

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Onura Cavdara pt.
Synthesis, characterization, and application of ZnIn₂S₄ - based
photocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution under the visible
light spectrum.**

Doktorant przedstawił pod ocenę dysertację składającą się z fotokopii trzech publikacji naukowych wraz z ich omówieniem oraz obszernego opisu stanu wiedzy w tematyce badań. Artykuły ukazały się w renomowanych czasopismach: International Journal of Hydrogen Energy (2021), Colloids and Surfaces A(2022) i Journal of Colloid and Interface Science (2023). Wszystkie mają wielu autorów, których łącznie jest 10-u. Doktorant jest wymieniany na pierwszym miejscu w każdej publikacji, ponadto jest autorem korespondującym w jednej z nich. Załączone oświadczenia podają, że Doktorant przeprowadził syntezę badanych związków i kompozytów, wykonał badania strukturalne, spektroskopowe i fotochemiczne. Opracował i zinterpretował wyniki oraz napisał wszystkie trzy manuskrypty.

Ocena merytoryczna

Poddane pod ocenę publikacje zawierają wyniki badań doświadczalnych, stąd wstęp teoretyczny w nich przedstawiony jest ograniczony do niezbędnego minimum. Dlatego decyzję o przygotowaniu obszernego opisu podstaw fotokatalitycznego wytwarzania wodoru oraz obecnego stanu wiedzy w zakresie wykorzystania do tego celu siarczków metali grupy *d* uważam za bardzo trafną i pomocną dla czytelnika. Opis ten jest wyczerpujący, przejrzyste zaprezentowany i podparty ponad dwustoma cytowaniami.

Celem zaprezentowanych badań była produkcja wodoru z wody i glicerolu. Jak wiemy fotony nie powodują rozkładu wymienionych cieczy, natomiast mogą przekazać swoją energię półprzewodnikom powodując wzbudzenie elektronów do pasma przewodnictwa. Jak pokazują liczne doświadczenia energia tych elektronów często wystarcza do redukcji wody, pod warunkiem doboru właściwego fotoczułego związku chemicznego. Doktorant wybrał znany ze swej aktywności fotochemicznej siarczek indowo-cynkowy (ZIS). Jednak dla podkreślenia oryginalności swoich poszukiwań naukowych połączył go z siarczkiem indowo-miedziowym (CIS) poprzez

syntezę kompozytu o oryginalnej strukturze, tj. mikrokulek ZIS i nanokropek CIS. Oczywiście wzbudzone elektrony mogą powrócić do pierwotnego stanu energetycznego wypromieniowując przechwyconą energię fotonów w postaci ciepła, ale jeśli zechcą opuścić półprzewodnik powodując redukcję substancji zewnętrznych to ich miejsce, dla zachowania równowagi ładunku elektrycznego muszą zająć elektrony pochodzące z utlenienia innych cząsteczek związku chemicznego. Może to być woda utleniająca się do tlenu, lub inne substancje, np. takie jakie wybrał Doktorant do swoich badań, czyli siarczki lub siarczany(IV) sodu. Opisany układ reakcyjny uzupełniają nanocząstki platyny osadzone na powierzchni ZIS lub ZIS-CIS. Wyniki zostały przedstawione w 2-ch artykułach. Badania dobrze zaplanowano i wykonano, obejmowały zaawansowane techniki syntezy oraz badań strukturalnych i mikroskopowych, takich jak EDS, TEM, XPS, (HR)XRD, skaning, PL, FTIR, UV-VIS, czy chromatografia gazowa do pomiaru ilości wydzielanego wodoru. W rezultacie Doktorant wykazał, że siarczek indowo-cynkowy nie tylko umożliwia otrzymanie wodoru z wody, ale także jego aktywność, mierzoną poprzez szybkość wydzielania gazu, można 2,5 krotnie zwiększyć dzięki osadzeniu na jego powierzchni nanokropek CIS oraz Pt. Ponadto udało się wykazać, że wpływ na aktywność kompozytu ZIS-CIS-Pt ma odczyn roztworu, w którym prowadzono syntezę, w rezultacie dobrano optymalną wartość pH.

W trzeciej zaprezentowanej publikacji Doktorant wykazał, że wodór można także wyprodukować z wodnego roztworu glicerolu dzięki wykorzystaniu siarczku indowo-cynkowego i oczywiście energii słonecznej (w badaniach wykorzystano 5% obj. roztwór glicerolu w wodzie). W tym przypadku został zsyntezowany kompozyt, w którym ZIS osadzono na dwuwymiarowych mikropłytkach oksychlorku bizmutu (BiOCl), którego główną przypisywaną rolę jest hamowanie rekombinacji wzbudzonych elektronów. Również i ten kompozyt został wzbogacony o nanocząstki platyny.

Zwróćmy uwagę, że w tym układzie wydzielany wodór może pochodzić z redukcji wody i/lub redukcji jonów wodorowych z dysocjacji kwasów organicznych, które z kolei powstają z fotoutleniania glicerolu. Autorzy publikacji nazywają ten proces reformingiem glicerolu. Utlenianie glicerolu, niestety, nie prowadzi do jego mineralizacji. W publikacji wymienione są następujące produkty rozkładu glicerolu: aldehyd octowy, aldehyd propionowy, akroleina, oraz kwasy mrówkowy i octowy (na rys. 7 Doktorant zapisał także CO_2 , ale nie znalazłem w tekście dowodów na jego powstanie). W rezultacie dochodzi do obniżenia pH roztworu z 7 do około 5. Właściwie należałoby się cieszyć, gdyż oznacza to większą siłę napędową (większa różnica potencjałów wzbudzonych elektronów i potencjału redoks jonów wodorowych) procesu

wydzielania wodoru, co zwykle przekłada się na wyższą szybkość tego procesu. Z drugiej jednak strony, o czym pisze Autor, niższe pH powoduje degradację oksy-chlorku bizmutu. Dlatego choć rezultaty są obiecujące, to konieczne jest studzenie entuzjazmu, gdyż, podając za Doktorantem, badane układy fotochemiczne nie są jeszcze stabilne i ulegają fotokorozji (ZIS) lub degradacji kwasowej BiOCl .

Podobnie jak w dwu poprzednich publikacjach Doktorant zastosował liczne i najnowocześniejsze techniki badawcze, które umiejętnie wykorzystuje, zaś wyniki na ogół poprawnie interpretuje.

Jak to zwykle bywa, dobra praca naukowa wzbudza apetyt na więcej i zachęca do pytań i próśb o rozwinięcie niedopowiedzeń. Oto kilka najważniejszych.

Strona 12/13

W wielu miejscach dysertacji, także w publikacjach Doktorant nazywa platynę lub jej związki współkatalizatorem. Z tekstu wynika także, że oznacza to zapobieganie rekombinacji wzbudzonych elektronów. Stąd dwa pytania:

1. Co to ma wspólnego z katalizą?
2. Na stronie 62 (dotyczy publikacji P2) Doktorant stwierdza, że $\text{In}(\text{OH})_2$ jest współkatalizatorem redukcji wody/jonów wodoru. Jakie są na to dowody, oraz czy działa on tak jak platyna?

Strona 15

Cytuję: Sacrificial reagents are crucial factor for PHE applications since the photo-generated holes must be scavenged to improve the charge separation.

Komentarz:

To zdanie jest poprawne tylko do miejsca '... scavenged to'. Dlaczego?

Strona 57 (dotyczy publikacji P1)

Cytuję: '...due to their high volume-to-surface ratio.'

Komentarz:

Błąd.

W publikacji P2 Doktorant przedstawia 4 etapowy mechanizm wydzielania wodoru na kompozycie ZIS-CIS-Pt (w omówieniu przedstawionym w dysertacji nie został powtórzony). Przytaczam fragment dotyczący etapu 4-go, który jest dla mnie niezrozumiały. Proszę o wyjaśnienie: "... (4) three different simultaneous reaction including reduction of Pt(II) to Pt(0), PHE hydrogen evolution over $\text{Pt}(\text{OH})_2$ and simultaneously formed metallic Pt,..."

Strona 66 (dotyczy publikacji P3)

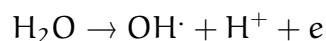
Dlaczego obserwowano obniżenie pH roztworu wywołane utlenieniem glicerolu do kwasu mrówkowego i octowego, skoro jony wodorowe powinny były redukować się do wodoru? (Ja uważam, że źródłem jonów wodorowych jest dysocjacja wymienionych kwasów, zaś Doktorant zdaje się uważać, że źródłem jonów wodorowych jest utlenianie wody.)

Strona 67 (dotyczy publikacji P3)

Cytuję: '(iii) the photogenerated hole over the composite oxidized the water molecules directing the formation of by-products and H^+ through hydroxyl radicals.'

Komentarz:

To zdanie jest niezrozumiałe. Ono sugeruje, że woda utlenia się do rodników hydroksylowych, przypuszczalnie tak:



Zaś te jony hydroksylowe miałyby dalej utleniać glicerol do wymienionych wcześniej aldehydów i kwasów. Proszę o dowody. Proszę mnie dobrze zrozumieć. Powyższa reakcja jest poprawna, ale po pierwsze, OH nie jest rodnikiem, lecz pozostaje związany (zaadsorbowany) z powierzchnią katalizatora, i po drugie, jest to reakcja pośrednia prowadząca w kolejnych 3 krokach do powstania tlenu cząsteczkowego.

Na tej samej stronie znajduje się jeszcze jedno zdanie dotyczące mechanizmu utleniania glicerolu, cytuję: 'This was the direct proof of the contribution of glycerol as a H^+ to be reduced by the photogenerated electron over the composite after photogenerated hole mediated glycerol oxidation.' To zdanie wprost mówi o bezpośrednim utlenianiu glicerolu na powierzchni katalizatora, a więc jest sprzeczne z powyżej zacytowanym. Zwrot 'hole mediated' jest błędny.

Ocena zgodności wniosków końcowych z celem

Cele badawcze zdefiniowane w dysertacji zostały osiągnięte.

Inne uwagi

Monografia została sporządzona starannie pod względem układu tematycznego, poziomu edycji tekstu, jakości wykresów oraz zdjęć.

Ocena dorobku naukowego

Doktorant jest współautorem siedmiu publikacji, oraz brał czynny udział w siedmiu konferencjach naukowych. Ponadto kierował projektem badawczym PRELUDIUM (2018) i brał udział w realizacji projektu SONATA (2016). W 2022 r. odbył 3 miesięczny staż naukowy na Uniwersytecie Mediolańskim.

Opinia podsumowująca

Stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymogi określone w Ustawie z dnia 20.07.2018 - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o przyjęcie dysertacji oraz dopuszczenie mgr inż. Onura Cavdara do dalszych etapów przewodu doktorskiego.