

Prof. dr hab. inż. Juan Carlos Colmenares Quintero
Kierownik zespołu
"Kataliza dla zrównoważonego przetwarzania
energii i ochrony środowiska, CatSEE"

Kasprzaka 44/52, PL-01 224 Warszawa
Tel.: +48 22 343 3215
Fax: +48 22 343 3448
e-mail: jcarloscolmenares@ichf.edu.pl
<http://photo-catalysis.org>

17 lutego 2025

Recenzja rozprawy doktorskiej pod tytułem:
**„MODYFIKOWANE, CIENKIE WARSTWY TLENKÓW MIEDZI ORAZ TYTANU
W PROCESACH FOTOELEKTROKATALITYCZNYCH”**

Autor: mgr Jakub Sowik

Współczesne wyzwania związane z ochroną środowiska oraz rosnącym zapotrzebowaniem na odnawialne źródła energii sprawiają, że fotokataliza i fotoelektrokataliza heterogeniczna zyskują coraz większe znaczenie w nauce i przemyśle. Procesy te, wykorzystujące półprzewodniki do inicjacji reakcji chemicznych z działaniem fotonu (światła), stanowią obiecujące technologie w wielu dziedzinach – od oczyszczania wody i powietrza po produkcję paliw alternatywnych (np. wodór).

Fotokataliza heterogeniczna (PC, z ang. PhotoCatalysis) opiera się na wykorzystaniu materiałów półprzewodnikowych, które absorbują promieniowanie UV lub widzialne, generując pary elektron-dziura. Te reaktywne cząstki mogą inicjować rozkładanie zanieczyszczeń organicznych, neutralizację patogenów czy nawet rozszczepianie wody w celu uzyskania wodoru jako czystego paliwa.

Fotoelektrokataliza heterogeniczna (PEC, z ang. PhotoElectroCatalysis) jest rozwinięciem fotokatalizy, w której zastosowanie dodatkowego przyłożonego napięcia zewnętrznego zwiększa efektywność reakcji. Dzięki temu proces ten pozwala na jeszcze bardziej efektywne przekształcanie energii słonecznej w energię chemiczną, co ma kluczowe znaczenie w rozwoju technologii konwersji energii.

Rozwój technologii związanych z fotokatalizą i fotoelektrokatalizą heterogeniczną koncentruje się na poprawie efektywności materiałów katalitycznych oraz ich dostosowaniu do absorpcji światła widzialnego (w tym, zaprojektowanie nowych fotoelektroreaktorów). Badania nad nowymi nanostrukturami oraz kompozytowymi materiałami półprzewodnikowymi mogą sprawić, że technologie te staną się jeszcze bardziej efektywne i powszechnie stosowane w codziennym życiu.

Przetawiona praca do recenzji obejmuje wyżej wymienione tematy naukowo-technologiczne, a dokładniej:

1. Fotoelektrokatalityczne oczyszczanie wody.
2. Produkcja energii – fotoelektrokatalityczne rozszczepianie wody do generowania wodoru, oferując ekologiczne źródło energii.
3. Zrównoważony rozwój – fotoelektrokataliza to procesy przyjazne środowisku, ponieważ nie wymagają dodatkowych reagentów (jedynie światła oraz w przypadku fotoelektrokatalizy – umiarkowanego napięcia) oraz użycia powszechnych na ziemi metali (np. Cu, Fe, Ti) do syntezy tychże fotoelektrokatalizatorów.
4. Wyższa efektywność konwersji energii – dzięki zastosowaniu napięcia w fotoelektrokatalizie możliwe jest uzyskanie większej kontroli nad procesami elektrodowymi, co zwiększa efektywność reakcji.

Przetawiona praca doktorska została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG) w Gdańsku pod bezpośrednim nadzorem prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej i dr inż. Anny Malanowskiej.

Ta praca doktorska zawiera w sumie 198 stron, w których autor zwięźle i systematycznie przedstawia swoje osiągnięcia naukowe. Praca jest oparta o 264 odnośniki literaturowe, i jest zorganizowana w standardowej formie rozpraw doktorskich. Rozprawa jest bardzo bogata w rysunki (w sumie 52) i tabele (w sumie 17).

Celem pracy było zbadanie nowoczesnych metod syntezy materiałów kompozytowych w postaci cienkich warstw o właściwościach fotoelektrokatalitycznych testowanych w reakcjach konwersji (redukcji) dwutlenku węgla, generowania wodoru (rozszczenie wody), i degradacja fenolu (detoksykacji wody). Bardzo ciekawym naukowym celem tej rozprawy jest zbadanie wpływu typu osadzonego związku hybrydowego z półprzewodnika typu perowskit lub delafosyt na cienkie filmy TiO_2 lub Cu_xO wytworzone na matrycy odpowiednio tytanowej lub miedzianej. Podczas otrzymywania kompozytów, doktorant wykorzystał metody powlekania obrotowego oraz natryskowego. Następnie wspomniane układy zostały przez mgr Jakuba Sowika przetestowane w procesie PEC konwersji CO_2 i/lub generowania H_2 i/lub rozkładu fenolu w wodzie. Dodatkowo, doktorant na podstawie analiz fizykochemicznych oraz elektrochemicznych zaproponował mechanizmy obserwowanych zmian.

Uważnie przeczytawszy prezentowaną rozprawę, można wydobyć z niej następujące odkrywcze i nowatorskie elementy:

- Zaprojektowano i zsyntetyzowano, (po raz pierwszy w ogólnodostępnej literaturze), z doskonałą precyzją, cienkie jednolite warstwy Cu_xO oraz TiO_2 wytwarzane bezpośrednio na folii lub porowatych matrycach. Niezwykle interesującym podejściem było osadzenie na układach (matrycach) $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ i TiO_2/Ti dodatkowych półprzewodników (w formie perowskitu lub delafosytu, $\text{REFeO}_3/\text{TNT}$ (gdzie $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{La}, \text{Tm}$) oraz AB_xO_y (lub AB_xS_y)/ $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ ($\text{CuFeO}_2, \text{ZnIn}_2\text{S}_4, \text{SrTiO}_3, \text{CuGaS}_2$ oraz CuCrO_2) ze zwiększoną aktywnością dla systemów PEC. Badania zrealizowane w ramach niniejszej serii obejmowały dobór warunków preparatyki stabilnych warstw tlenków miedzi na folii oraz gąbce wykonanej z tego metalu. Próbka składająca się z CuFeO_2 osadzonego na $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ (gdzie matrycą była gąbka Cu) wykazywała najwyższą aktywność pod kątem produkcji metanolu. Dla każdej z serii zostały zaproponowane mechanizmy powstawania cienkich warstw $\text{M}_x\text{O}_y/\text{M}$ oraz mechanizmy wzbudzenia i aktywności PEC.
- W literaturze naukowej i patentowej testowanymi układami w PEC są najczęściej folie metalu (lub stopy) oraz płaskie szkła przewodzące, natomiast przeprowadzone badania w tej rozprawie jednoznacznie wskazują, że stosowanie porowatych matryc (w niniejszej pracy: filc Ti oraz gąbki Cu) w procesach fotoelektrokatalitycznych zauważalnie podwyższa efektywność prowadzonych procesów.
- Budowa odpowiedniego fotoreaktora (wysoka wartość aplikacyjna tej rozprawy) do przetestowania otrzymanych układów w procesach PC lub/i PEC.
- Dzięki przeprowadzeniu licznych badań, w ostateczności zaproponowano stabilny układ który był z powodzeniem wykorzystywany w procesie PEC dla redukcji CO_2 do metanolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Warto podkreślić, że omówiony kompozyt składał się z CuFeO_2 osadzonego natryskowo na $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$, gdzie matrycą była gąbka Cu. Podsumowując, cały fotoelektrokatalizator został otrzymany na bazie łatwo dostępnych metali, w które obfituje nasza planeta, co razem z prostą metodą syntezy, wskazuje na wysoki poziom badań naukowych pod kątem zrównoważonego rozwoju.

Poniżej chciałbym przestawić kilka drobnych uwag, pytań lub/i wątpliwości, które nie umniejszają w żaden sposób mojej pozytywnej oceny pracy mgr Jakuba Sowika, i liczę na to że uzyskam na nie odpowiedzi podczas obrony dysertacji, mianowicie:

1. Jak zwiększyć wydajność reakcji otrzymywania metanolu (według pracy: po 24 godzinnym procesie wykryto niespełna 3,2 μmol metanolu) przy użyciu proponowanych kompozytów w redukcji CO_2 ? Czy może selektywność reakcji powinna być bardziej ukierunkowana na otrzymywanie tylko CO ?
2. Dla ułatwienia porównania materiałów przedstawionych w Tabeli nr 17 (strona 147), doktorant powinien (w kolumnie „Efektywność generowania MeOH ”) użyć tę samą jednostkę dla wszystkich materiałów.
3. Czy autor próbował przeliczyć wydajność produkcji metanolu i CO na jednostkę energii użytej podczas procesu?
4. Czy autor uważa, że przeprowadzenie badań typu „*Life Cycle Assessment (LCA)*” oraz „*Techno-Economic Analysis*” jest możliwe i ważne dla tego typu badań ujętych w ramach tej rozprawy?
5. Co doktorant sądzi o skalowaniu obydwu procesów (redukcji CO_2 i rozczepienia wody)? Jakie mogą być wyzwania w tym kierunku (zwiększenie skali)?
6. Jakie działania powinny być ukierunkowane na zwiększenie stabilności fotoelektrochemicznej lub/i regenerację kompozytowych fotoelektrokatalizatorów?

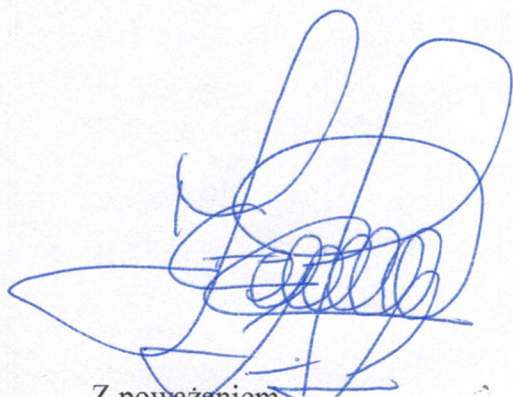
Wszystkie wyżej wymienione komentarze postrzegam jako oznakę samodzielności i dojrzałości naukowej, oraz zdolności kandydata do radzenia sobie z każdym tematem naukowym i otwartości na współpracę. Ponadto, na pochwałę zasługuje fakt, że zaprezentowane wyniki w niniejszej rozprawie doktorskiej mogą stanowić punkt wyjścia do rozwoju badań w kierunku nowych kompozytowych stabilnych fotoelektrochemicznie katalizatorów na rozbudowanych matrycach.

Dorobek naukowy magistra Jakuba Sowika jest bardzo dobry z ośmioma publikacjami, gdzie w trzech z nich jest pierwszym autorem (wszystkie publikacje z listy filadelfijskiej i w renomowanych czasopismach). Ponadto, mgr Sowik był kierownikiem projektu naukowego w ramach programu UGrants-Start, stypendystą/wykonawcą projektu naukowego w ramach Preludium BIS-1 z Narodowego Centrum Nauki w Polsce (NCN), i uczestniczył jako wykonawca w dwóch projektach naukowych, oraz w jednym badawczo-rozwojowym. Magister Jakub Sowik ma również na swoim koncie nagrody i wyróżnienia, jedną wartą podkreślenia jest Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za znaczące osiągnięcia na rok akademicki 2019/2020. Dodatkowo, podczas swojego doktoratu mgr Sowik wzbogacił swoje doświadczenie poprzez staż zagraniczny w Plataforma Solar de Almeria (Hiszpania) w grupie badawczej prof. Sixto Malato, oraz uczestnictwo w różnych konferencjach lokalnych (w Polsce) i międzynarodowych, jak i w wydarzeniach promujących naukę w Polsce.

Konkludując, stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Jakuba Sowika spełnia standardy zawarte w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024r. poz. 1571) w związku z czym wnosi się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne UG o dopuszczenie doktoranta do kolejnego etapu obrony doktorskiej.

Ponadto, w mojej ocenie, przedłożona rozprawa doktorska Pana mgr Sowika powinna zostać uznana za wyróżniającą się. Przemawia za tym mocne uzasadnienie (wyżej wymienione) dotyczące wysokich wartości odkrywczych i nowatorskich związków z syntezą nowych i zrównoważonych kompozytowych materiałów dla ochrony środowiska (oczyszczanie wody) i energii (redukcja CO₂, i generowanie H₂ z wody) przy zastosowaniu nowych rozwiązań inżynierskich fotoreaktorów.

W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne UG z prośbą o rozważenie nadania tej rozprawie rangi „wyróżniającej”.



Z poważaniem,

Prof. dr hab. inż. Juan Carlos Colmenares Quintero

Institute of Physical Chemistry PAS
Kasprzaka 44/52
01-224 Warsaw, Poland