem generują odpady wtórne, które nie ulegają powtórnemu przetworzeniu i wykorzystaniu. Jednym z rozwiązań tego problemu jest wykorzystanie wysoce zaawansowanych procesów utleniania, które są stosowane w metodach fotokatalitycznych w kontekście fotodegradacji związków toksycznych bez tworzenia substancji wtórnych. Należy podkreślić, że fotokatalityczne oczyszczanie wody jest procesem relatywnie ekonomicznym, bowiem zużywa niewiele energii oraz charakteryzuje się wysoką wydajnością. W odniesieniu do powyższego, istotnym aspektem, który należy rozważyć w zakresie wytwarzania materiałów stosowanych w metodach fotokatalitycznych jest ekonomia oraz relatywna prostota wytwarzania funkcjonalnych materiałów w skali nano, jest prądzenie w polu elektrostatycznym. Elektroprądzenie umożliwia otrzymywanie nanowłókien ceramicznych w stosunkowo prostym i niskim kosztowo procesie, który zapewnia pełną kontrolę parametrów wpływających na ostateczne własności materiału. Nanowłókna, które między innymi można wytwarzać w procesie elektroprądzenia stanowią grupę jednowymiarowych nanostruktur charakteryzujących się wysokim stosunkiem powierzchni do objętości, ponadprzeciętną liczbą miejsc aktywnych fotokatalitycznie,



zwiększoną mobilnością nośników ładunku oraz dzięki swojej specyficznej morfologii, posiadają stosunkowo wysoką wytrzymałość mechaniczną przy jednoczesnym braku tendencji do aglomeracji. Z powyższych względów jednowymiarowe nanostruktury charakteryzują się szerokim potencjałem aplikacyjnym, stąd mogą być wykorzystywane między innymi w procesach fotokatalitycznych oczyszczania wód i powietrza.

Tym samym, tematyka pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Zaborowska-Kornaga stanowiąca opracowywanie nowych nanomateriałów jednowymiarowych do zastosowań fotokatalitycznych jest jednym z najnowszych kierunków badań, będących także w zainteresowaniu wielu innych światowych i krajowych ośrodków naukowych.

Przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej badania nad nowymi materiałami i rozwiązaniami technologicznymi dotyczącymi jednowymiarowych nanostruktur, mają na celu poszerzenie zdolności aplikacyjnych takich materiałów. Zdaniem Recenzenta, praca dotyczy zagadnień o istotnej wartości poznawczej, a przede wszystkim o wysokim potencjale aplikacyjnym.

Badania prowadzone w obszarze wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur są od wielu lat prowadzone w grupie badawczej Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej, a niniejsza praca wpisuje się w nurt prac badawczych jednostki. Tym samym, jednoznacznie stwierdzam, że w recenzowanej pracy doktorskiej podjęto bardzo aktualny wątek badawczy w inżynierii materiałowej – wytwarzanie i modyfikacja jednowymiarowych nanomateriałów oraz doskonalenie procesów technologicznych.

Praca doktorska posiada typową budowę dla tego typu opracowań z podziałem na dwie części. Pierwszą część stanowi obszerny, bardzo dobrze przygotowany przegląd literaturowy, natomiast druga część zawiera wyniki badań własnych wraz z ich analizą, podsumowaniem i wnioskami.

Analiza stanu wiedzy w oparciu o przegląd literaturowy oraz badania własne Doktorantki było podstawą do sformułowania tezy pracy zamieszczonej w rozdziale 3.1 pracy doktorskiej, która brzmi następująco: *„Możliwe jest wytworzenie metodą elektroprzędzenia z roztworów i następną kalcynacją jednowymiarowych nanostruktur ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu o podwyższonej aktywności fotokatalitycznej, w szczególności o poszerzonym zakresie*

*absorpcji promieniowania i wysokiej powierzchni właściwej.*” Weryfikacja przyjętej tezy badawczej wymagała realizacji założonego planu badawczego, co Doktorantka podjęła i przedstawiła w formie wyników badań w kolejnych rozdziałach dysertacji.

W oparciu o zapisy Doktorantki, głównym celem pracy doktorskiej, było zastosowanie hybrydowej metody łączącej technikę zol-żel przygotowania roztworów przedzalnicznych, proces elektroprzędzenia nanowłókien polimer-prekursor oraz kalcynację w wysokiej temperaturze, w celu wytwarzania ceramicznych nanowłókien ZnO oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> i ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup> o specjalnych własnościach fotokatalitycznych. Ponadto, szczegółowym celem pracy było zbadanie wpływu domieszek jonów metali ziem rzadkich: europu i iterbu na strukturę, morfologię, własności optyczne i aktywność fotokatalityczną jednowymiarowych nanostruktur ZnO, na podstawie obserwacji stopnia degradacji modelowych barwników w procesie utleniania i redukcji przy udziale dwóch rodzajów promieniowania.

W pracy doktorskiej, w rozdziale trzecim dokonano charakterystyki materiału badań w tym trójetapowego procesu wytwarzania nanostruktur jednowymiarowych oraz przedstawiono metody badawcze zastosowane do realizacji założonej tezy i celu badań. Jak wskazała Doktorantka, pierwszy etap pracy obejmował przygotowanie jednorodnych roztworów przedzalnicznych, które w kolejnym etapie poddawano prądzeniu w polu elektrostatycznym przy ściśle określonych parametrach procesu, w wyniku którego otrzymano nanowłókna polimer-prekursor. W ostatnim etapie elektroprzędzone nanostruktury 1D poddawano procesowi kalcynacji w temperaturze 500°C, która to została wyznaczona na podstawie badań TGA nanowłókien polimer-prekursor. W podrozdziale 3.2.2. została przedstawiona metodyka badań (min. SEM, TEM, XRD, XPS, FTIR, Raman, BET, BJH, UV-Vis TGA/DTG), zastosowana do analizy otrzymanych w pracy doktorskiej materiałów.

W rozdziale czwartym, Autorka zawarła wyniki badań własnych, które zostały posegregowane według zastosowanej metody badawczej (podrozdziały 4.1. - 4.10). W tej części pracy doktorskiej, Autorka wykazała bazując na analizie morfologii i struktury nanowłókien ceramicznych otrzymanych w trakcie drugiego etapu, polikrystaliczny charakter nanostruktur hybrydowych z charakterystyczną dla metody elektroprzędzenia morfologią pojedynczych nanocząstek połączonych ze sobą tworzących jednocześnie kształt włókna





o średnicach z zakresu 40-240 nm. Doktorantka zaobserwowała przy tym, że zastosowanie więcej niż jednego rodzaju prekursora w trakcie przygotowania roztworów przedzalnicych wpływa na wzrost średnic otrzymywanych nanowłókien polimer-prekursor i następnie ceramicznych. Przeprowadzona przez Autorkę analiza XPS ceramicznych nanostruktur ujawniła prawidłową inkorporację trójwartościwych jonów europu i iterbu do sieci krystalicznej tlenku cynku. Ponadto, mapowanie pierwiastków EDS potwierdziło ich równomierną dyspersję w całej objętości nanowłókien, oraz brak niepożądanych faz krystalicznych i zanieczyszczeń, co potwierdzono także za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Ponadto, w oparciu o analizę wyników zastosowanych w pracy metod spektroskopowych Autorka potwierdziła obecność krystalicznej fazy ZnO w postaci wurcytu oraz wbudowanie pierwiastków Eu i Yb do sieci krystalicznej tlenku cynku w postaci jonów trójwartościwych. Nadto, na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich i przy wykorzystaniu metody Haldera-Wagnera, Doktorantka wyznaczyła wielkości kryształitów, które uległy redukcji wraz z domieszkowaniem struktury ZnO jonami europu i iterbu, przy jednoczesnym wzroście odkształceń sieci krystalicznej tlenku cynku. W pracy Autorka wykazała również, że domieszkowanie struktury krystalicznej ZnO jonami pierwiastków ziem rzadkich w postaci europu i iterbu, spowodowało wzrost powierzchni właściwej hybrydowych nanowłókien. Jednocześnie, zmianie uległ również parametr porowatości analizowanych nanomateriałów, bowiem wbudowanie jonów europu i iterbu do matrycy ZnO doprowadziło do zmiany z makroporowatej do mezoporowatej struktury, charakteryzującej się mniejszymi średnicami porów. W dalszej kolejności, na podstawie widm absorpcyjnych nanostruktur hybrydowych uzyskanych z wykorzystaniem spektrofotometru UV/Vis, Doktorantka wykazała, że maksimum absorpcji wszystkich próbek znajdowało się w obszarze bliskiego ultrafioletu, przy czym w porównaniu do nanowłókien ZnO, krawędź absorpcji nanowłókien domieszkowanych jonami europu i iterbu uległa przesunięciu w stronę fal widzialnych. Autorka wykazała, że domieszkowanie sieci ZnO jonami metali ziem rzadkich poszerzyło zakres absorpcji promieniowania elektromagnetycznego hybrydowych nanostruktur. Poszerzenie zakresu absorpcji promieniowania nanostruktur hybrydowych wpłynęło na podwyższenie aktywności fotokatalitycznej nanowłókien tlenku cynku domieszkowanych jednocześnie  $\text{Yb}^{3+}$  oraz  $\text{Eu}^{3+}$



z udziałem światła widzialnego w porównaniu do nanostruktur ZnO i komercyjnie stosowanego fotokatalizatora P25.

Podsumowując, w ocenie Recenzenta przeprowadzone badania pozwoliły z powodzeniem udowodnić postawioną w niniejszej pracy doktorskiej tezę badawczą oraz zrealizować postawione cele badawcze. Ponadto, otrzymane wyniki otrzymanych funkcjonalnych jednowymiarowych nanostruktur pozwalają sądzić, że mogą one być z powodzeniem zastosowane jako alternatywa dotychczas stosowanych materiałów do fotokatalitycznego oczyszczanie wody. Całość pracy zamykają: podsumowanie, poprawnie sformułowane wnioski, streszczenie w języku polskim oraz angielskim oraz spis literatury.

### **Uwagi szczegółowe**

Lektura rozprawy doktorskiej przynosi następujące uwagi, komentarze oraz pytania:

1. Na str. 66 i 70 oraz na rys. 18 i 19, Autorka wskazuje wartości liczbowe  $d$  w postaci średnich średnic wyprzędzonych nanowłókien, natomiast zupełnie pomija wartości błędów, które powinny być podane z uwagi, że dokonano wielokrotnych pomiarów. Recenzent prosi o uzupełnienie danych, szczególnie na histogramach.
2. Na str. 70 Autorka pisze, „Tak znacząca różnica w wielkości średnic obu próbek związana może być z uwalnianiem jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z sieci krystalicznej ZnO w procesie kalcynacji, co wynika przede wszystkim z różnic w parametrach sieci krystalicznej jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $\text{Zn}^{2+}$ , co zostało także zaobserwowane w innych pracach [188,189]”. W kontekście zmian tego typ, czy nie należałoby mówić o promieniu atomowym/jonowym? Wartość parametru sieci krystalicznej wynika wprost ze zmian promienia atomowego/jonowego, stąd można mówić o kontrakcji lub ekspansji sieci krystalicznej i ich wpływie na parametry sieci krystalicznej.
3. Kolejna uwaga w zakresie pkt 2 niniejszej Recenzji, czy w tym miejscu nie warto byłoby podać konkretnych wartości promieni dla konkretnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $\text{Zn}^{2+}$  i przedyskutować to w oparciu o literaturę? Te wartości promieni jonowych pojawiają się dopiero na stronach 84 oraz 90.





4. Str. 76, Rys. 23, widoczne są niedostatecznie dobrane zakresy pomiarowy w początkowym, co utrudnia analizę widm Ramana, szczególnie piku obserwowanego przy położeniu  $99\text{ cm}^{-1}$ .
5. Na str. 77, Autorka pisze: „Wartym uwagi jest fakt, że mod  $A_{1(LO)}$  ulega wypłaszczeniu pod wpływem domieszkowania lantanowcami sieci krystalicznej ZnO, co wskazuje na mniejszą ilość wakansów tlenowych w strukturze nanowłókien tlenku cynku domieszkowanych jonami iterbu i europu (Rys. 23b,c,d).” Czy na pewno o modzie  $A_{1(LO)}$  jest mowa? Szczegółowa analiza widm ramanowskich z rys. 23, wskazuje, ten mod nie ulega wypłaszczeniu, czego nie można powiedzieć o modzie  $A_{1(TO)}$ . Proszę o wyjaśnienie.
6. Na str. 83, Autorka pisze: „... lub stabilizacja pewnych defektów strukturalnych ZnO przez jednoczesną obecność domieszek w postaci jonów europu i iterbu jednocześnie [211,217].” O jakich „pewnych defektach” Autorka wspomina? Proszę uzupełnić i wyjaśnić.
7. Na str. 84, Autorka pisze: „Mniejsza intensywność refleksów w analizowanych próbkach ZnO domieszkowanych Eu, Yb i Yb:Eu w porównaniu do intensywności pików ZnO związana jest z różnicami promieni jonowych  $Zn^{2+}$  ( $0,88\text{ Å}$ ),  $Yb^{3+}$  ( $1,01\text{ Å}$ ) oraz  $Eu^{3+}$  ( $1,09\text{ Å}$ ) (Rys. 29b,c,d).” W ocenie Recenzenta, uzasadnienie jest niepełne, stąd proszę doprecyzować, jakie inne czynniki wpływają na natężenie linii dyfrakcyjnych oraz w jaki sposób.
8. Na str. 84, Autorka pisze: „*Ponadto, zaobserwowano nieznaczne przesunięcie linii dyfrakcyjnych domieszkowanych nanowłókien tlenku cynku w kierunku niższych wartości kątowych, co wynika przede wszystkim z naprężeń sieci krystalicznej związanych z procesem domieszkowania jonami obcymi.*” Podobnie jak w poprzednim punkcie, w ocenie Recenzenta, uzasadnienie jest niepełne, stąd proszę doprecyzować jakie i jak inne czynniki wpływają na zmiany położenia linii dyfrakcyjnych.
9. Na str. 84 oraz 85, Autorka kilkakrotnie używa zwrotu „szczęśliwa” w odniesieniu



- zapewne do układu krystalograficznego. Czy na pewno powinno używać się słowa „sześcienna” dla tego typu faz z takiego układu krystalograficznego? Proszę o wyjaśnienie.
10. Str. 85, brak jest podanych odchyień dla oszacowanych wielkości krystalitów oraz zniekształceń sieciowych oszacowanych z metody Haldera-Wagnera.
  11. Czy w procedurze obliczeniowej wielkości krystalitów oraz zniekształceń sieciowych stosowano wzorzec profilu linii, np. LaB<sub>6</sub> celem wyeliminowania poszerzenia aparaturowego? Ponadto czy przy obliczeniach wielkości krystalitów oraz zniekształceń sieciowych rozdzielano składowe K<sub>α1</sub> i K<sub>α2</sub> profilu linii dyfrakcyjnych.
  12. Na str. 113, Autorka pisze: „Ponadto, na podstawie analizy SAED stwierdzono obecność dodatkowych pierścieni dyfrakcyjnych dla nanowłókien ZnO domieszkowanych jonami europu i iterbu, potwierdzając poprawne domieszkowanie jonami metali ziem rzadkich.” Czy pojawianie się dodatkowych pierścieni jest oczekiwane? Czy nie świadczy to o pojawieniu się dodatkowej fazy obok podstawowej ZnO? Proszę o wyjaśnienie.

Podczas czytania pracy rozprawy odczuwalne jest niewielkie niedopracowanie, bowiem miejscami pojawiają się usterki natury terminologicznej, jak i czysto edytorskiej, na przykład:

- w pracy Autorka posługuje angielskobrzmiącym terminem „at. %”, podczas gdy w języku polskim istnieje odpowiednik zwrotu „% at.”. O ile w plikach wynikowych jest to do zaakceptowania, bowiem wielokrotnie nie istnieje możliwość ingerencji przez operatorów w taki zapis, to podczas redagowania tekstu czy tabel i rysunków taka możliwość zapisu istnieje,
- wartości liczbowe oszacowane z metody Haldera-Wagnera podane są (str. 85) z różną ilością cyfr znaczących np. 33,99 nm, 13,7 nm, 12,99 nm,
- Tabela 9, różna ilość cyfr znaczących w wartościach zamieszczonych w kolumnach dla BET oraz BJH, odpowiednio: np. 27,49 i 24,9 oraz 12,6; 12,5; 17,8 i 15,36 .

Zdaniem Recenzenta, treść rozprawy stanowi zamkniętą całość, a postawione cele zostały w pełni zrealizowane. Rozprawa jest napisana poprawnym technicznie językiem



i posiada bardzo starannie opracowaną szatę graficzną, wraz z polskojęzyczną modyfikacją reprodukcji rysunków z literatury angielskojęzycznej oraz stojącą na bardzo wysokim poziomie dokumentację w postaci wykresów, zdjęć i tabel z badań własnych. Według Recenzenta przedstawiona rozprawa doktorska jest bardzo wartościowa i na pewno stanowi podstawę do dalszych badań naukowych zarówno dla Doktorantki, jak i innych badaczy, nie tylko z grupy badawczej Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej. Praca posiada także istotny walor aplikacyjny.

Na podkreślenie zasługuje również osiągnięcie, którym jest autorstwo, względnie współautorstwo, 14 publikacji naukowych zacytowanych w recenzowanej pracy doktorskiej, które są opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych (min. *Scientific Reports*, *Materials Research Bulletin*, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, *Applied Surface Science*, *Materials Science and Engineering i in.*).

### **Ocena i wniosek końcowy**

Podsumowując stwierdzam, że praca jako całość wnosi istotne elementy nowości w zakresie wytwarzania powtarzalnych, jednowymiarowych ceramicznych nanowłókien ZnO oraz ZnO:Yb<sup>3+</sup>, ZnO:Eu<sup>3+</sup> i ZnO:Yb<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>, o specjalnych właściwościach, które mogą znaleźć zastosowanie w metodach fotokatalitycznego oczyszczania wody, służących fotodegradacji związków toksycznych bez tworzenia substancji wtórnych. Dysertacja zawiera obszerny materiał badawczy uzyskany przez Autorkę, w wyniku przeprowadzonych kompleksowych i uzupełniających się badań oraz dyskusję mającą swoje umocowanie w cytowanej literaturze. Fakt ten świadczy o bardzo dobrej znajomości stanu wiedzy w zakresie badanych materiałów oraz problemów związanych z ich przeznaczeniem do aplikacji.

Przedstawione przez Recenzenta uwagi nie wpływają na wysoką jakość pracy, a odnoszą się jedynie do niektórych sformułowań Autorki, interpretacji wyników badawczych, warunków prowadzenia eksperymentów, czy też nieświadomych pominięć niektórych faktów dla Autorki oczywistych, a nie ujętych w pracy. Uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę. Autorka pracy trafnie wybrała nie tylko tematykę badań, ale również umiejętnie sformułowała tezę pracy oraz wnikliwie przeprowadziła analizę otrzymanych



wyników badań. Zarówno wykonane badania eksperymentalne, jak i przemyślenia oraz wnioski przedstawione w pracy wskazują na dojrzałość naukową Doktorantki. Jednocześnie całkowity dorobek naukowy Pani mgr inż. Marty Zaborowska-Kornaga jest bardzo dobrze ukierunkowany i wskazuje na wyraźnie ukształtowany obszar zainteresowań naukowych, a także szerokie holistyczne spojrzenie na problemy badawcze w celu ich rozwiązania wraz z umiejętnością skonstruowania dobrze uargumentowanego wywodu naukowego w postaci dysertacji.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji praca Pani mgr inż. Marty Zaborowska-Kornaga pt.: *"Hybrydowe nanostruktury jednowymiarowe o podwyższonej aktywności fotokatalitycznej"* spełnia wszystkie ustawowe wymogi ustawy „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki”, stawiane pracom doktorskim zgodnie z art.13 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r. z późn. zm.

W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej *Inżynieria Materiałowa* Politechniki Śląskiej o dopuszczenie rozprawy do dalszego procedowania oraz o dopuszczenie Pani mgr inż. Marty Zaborowska-Kornaga do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Ponadto stwierdzam, że dysertacja posiada wysoką wartość merytoryczną, naukową i poznawczą, stąd też wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Zaborowska-Kornaga pt.: *"Hybrydowe nanostruktury jednowymiarowe o podwyższonej aktywności fotokatalitycznej"*.

