



WYDZIAŁ
CHEMICZNY

Dr hab. Łukasz Ponikiewski, Prof. PG
Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
Ul. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
e-mail: lukasz.ponikiewski@pg.edu.pl
Tel. kontaktowy: +48 58 347 2518

Gdańsk, 11.02.2025 r.

Recenzja
dotycząca rozprawy doktorskiej pt.
„Modyfikowane, cienkie warstwy tlenków miedzi oraz tytanu
w procesach fotoelektrokatalitycznych”
oraz dorobku naukowego
Pana mgr. Jakuba Sowika
w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora

Strona formalna

Podstawą wykonania oceny rozprawy doktorskiej Pana mgra Jakuba Sowika było pismo (T000-ISZ/WCh-1628/24 z dn. 12.12.2024) Pana prof. dr. hab. Zbigniewa Kaczyńskiego, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Gdańskiego, w związku z uchwałą Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych UG o powołaniu mnie na recenzenta w postępowaniu o nadanie stopnia doktora nauk chemicznych. Opinię sporządziłam zgodnie z obowiązującymi aktami prawnymi na podstawie dostarczonej rozprawy doktorskiej.

Strona formalna

Dwutlenek węgla (CO_2) odgrywa kluczową rolę w efekcie cieplarnianym, pochłaniając i emitując promieniowanie podczerwone, co ogranicza ucieczkę ciepła z atmosfery i prowadzi

do wzrostu temperatury na Ziemi. Choć jest naturalnym składnikiem atmosfery, jego nadmierna emisja ze spalania paliw kopalnych, wylesiania oraz procesów przemysłowych przyczynia się do globalnego ocieplenia. W przeciwieństwie do pary wodnej CO_2 utrzymuje się w atmosferze przez setki lat, wzmacniając efekt cieplarniany. Obok metanu (CH_4) i podtlenku azotu (N_2O) jest jednym z głównych gazów cieplarnianych, a jego rosnące stężenie prowadzi do zmian klimatycznych i zakłóceń ekosystemów. Z tego względu redukcja emisji CO_2 stanowi jedno z największych wyzwań współczesnej nauki i technologii. W ostatnich latach intensywnie rozwijane są różne metody katalityczne, mające na celu konwersję CO_2 na produkty o wartości użytkowej lub jego skuteczniejsze usuwanie z atmosfery.

Przedłożona do recenzji praca pt. „**Modyfikowane cienkie warstwy tlenków miedzi oraz tytanu w procesach fotoelektrokatalitycznych**”, wykonana w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod opieką prof. dr hab. inż. Adrianny Zelaskiej-Medyńskiej oraz dr inż. Anny Malanowskiej, znakomicie wpisuje się w te trendy.

Rozprawa doktorska ma postać jednolitego dokumentu liczącego 198 stron. Układ treści jest tradycyjny – po krótkim wprowadzeniu następuje przegląd literatury oraz określenie celu i zakresu pracy. W dalszej części znajduje się opis metod doświadczalnych, omówienie wyników badań oraz ich dyskusja. Całość zamyka krótkie podsumowanie, wnioski oraz spis cytowanej literatury.

Na początku rozprawy umieszczono wykaz skrótów i symboli, co znacznie ułatwia czytanie dalszej części pracy. Część literaturowa obejmuje zagadnienia dotyczące zarówno fotokatalizy, jak i fotoelektrokatalizy. W tym rozdziale opisano również metody syntezy nanomateriałów, fotokatalizatorów i fotoelektrokatalizatorów. Omówiono rodzaje fotoelektrod oraz różne metody ich wytwarzania, a w dalszej części – typy fotoreaktorów i rodzaje elektrolitów stosowanych w procesach fotoelektrokatalitycznych. Bardzo istotnym elementem rozprawy jest rozdział poświęcony zastosowaniu tlenków metali w fotoelektrokatalizie – głównemu zagadnieniu pracy doktorskiej. Doktorant sprawnie porusza się w opisywanej tematyce, a tekst jest czytelny i stanowi odpowiednie wprowadzenie do dalszej części rozprawy. Warto podkreślić, że część literaturowa zawiera 196 cytowań, co świadczy o dogłębnym i wnikliwym omówieniu problemu.

Po części literaturowej doktorant zamieścił rozdział **Cel i Zakres Pracy**, w którym określił trzy główne cele:

1. opracowanie metod otrzymywania cienkich warstw Cu_xO i TiO_2 na powierzchni folii oraz porowatej matrycy zbudowanej z miedzi i tytanu;
2. zbadanie wpływu typu związku hybrydowego na właściwości fotoelektrod;
3. wyjaśnienie mechanizmów przeprowadzanych reakcji.

Ponadto przedstawił szczegółowy zakres badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej.

Część doświadczalna rozpoczyna się od spisu odczynników chemicznych użytych w badaniach, po czym przedstawiono szczegółowy opis syntez tlenków hybrydowych o wzorze $REFeO_3$ (gdzie RE = Gd, Eu, Sm, La, Tm), a także $CuFeO_2$, $ZnInS_4$, $SrTiO_3$, $CuCrO_2$, $CuGaS_2$, nanorurek TiO_2/Ti , mikrodrutów Cu_xO/Cu oraz nanopłatków Cu_xO/Cu . Dodatkowo omówiono metody syntez nanokompozytów typu $REFeO_3/TiO_2/Ti$ oraz $AB_xO_y/Cu_xO/Cu$.

W tej części doktorant szczegółowo opisuje również metodykę badań aktywności foto- i fotoelektrokatalitycznej w konwersji CO_2 , generowaniu wodoru (H_2) oraz degradacji fenolu. Do charakterystyki otrzymanych produktów zastosował szereg metod spektroskopowych, które także zostały dokładnie opisane. Na szczególne uznanie zasługuje liczba zastosowanych metod oraz rzetelność przeprowadzonych badań.

Rozdział **Wyniki Badań i Dyskusja** został podzielony na trzy części dotyczące: nanorurek TiO_2/Ti , mikrodrutów Cu_xO/Cu oraz nanopłatków Cu_xO/Cu .

Część 1. W przypadku nanorurek TiO_2 opisano optymalizację procesu anodowego utleniania w zależności od stężenia jonów F^- , zastosowanego napięcia, wpływu mieszania oraz czasu ultradźwiękowego oczyszczania matryc po zakończeniu procesu. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów doktorant wyznaczył optymalne parametry otrzymywania nanorurek ditlenku tytanu na płytce tytanowej oraz filcu tytanowym. W kolejnym kroku pracy opisano proces tworzenia kompozytów $REFeO_3/TiO_2/Ti$ na obu matrycach, a następnie przeprowadzono ich charakterystykę przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. Najciekawszą część stanowi jednak badanie aktywności foto- i fotoelektrokatalitycznej otrzymanych próbek w procesach generowania wodoru, degradacji fenolu oraz konwersji CO_2 . Na podstawie szeregu badań doktorant oszacował, że zastosowanie potencjału $+0,5$ V jest najbardziej optymalnym warunkiem dla procesu generowania wodoru. Najaktywniejszymi próbkami okazały się te modyfikowane $GdFeO_3$, dla których uzyskano odpowiednio $50,64 \mu mol H_2$ (dla płytki tytanowej jako matrycy) oraz $61,35 \mu mol H_2$ (dla filcu tytanowego jako matrycy). Największą ilość wodoru generowano przy zastosowaniu $0,075$ M roztworu glicerolu. W przypadku konwersji CO_2 badane kompozyty nie spełniły oczekiwań, a głównym produktem reakcji był wodór H_2 . Warto jednak zauważyć, że ilość wodoru generowana po 2 godzinach tego procesu była znacznie większa niż w doświadczeniach prowadzonych z glicerolem, osiągając $164,12 \mu mol H_2$ dla płytki tytanowej jako matrycy oraz $194,93 \mu mol H_2$ dla filcu tytanowego jako matrycy.

Część 2. Drugim głównym zagadnieniem omawianym w rozdziale **Wyniki Badań i Dyskusja** było opracowanie metody otrzymywania mikrodrutów Cu_xO na płytkach miedzianych. Podobnie jak w przypadku nanorurek TiO_2 , doktorant przeprowadził szereg badań, dzięki którym określił optymalne warunki procesu. Dla otrzymanych mikrodrutów zbadał ich właściwości fizykochemiczne. Na przykład, przy użyciu analizy dyfrakcji rentgenowskiej oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów, określił stosunek Cu_2O do CuO oraz udział innych związków w otrzymanych próbkach, a następnie skorelował te wartości z warunkami prowadzenia procesu syntezy mikrodrutów. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponował mechanizm wytwarzania warstw Cu_xO/Cu w formie mikrodrutów. Wyniki wskazują na duży potencjał badanych próbek pod kątem ich zastosowania w procesach

fotoelektrokatalizy. Z przykrością jednak odnotowałem problem niestabilności otrzymanych związków, objawiający się ich odpadaniem od matrycy. Niemniej jednak warto podkreślić znaczący nakład pracy włożony przez doktoranta w realizację tych badań.

Część 3. Ostatnim zagadnieniem omawianym w tym rozdziale jest preparatyka nanopłatków Cu_xO/Cu modyfikowanych za pomocą $CuFeO_2$, $ZnInS_4$, $CuCrO_2$, $SrTiO_3$ oraz $CuGaS_2$. Jak podkreślono w pracy, synteza tego typu struktur nanomateriałowych wynikała z wcześniejszych badań dotyczących mikrodrutów Cu_xO . W tej części skupiono się na poprawie stabilności otrzymanych warstw i należy stanowczo zaznaczyć, że przeprowadzone badania zakończyły się sukcesem. Dzięki odpowiedniemu doborowi parametrów procesu doktorant nie tylko uzyskał stabilne warstwy nanopłatków Cu_xO na matrycach miedzianych oraz w strukturze gąbczastej, lecz także – po dodaniu odpowiednich kompozytów AB_xO_y (AB_xS_y) – otrzymał stabilne próbki. Dla tak przygotowanych próbek doktorant przeprowadził badania aktywności foto- i fotoelektrokatalitycznej w procesie konwersji CO_2 do metanolu. Na podstawie szeregu eksperymentów oszacował, że najbardziej wydajnym kompozytem jest układ $CuFeO_2(500)/Cu_xO/Cu$ osadzony na gąbce, w którym występuje efekt synergii między procesem katalitycznym a właściwościami półprzewodnikowymi materiału.

Dużą zaletą tego procesu są jego łagodne warunki reakcji, obejmujące:

- promieniowanie z zakresu widzialnego (>420 nm),
- temperaturę pokojową,
- ciśnienie standardowe,
- zastosowanie nietoksycznego elektrolitu.

Budującym aspektem pracy jest również to, że w dyskusji wyników doktorant zaproponował potencjalne przyszłe modyfikacje mające na celu dalszą poprawę efektywności fotoelektrokatalitycznej konwersji CO_2 .

Rozprawa napisana jest poprawnym językiem polskim z uwzględnieniem słownictwa chemicznego. Można w niej jednak znaleźć drobne uchybienia natury językowej, edytorskiej, bądź niepoprawne sformułowania. Poniżej pozwolę przytoczyć kilka z nich a także sformułować pewne sugestie, uwagi i pytania do których proszę o odniesienie się podczas obrony:

- do części **Cel i zakres pracy** mam dwie uwagi. W punkcie (ii) celu pracy sugerowałbym podać w nawiasie, o jakie związki hybrydowe chodzi. Punkt (iii) budzi również moje wątpliwości – jest zbyt skrótowy. Nie wiadomo, o jakich mechanizmach reakcji mowa, ani w obecności jakich materiałów mają one zachodzić;

- w opisie preparatyki $SrTiO_3$ (strona 56) widnieje zdanie: „Mianowicie, do otrzymanego proszku dodawano KCl w ilości 20% całkowitej masy otrzymanego proszku”. Zdanie jest to bardzo mylące i skrótowe. Proponowałbym dopisać co było otrzymanym proszkiem;

- w opisie preparatyki $CuGaS_2$ (strona 57) opisywany jest cykl naprzemiennego stosowania próżni i gazu obojętnego w tym przypadku N_2 wraz ze zmianą temperatury. Nie do końca rozumiem cel przeprowadzanej procedury i ogrzewania najpierw do $90^\circ C$ a później do $270^\circ C$. Czy reakcja zachodziła już w temperaturze $90^\circ C$?

- strona 57, zapis „susząno strumieniem azotu” powinno być raczej „susząno w strumieniu azotu”;
- w opisie otrzymywania kompozytów typu $\text{REFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ podany jest opis sporządzania pasty zawierającej REFeO_3 . Z opisu wynika, że sporządzono pastę która zawiera w sobie wszystkie metale ziem rzadkich. Czy tak powinno być?
- na stronie 61 widnieje zapis: „Ponadto mikroskop był sprzężony w spektrometr rentgenowski...”. Powinno być raczej: mikroskop był sprzężony ze spektrometrem...”.
- w mojej opinii na stronie 77 widnieje nieścisłość w zdaniu: „O ile średnie długości nie różnią się znacząco pomiędzy matrycami o tyle możemy zaobserwować w przybliżeniu dwukrotnie większą średnicę otworu oraz grubość ścian w przypadku próbek otrzymanych na filcu.” Zdanie to nie do końca jest zgodne z rysunkiem znajdującym się poniżej na tej samej stronie. Na diagramach wyraźnie widać, że średnica otworu jest praktycznie dwukrotnie mniejsza dla nanorurek otrzymanych na filcu. Proszę wyjaśnić co jest zgodne z eksperymentami, rysunek, czy opisujące go zdanie?
- na stronie 84 błędnie zapisane grupy przestrzenne układów krystalograficznych. Poprawny zapis: P6mm , Ia-3d ;
- strona 94, zdanie: „- fotokataliza roztworu fenolu bez obecności fotokatalizatora oraz proces PEC z wykorzystaniem płytki Ti, nie wykazały doprowadziły do rozkładu fenolu.” Zdanie dla mnie niezrozumiałe;
- strona 95 zdanie: „ będące składowymi materiału najwyższą efektywność w procesie PEC generowania wodoru.” W tym przypadku domyślam się co autor miał na myśli, ale budowa zdania fatalna;
- dlaczego w przypadku otrzymywania mikrodrutów użyto jako źródła jonów fluorkowych NaF , a w przypadku nanorurek TiO_2 tym źródłem był NH_4F ?
- strona 104, jeżeli wraz ze wzrostem stosowanego napięcia elektrycznego długość struktur wzrasta, a średnica maleje jak wytłumaczyć anomalię w tabeli dla parametrów procesu $0,35\%_{40\text{V}}_{400^\circ\text{C}}_{60\text{min}}$?
- czym wytłumaczyć różną zmianę średniej długości wytworzonych warstw (tabela 10) pomiędzy próbkami $0,35\%_{30\text{V}}_{400^\circ\text{C}}$ i $0,5\%_{40\text{V}}_{400^\circ\text{C}}$ wraz ze wzrostem czasu kalcynacji?
- na stronie 124 podana jest temperatura odwodnienia wodorotlenków 40°C . Czy wartość podana jest poprawna?
- na stronie 129 doktorant wymienia otrzymane proszki: CuFeO_2 , ZIS , SrTiO_3 , CuGaS_2 oraz CuCrO_2 . Wyglądałoby lepiej, gdyby w szeregu podanych wzorów chemicznych pojawił się też wzór ZnIn_2S_4 zamiast ZIS , tym bardziej, że w kolejnym zdaniu ten wzór się pojawia. Ten sam problem na stronach 137 i 143.
- tabela 16. Dlaczego dla układów na płytkach $\text{CuFeO}_2(500)/-0,3 \text{ V/VIS}/ 24\text{h}$ ($\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ P) zmniejszenie ilości pasty z $500 \mu\text{g}$ na $300 \mu\text{g}$ poprawiło wydajność procesu?
- co ciekawe, doktorant zacytował w pracy 264 pozycje literaturowe, używając w spisie literatury poprawnych skrótów czasopism. Wymieniając jednak swój dorobek naukowy na osiem publikacji w sześciu skrótach czasopism są zapisane niepoprawnie, a czasami doktorant ich w ogóle nie stosuje;

Przedstawiona praca doktorska stanowi cenny materiał eksperymentalny. Treść rozprawy, a w szczególności dyskusja wyników, dowodzą, że mgr Jakub Sowik opanował wiedzę teoretyczną z zakresu chemii nieorganicznej i organicznej oraz różnych metod spektroskopowych. Przeprowadzone badania świadczą również o tym, że doktorant zdobył dużą wiedzę praktyczną związaną z planowaniem badań oraz interpretacją wyników.

Mgr Jakub Sowik jest współautorem ośmiu artykułów naukowych, opublikowanych w latach 2020-2023 w czasopismach wydawanych przez Elseviera (*J. Solid State Chem.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, *Appl. Surf. Sci.*, *J. Environ. Chem. Eng.*, *Adv. Collid Interface Sci.*), RSC Publishing (*Dalton Trans.*), MDPI (*Catalysts*) oraz Wiadomości Chemiczne. W trzech z wymienionych powyżej artykułów naukowych doktorant jest pierwszym współautorem, a jeden z tych artykułów odzwierciedla tematykę zawartą w rozprawie doktorskiej. W jego dorobku znajduje się również uczestnictwo w ośmiu konferencjach krajowych i międzynarodowych, a także udział w projektach finansowanych przez NCN (jako główny wykonawca). Mgr Jakub Sowik odbył także półroczny staż naukowy w Platforma Solar de Almería, Tabernas, Hiszpania, w grupie badawczej prof. Sixto Malato.

W mojej ocenie praca spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Ponikiewski tu kate