



Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej

Gdańsk, 2023.09.12

dr hab. inż. Jacek Gębicki, prof. PG
tel. 692422454
e-mail: jacek.gebicki@pg.edu.pl

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr. Łukasza Lewandowskiego
"New Photocatalysts Covered in Graphene"

1. Uwagi ogólne

Zmiana klimatu i degradacja środowiska stanowią zagrożenie nie tylko dla Europy, ale przede wszystkim jest to problem globalny. Aby sprostać tym wyzwaniom powstał m.in. plan działania: Europejski Zielony Ład. Ma on pomóc przekształcić UE w nowoczesną, zasobooszczędną i konkurencyjną gospodarkę:

- która w 2050 r. osiągnie zerowy poziom emisji gazów cieplarnianych netto,
- w której nastąpi oddzielenie wzrostu gospodarczego od zużywania zasobów,
- w której żadna osoba, ani żaden region nie pozostaną w tyle.

Ta polityka europejska jest również w zgodzie z zasadami zielonej chemii i zielonej inżynierii i wymusza takie działanie, aby korzystać z odnawialnych źródeł energii, efektywnie zagospodarować odpady oraz wprowadzać w życie zasady gospodarki obiegu cyrkularnego. W te działania na pewno wpisuje się wykorzystanie na większą skalę fotokatalizatorów, które z powodzeniem mogą być wykorzystane w produkcji energii w postaci wodoru, czy oczyszczania wody z toksycznych związków chemicznych. Sytuacja gospodarcza, klimatyczna ale również geopolityczna ostatnich lat wymusza, aby

coraz więcej na rynku pojawiało się technologie zdolnych do pozyskiwania energii z odnawialnych źródeł energii czy technologie oczyszczania powietrza, wody czy gleby niegenerującej dodatkowych emisji zanieczyszczeń. Oczywiście w ostatnim czasie duże zainteresowanie tematyką fotokatalizatorów związane jest z możliwością ich modyfikacji umożliwiając w ten sposób osiągnięcie materiałów charakteryzujących się wyższą wydajnością procesową, czy lepszą stabilnością długoczasową. Projektowanie fotokatalizatorów pozbawionych ko-katalizatorów z metali szlachetnych jest niewątpliwie dużym wyzwaniem, kolejnym jest pokonanie bariery komercjalizacji z zadawalającą rentowością. Przekroczenie granicy laboratorium - przemysł wymaga również odpowiedniego stopnia skalowania procesu otrzymywania fotokatalizatorów o zadawalających parametrach procesowych. Reasumując, ochrona środowiska naturalnego oraz pozyskiwanie taniej energii to obecnie warunek konieczny zrównoważonego rozwoju gospodarczego. Z tego względu poszukiwanie i doskonalenie przyjaznych dla środowiska naturalnego metod produkcji oraz uzyskiwanie materiałów wytwarzanych z surowców odnawialnych stało się jednym z najważniejszych zadań współczesnej nauki i techniki.

Stosowanie więc fotokatalizatorów spełniające wyżej przedstawione wymagania wiąże się jednak z koniecznością modyfikacji struktury powierzchniowej w celu poprawy stabilności i wydajności procesowej, co w pełni uzasadnia podjętą przez Doktoranta tematykę pracy pozyskania nowych fotokatalizatorów zawierających grafen jako materiał modyfikujący właściwości fotokatalizacyjne. Takie działanie pozwala pozyskać nowe informacje oraz rozszerzyć stan wiedzy w tym obszarze.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. Łukasza Lewandowskiego zatytułowana "New Photocatalysts Covered in Graphene", dotyczy przedstawionej powyżej problematyki.

Doktorant przedstawił wyniki swoich badań, obejmujących rozpoznanie możliwości zastosowania fotokatalizatorów modyfikowanych grafenem w takich sektorach działalności człowieka jak: produkcja wodoru czy oczyszczanie wody z zanieczyszczeń chemicznych. Rozprawa doktorska została przygotowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, pod opieką prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej, promotorem pomocniczym była dr inż. Anna Gołąbiewska.

Rozprawa doktorska napisana jest w języku angielskim w sposób tradycyjny, składa się z dwóch głównych części, tj. części teoretycznej i części eksperymentalnej, razem rozprawa liczy 96 stron, gdzie zawarte jest 32 rysunków, 10 tabel oraz 213 pozycji literaturowych.

Część teoretyczna składa się z 7 głównych rozdziałów zawierających cel i zakres pracy, natomiast część eksperymentalna składa się z 3 rozdziałów, w których zawarty opis części doświadczalnej, uzyskanych wyników oraz przedstawionych wniosków z przeprowadzonych badań. Ponadto,

rozprawa doktorska zawiera streszczenie w języku angielskim i polskim oraz dorobek naukowy Doktoranta.

2. Cel rozprawy i zadania szczegółowe

Główny cel rozprawy został określony jako: zbadanie potencjalnych zastosowań fotokatalizatorów w różnych sektorach przemysłu, gdzie ocenie podlegało zastosowanie warstwy grafenu jako alternatywy do drogich składników fotokatalizatorów, jakimi są metale szlachetne. Ocena polegała na porównaniu otrzymanych fotokatalizatorów modyfikowanych grafenem z tradycyjnymi fotokatalizatorami pod względem wydajności procesowej, opłacalności ekonomicznej, czy stabilności czasowej. Osiągnięcie celu głównego wymagało zweryfikowania 7 hipotez naukowych, które postawił sobie Doktorant oraz zrealizowaniu 4 zadań szczegółowych takich jak:

1. Otrzymanie fotokatalizatora modyfikowanego grafenem w reaktorze ze złożem fluidalnym do oceny wydajności wydzielenia wodoru z wody.
2. Określenie korelacji pomiędzy aktywnością fotokatalizatora modyfikowanego grafenem, a parametrami syntezy fotokatalizatora w reaktorze ze złożem fluidalnym.
3. Otrzymanie fotokatalizatora modyfikowanego grafenem w reaktorze z rozpylaniem plazmowym do oceny wydajności redukcji fenolu w wodzie.
4. Określenie wpływu modyfikacji grafenem fotokatalizatora na jego aktywność i stabilność czasową.

Cel rozprawy doktorskiej oraz zadania szczegółowe zostały sformułowane jasno i klarownie, a prace eksperymentalne wykonane w ramach tych zadań nie budzą większych zastrzeżeń. Wątpliwości moje skierowane są na przedmiot badań, a mianowicie dwa wytypowane fotokatalizatory, które nie zostały w części literaturowej szczególnie opisane jako fotokatalizatory referencyjne lub takie, gdzie przeprowadzenie modyfikacji za pomocą grafenu może przyczynić się do znacznego polepszenia ich właściwości fotokatalitycznych. Nie do końca wiadomo, czym się kierował Doktorant dobierając właśnie te fotokatalizatory na dalsze modyfikacje. Mam nadzieję, że podczas publicznej obrony Doktorant wyjaśni swoje wybory.

3. Omówienie rozprawy doktorskiej

Prace badawcze w ramach przewodu doktorskiego prowadzone były w dwóch etapach, których realizacja doprowadziła do osiągnięcia zamierzonego celu i zweryfikowania postawionych hipotez. Przeprowadzone prace eksperymentalne poprzedzone zostały dość powierzchownym i niekiedy lakonicznym przeglądem literatury przedmiotu, gdzie Doktorant opisał m. in.: dostępne odnawialne źródła energii, definicje widma słonecznego, aplikacje fotokatalizatorów do produkcji wodoru oraz oczyszczania wody, zastosowanie grafenu w fotokatalizatorach, czy głównych wyzwań stawianych przed

fotokatalizatorami, a dotyczącymi poprawy wydajności procesowej, czy stabilności czasowej oraz bariery komercjalizacji.

Prace badawcze obejmowały natomiast: syntezę fotokatalizatora modyfikowanego grafenem w reaktorze ze złożem fluidalnym, czy syntezę fotokatalizatora modyfikowanego grafenem w reaktorze z rozpylaniem plazmowym. Ponadto, określano wydajność produkcji wodoru z wody czy redukcji poziomu stężenia fenolu w wodzie. Dodatkowo otrzymane fotokatalizatory modyfikowane grafenem charakteryzowano za pomocą metod pomiarowych pod względem informacji o morfologii i strukturze powierzchni. Ostatecznie oceniano aktywność modyfikowanych grafenem fotokatalizatorów względem fotokatalizatorów opisanych w literaturze przedmiotu. Tak przeprowadzone badania eksperymentalne pozwoliły na pozyskanie dodatkowej wiedzy i informacji o skutkach modyfikacji fotokatalizatorów za pomocą grafenu.

4. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Tematyka pracy doktorskiej jest ciekawa i ważna z punktu widzenia informacji na temat niekonwencjonalnych metod pozyskiwania energii w postaci wodoru czy technologiach oczyszczania wody z zanieczyszczeń chemicznych. Najważniejszym elementem rozprawy, podlegającym szczegółowej ocenie są wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej oraz opublikowanych artykułach gdzie Doktorant był współautorem. Wyniki powinny stanowić oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego. Mogę stwierdzić, że znalazłem w tej pracy wiele uchybień i wątpliwości, jednakże przedstawione wyniki prac eksperymentalnych wskazują na umiejętność poprawnego i logicznego prowadzenia badań naukowych. Co w świetle wymagań określonych w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742), dotyczących:

1. Czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.
2. Czy przedmiot rozprawy doktorskiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne.

Można stwierdzić, że w dostatecznym stopniu zostały spełnione wyżej przedstawione wymagania. Wniosek ten uzasadnia: opis prowadzonych badań, dyskusja wyników oraz sformułowane konkluzje, które w znacznym stopniu potwierdziły zaplanowane a także wykonane prace eksperymentalne.

Przedstawione w recenzowanej rozprawie doktorskiej rezultaty badań wnoszą wg mnie elementy nowości w rozwoju nauki dotyczącej projektowania nowych typów fotokatalizatorów i ich

praktycznego wykorzystania w różnych sektorach działalności człowieka. Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta należy zaliczyć:

1. możliwość sterowania procesem otrzymywania fotokatalizatora modyfikowanego grafenem w reaktorze ze złożem fluidalnym, czego dowodem jest zgłoszenie patentowe P.430994,

2. uzyskanie efektywności energetycznej na poziomie ok. 2% w produkcji wodoru z wody za pomocą fotokatalizatora modyfikowanego grafenem, czego dowodem jest znaczne przekroczenie średniego poziomu efektywności energetycznej fotokatalizatorów w tego typu reakcjach o ponad 50%.

Mimo osiągnięć Doktoranta, mam do przedstawionych wyników w pracy kilka uwag, komentarzy czy wątpliwości, które mam nadzieję, że zostaną wyjaśnione podczas publicznej obrony:

1. str. 12, Rysunek 4, z tego rysunku nie wynika aby gęstość strumienia wynosiła 997 W/m^2 , proszę o podanie poprawnej wartości.

2. str. 14, Doktorant użył sformułowania, że grafen pełni funkcję fotokatalizatora, proszę to wyjaśnić?

3. str. 27, skąd wzięła się wartość 127 kJ/g H_2 , skoro wartość literaturowa jest inna?

4. str. 31, wydaje mi się, że Doktorant w podsumowaniu części literaturowej nie wyjaśnił dostatecznie roli grafenu jako kokatalizatora oraz jakie należy poczynić modyfikacje, aby sam działał jako półprzewodnik?

5. str. 32, jak sprawdzano toksyczność fotokatalizatora na bazie grafenu?

6. str. 32, aby powstało złożo fluidalne musi być przekroczona wartość prędkości krytycznej, która jest zależna od porowatości złoża, nie podano żadnej informacji na ten temat.

7. str. 35, brak opisu w tekście rysunku 11.

8. str. 35, skąd wiadomo, że to był grafen, a nie bezpostaciowy węgiel?

9. str. 37, przedstawiona reakcja tak nie zachodzi, stała dysocjacji K_3 jest prawie 30 miliardów razy mniejsza od stałej dysocjacji K_1 , proszę podać jak powstał jon PO_4^{3-} ?

10. str. 41, wg mnie zakradł się błąd, powinno chyba być 1600 cm^{-1} ?

11. str. 44 hybrydyzacja węgla w grafenie to sp^2 , proszę wyjaśnić występowanie hybrydyzacji węgla sp^3 w wnioskach wyciągniętych z przeprowadzonych badań za pomocą spektrometrii Ramana?

12. str. 46, Rysunek 15, przedstawiono dyfraktometr dla 5 próbek, ale na podstawie informacji zawartej w Tabeli 5, próbek do oceny stanu jakości struktury i powierzchni fotokatalizatora było co najmniej 22, dlaczego wybrano tylko te próbki czym to było podyktowane?

13. str. 47, brak informacji na temat zawartości grafenu w fotokatalizatorze po badaniach za pomocą XPS, czym to wytłumaczyć?

14. str. 51, w Tabeli 8 przedstawiono wydajność w wytwarzaniu wodoru dla 16 próbek, a w Tabeli 5 przedstawiono, że było przygotowanych 22 próbki, czy dla pozostałych nie przeprowadzono badań?

15. str. 52, czy wydajność procesu była przez cały czas na poziomie 2,3 mmol H₂/g katalizatora, bo nie jest to jasno przedstawione. Po wtóre czy 10 h jest uważane, że osiągnięto zadawalający parametr stabilności czasowej? Czy ta wartość nie powinna być znacznie większa? I jaką - wg Doktoranta - powinna mieć wartość, aby charakteryzowała się pojęciem długoterminowej stabilności?

16. str. 55, co konkretnie Doktorant udowodnił przedstawionymi wynikami w Tabeli 9?

17. str. 72, czy Doktorant uważa, że forma aktywna czyli ponadtlenek odgrywa najważniejszą rolę w procesie redukcji fenolu?

18. str. 74, co rozumie Doktorant przez pojęcie *skalowalność*, bo nie zauważyłem, aby w tej pracy były przeprowadzone dodatkowe badania w tym kierunku?

19. str. 74, dwie z 7 hipotez naukowych nie zostały potwierdzone, ale wydaje mi się, że były to najważniejsze hipotezy, czy w takim razie można jednoznacznie określić rolę grafenu w modyfikacji fotokatalizatorów?

Inne drobne uwagi oraz komentarze raczej mają formę polemiki i nie wpływają znacząco na wartość merytoryczną rozprawy doktorskiej.

5. Ocena formy redakcyjnej rozprawy

Mimo należytej staranności Doktorant nie ustrzegł się błędów edytorskich, stylistycznych czy drobnych merytorycznych. Zwłaszcza część teoretyczna pracy była napisana dość powierzchownie. Odnosi się wrażenie, że praca była pisana w pośpiechu i Doktorant nie miał czasu na wnikliwą analizę poprawności formy redakcyjnej rozprawy doktorskiej.

6. Podsumowanie recenzji

Na zakończenie recenzji chciałbym podkreślić, że rozprawa doktorska mgr. Łukasza Lewandowskiego zatytułowana "New Photocatalysts Covered in Graphene" przedstawia ciekawe rozwiązane problemu oceny funkcjonalności fotokatalizatorów modyfikowanych grafenem do wytwarzania wodoru z wody, czy oczyszczania wody z fenolu. Znaczącą wartość tej pracy stanowi aspekt aplikacyjny, co jest szczególnie ważne w kontekście pozyskiwania taniej energii czy wprowadzania nowych technologii do oczyszczania środowiska naturalnego z zanieczyszczeń czy toksycznych skażeń. Treść pracy zawiera stosunkowo dużo uwag merytorycznych, które nie powinny mieć miejsca w pracach naukowych tego typu. Związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Łukasza Lewandowskiego w dostatecznym stopniu spełnia wymagania pracy doktorskiej, o której jest mowa w

art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742) i w związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr. Łukasza Lewandowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

