

prof. dr hab. inż. Sylwia Mozia
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Szczecin, 11 lutego 2025 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Jakuba Sowika
pt. „Modyfikowane, cienkie warstwy tlenków miedzi oraz tytanu w procesach
fotoelektrokatalitycznych”

Fotokatalityczne wytwarzanie wodoru, uważnego za paliwo przyszłości, a także fotokatalityczna konwersja CO₂ do użytecznych produktów stały się w ostatnich latach jednymi z najintensywniej rozwijanych kierunków badań w zakresie fotokatalizy. Zainteresowania badaczy skupiają się m.in. na opracowaniu nowych, aktywnych fotokatalizatorów, które można wzbudzić promieniowaniem widzialnym, co umożliwiłoby wykorzystanie energii słonecznej. Badania te obejmują również poprawę efektywności procesu, a jedną ze ścieżek jest połączenie procesów fotokatalitycznych i elektrochemicznych. Uwzględniając powyższe, przedstawiona do recenzji rozprawa doskonale wpisuje się w aktualne trendy badawcze. Doktorant postawił sobie za cel opracowanie nowych materiałów fotokatalitycznych w postaci kompozytów wytwarzanych na folii (płytki) lub porowatych matrycach, co rozwiązuje problem ich separacji z roztworu w procesach fotokatalitycznych i fotoelektrochemicznych. Pierwsza grupa materiałów obejmowała kompozyty na bazie nanorurek TiO₂ na folii lub filcu z Ti (TiO₂/Ti) z osadzonymi na nich półprzewodnikami typu REFeO₃ (gdzie RE = Gd, Eu, Sm, La lub Tm). Natomiast druga grupa materiałów to układy na bazie Cu_xO na folii lub gąbce z Cu (Cu_xO/Cu) oraz półprzewodników AB_xO_y lub AB_xS_y, takich jak CuFeO₂, SrTiO₃, CuCrO₂, ZnIn₂S₄ lub CuGaS₂. Badania obejmowały opracowanie metod otrzymywania ww. materiałów, ich charakterystykę i określenie aktywności w procesach fotoelektrokatalitycznej konwersji CO₂ do użytecznych produktów, fotoelektrokatalitycznego generowania H₂, bądź rozkładu zanieczyszczeń organicznych, a także wyjaśnienie mechanizmu reakcji.

Praca doktorska była realizowana na Uniwersytecie Gdańskim, promotorem była prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska, a promotorem pomocniczym – dr inż. Anna Malankowska. Badania były prowadzone w ramach projektu PRELUDIUM BIS 1 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Rozprawa ma klasyczny układ. Na początku pracy znajduje się wykaz skrótów i symboli, po którym zamieszczono wprowadzenie. Część literaturowa obejmuje przegląd literatury przedmiotu. Następnie przedstawiono cel i zakres badań. Część doświadczalna zawiera metodykę badań. Po niej znajduje się rozdział zatytułowany „Wyniki badań i dyskusja”. Rozprawę zamykają: rozdział z podsumowaniem i wnioskami, spisy rysunków i tabel oraz wykaz literatury. W pracy zamieszczone zostały ponadto streszczenia w językach polskim i angielskim oraz dorobek naukowy Doktoranta.

W rozdziale 1 znajduje się szerokie wprowadzenie do tematu rozprawy, ukierunkowane na problematykę efektu cieplarnianego i wyjaśnienie na tym tle celu badań związanego

z wytwarzaniem wodoru i konwersją CO₂. W rozdziale 2 przedstawiono zagadnienia z zakresu fotokatalizy heterogenicznej i fotoelektrokatalizy, obejmujące rodzaje i metody wytwarzania fotokatalizatorów i fotoelektrod, typy fotoreaktorów i stosowane elektrolity. W podsumowaniu wyjaśniono nowatorski charakter prowadzonych badań na tle aktualnego stanu wiedzy oraz zasadność ich podjęcia.

W rozdziale 3 zamieszczono cel główny i cele szczegółowe, a także zakres pracy. Przedstawiono również główne hipotezy badawcze.

W rozdziale 4, zatytułowanym „Część doświadczalna”, zamieszczono spis stosowanych odczynników, omówiono metody otrzymywania fotokatalizatorów i fotoelektrod, a także techniki stosowane do charakterystyki morfologii i właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów. Wyjaśniono tu szczegółowo, jaka część badań była prowadzona we współpracy ze specjalistami w zakresie technik mikroskopowych i spektroskopowych. Rozdział 4 zawiera również omówienie metodyki badań aktywności fotokatalitycznej i fotoelektrokatalitycznej. Przedstawiono także sposób prowadzenia analizy składu fazy gazowej i fazy ciekłej.

Rozdział 5 obejmuje wyniki badań i ich dyskusję. W podrozdziale 5.1 przedstawiono układy na bazie nanorurek TiO₂ na folii (P) lub filcu tytanowym (FF), pokrytych warstwą perowskitów typu REFeO₃. Pierwsza część badań poświęcona została doborowi warunków otrzymywania nanorurek TiO₂ na folii tytanowej. Nanorurki otrzymane w wybranych warunkach na folii i filcu, a także serię materiałów REFeO₃ oraz kompozytów REFeO₃/TiO₂/Ti poddano analizie z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii UV-vis techniką rozproszonego odbicia (UV-vis/DRS) oraz spektroskopii fotoluminescencyjnej (PL). Zbadano również aktywność fotokatalityczną i fotoelektrokatalityczną wytworzonych materiałów. Stwierdzono, że w zastosowanych warunkach eksperymentu żaden z otrzymanych materiałów nie wykazał aktywności w konwersji CO₂ do produktów zawierających węgiel. Wszystkie materiały były natomiast aktywne w produkcji wodoru. W przypadku fotokatalizy proces ten prowadzono w układzie zawierającym wodny roztwór glicerolu z dodatkiem K₂PtCl₄. Wykazano, że najwyższą aktywnością w elektrokatalitycznej produkcji wodoru charakteryzował się materiał na bazie GdFeO₃ osadzony na nanorurkach TiO₂ wytworzonych na filcu (Pt/GdTNT FF). Badanie stabilności tego kompozytu wykazało jednak spadek jego aktywności w 5 kolejnych cyklach pracy. Proces fotoelektrokatalizy zastosowano również do rozkładu fenolu. W tym przypadku najwyższą aktywnością charakteryzowały się kompozyty na bazie TmFeO₃. W kolejnej części badań wyznaczono wartości energii przerwy międzypasmowej i potencjału pasma płaskiego badanych materiałów. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano mechanizmy procesów rozkładu fenolu i wytwarzania wodoru na drodze fotoelektrokatalizy z wykorzystaniem kompozytu GdTNT FF.

Podrozdział 5.2 przedstawia badania mikrodrutów Cu_xO na płytce Cu (Cu_xO/Cu). W pierwszej części badań skupiono się na doborze warunków preparatyki, natomiast w dalszych etapach scharakteryzowano otrzymane materiały z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS), spektroskopii UV-vis/DRS, analizy termogravimetrycznej i analiz fotoelektrochemicznych. Zaproponowano również mechanizm wytwarzania warstw Cu_xO/Cu metodą utleniania anodowego. Stwierdzono, że otrzymane materiały posiadały właściwości korzystne w kontekście ich potencjalnego zastosowania w procesach generowania wodoru lub konwersji CO₂, jednak ich niska stabilność mechaniczna wykluczyła ich wykorzystanie w fazie ciekłej.

W podrozdziale 5.3 omówiono badania kompozytów na bazie nanopłatek Cu_xO na płytках lub gąbkach Cu. Uwzględniając niską stabilność mechaniczną materiałów opisanych w podrozdziale 5.2, w tej części badań zaproponowano zmianę podejścia do wytwarzania cienkich warstw Cu_xO . W pierwszej etapie opracowano warunki wytwarzania materiałów $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$. Następnie otrzymano proszki CuFeO_2 , SrTiO_3 , CuCrO_2 , ZnIn_2S_4 i CuGaS_2 . W kolejnym etapie opracowano sposób ich osadzania metodą natryskową na matrycach $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$. Kompozyty scharakteryzowano przy użyciu metod mikroskopowych i spektroskopowych, a także określono ich aktywność w procesach fotokatalizy i fotoelektrokatalizy, w obecności promieniowania widzialnego. W procesie fotoelektrokatalitycznej konwersji CO_2 jako główne produkty zidentyfikowano CH_3OH i CO . Najwyższą aktywnością charakteryzował się materiał na bazie CuFeO_2 osadzonego na gąbce, oznaczony jako CFO(500)/ $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ G. Stwierdzono jednak, że ilość głównego produktu (CH_3OH) była niewielka (3,2 μmol po 24 h eksperymentu). W celu potwierdzenia, że źródłem metanolu jest CO_2 , a nie inne związki węgla obecne w roztworze, przeprowadzono eksperyment, w którym wykorzystano CO_2 zawierający izotop ^{13}C . W oparciu o analizy metodami magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) wykazano, że powstający w procesie fotoelektrokatalizy CH_3OH jest w istocie produktem konwersji CO_2 . W dalszej części tego rozdziału zaproponowano mechanizm fotoelektrokatalitycznej konwersji CO_2 w obecności kompozytu $\text{CuFeO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$.

Dyskusję wyników zamyka rozdział 6, w którym zamieszczono podsumowanie i główne wnioski wynikające z badań.

Rozprawa została przygotowana z dużą dbałością o stronę edytorską, jednak Doktorantowi nie udało się uniknąć drobnych błędów maszynowych i językowych, np. „antropologicznego” zamiast „antropogenicznego” (str. 11), „temperatura” (str. 26), „w miejscu bliższym źródle ciepła” (str. 28), „wiedza odnośnie na temat” (str. 30), „zakończaniu” (str. 60), „analizę Mott-Schottky” (str. 68), „ μL ” zamiast „ μg ” (str. 142), itp. Moją uwagę zwróciły również następujące kwestie:

- Na str. 47 znajduje się niezbyt fortunne wyjaśnienie: „Zazwyczaj procesy fotokatalityczne prowadzone bez udziału reagenta eliminowanego charakteryzują się niższą efektywnością (lub całkowitym brakiem produktu) niż tożsamy proces z udziałem wspomnianego reagenta eliminowanego”.
- Na rys. 11 zastosowano różne powiększenia zdjęć TNT P i TNT FF, co utrudnia analizę danych. Podobna uwaga dotyczy rys. 14.
- Na str. 77 znaleźć można wyjaśnienie: „możemy zaobserwować w przybliżeniu dwukrotnie większą średnią średnicę otworu oraz grubość ścian w przypadku próbek otrzymanych na filcu”. Z danych przedstawionych na rys. 12 i w tabeli 4 wynika jednak, że w przypadku próbki TNT FF średnia średnica wewnętrzna była mniejsza niż w przypadku TNT P.
- Na str. 86-87 znajduje się dyskusja na temat zmian wielkości absorbancji i intensywności fotoluminescencji po modyfikacji materiałów REFeO_3 platyną. Na rys. 19 i 20 nie zamieszczono jednak skali, co utrudnia śledzenie dyskutowanych zmian.
- Na rys. 23 b) opis osi rzędnych sugeruje, że odnosi się ona do stężenia fenolu wyrażonego w procentach, co wprowadza czytelnika w błąd.
- Na str. 97 przedstawiono niejasne uzasadnienie roli GdFeO_3 w badanych materiałach: „obecność GdFeO_3 w zaproponowanym kompozycie skutkuje obecnością dodatkowych poziomów energetycznych (wynikających z budowy pasmowej półprzewodnika), które usprawniają zajście procesu wzbudzenia TiO_2 ...”.

- Na str. 104 znajduje się wyjaśnienie: „wraz ze wzrostem stosowanego napięcia elektrycznego długość struktur wzrasta, a średnica maleje”. Dane przedstawione w tabeli 9 nie potwierdzają jednak takiej zależności w przypadku średnicy.
- Na rys. 40 nie zaznaczono zidentyfikowanych faz krystalicznych, przez co trudno śledzić dyskusję znajdującą się na str. 129.
- Na str. 139 przedstawiono opis układu do badania procesu fotoelektrokatalizy w obecności promieniowania widzialnego. Odniesiono się do temperatury pomieszczenia, nie podano jednak temperatury roztworu.

Podczas obrony chciałabym poznać stanowisko Doktoranta w odniesieniu do następujących pytań i komentarzy, które nasunęły mi się podczas lektury rozprawy:

1. Na str. 51 wskazano, że badania w ramach realizacji pracy doktorskiej obejmowały m.in. opracowanie metod syntezy $GdFeO_3$, $EuFeO_3$, $SmFeO_3$, $LaFeO_3$, $TmFeO_3$, $CuFeO_2$, $ZnIn_2S_4$, $CuCrO_2$, $SrTiO_3$ i $CuGaS_2$. W metodyce badań przy opisie metod wytwarzania tych związków znaleźć można odwołania do publikacji omawiających ich otrzymanie. Wobec powyższego, jaki był wkład Doktoranta w opracowanie ww. metod?
2. W podrozdziale 5.1 przedstawiono wyniki badań materiałów na bazie TiO_2/Ti , $REFeO_3$ i związków Pt. Wskazano, że związki Pt osadzano w procesie fotokatalizy równocześnie z generowaniem wodoru. Jaki był cel takiego podejścia? Dlaczego nie wytworzono kompozytów z platyną w oddzielnym etapie, przed ich zastosowaniem w procesie fotokatalizy? Czy w przypadku fotoelektrokatalizy również osadzano związki Pt metodą „in situ”? Tak sugerują dane w tabeli 2, ale w metodyce i dyskusji wyników trudno znaleźć odniesienie do tej kwestii. W jakiej postaci występowała platyna? Czy jej ilość osadzona na $REFeO_3$ była jednakowa w przypadku każdego z badanych materiałów? Czy kompozyty bez dodatku platyny były aktywne w analizowanych procesach? Czy obecność osadzonej w warunkach procesu platyny miała wpływ na wielkości przedstawione na rys. 24 i 25? Na rys. 26 przedstawiono mechanizm generowania wodoru w obecności $GdTiO_3$ FF. W mechanizmie tym nie uwzględniono jednak roli Pt. Dlaczego?
3. Na str. 93 wskazano, że spadek aktywności kompozytu Pt/ $GdTiO_3$ FF w kolejnych cyklach pracy może wynikać m.in. z wypłukiwania osadzonego perowskitu oraz związków platyny. Czy analizowano skład roztworu, żeby potwierdzić te przypuszczenia?
4. We wnioskach (str. 158) znaleźć można zdanie: „Już sama mieszanina Cu_2O/CuO wytworzona na matrycy Cu prowadziła do powstania produktów (CH_3OH oraz CO) w procesie PEC redukcji CO_2 pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego, co świadczy o wysokim potencjale aplikacyjnym”. Jak do wspomnianego wysokiego potencjału aplikacyjnego można odnieść stabilność tego materiału w warunkach procesu elektrokatalizy, a także ilość powstających produktów?

Powyższe uwagi mają głównie charakter dyskusyjny i w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości naukowej rozprawy. Założony cel pracy został osiągnięty. Doktorant bardzo dobrze opanował metodykę badawczą, wykazując się jednocześnie wysokimi umiejętnościami w zakresie prowadzenia badań, interpretacji danych pomiarowych oraz formułowania na tej podstawie wniosków. Docenić należy ogrom pracy włożony w opracowanie metod wytwarzania materiałów kompozytowych. Pomimo niepowodzeń w syntezie stabilnych podłoży na bazie mikrodrutów Cu_xO , Doktorant potrafił wyciągnąć z wykonanych badań wnioski i zaproponować alternatywne rozwiązanie, co potwierdza jego bardzo dobre przygotowanie do pracy naukowej.

Za szczególne osiągnięcia Doktoranta uważam:

- opracowanie metod otrzymywania cienkich warstw Cu_xO na folii oraz gąbce z Cu,
- opracowanie metod otrzymywania i charakterystykę kompozytów $\text{REFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, a także zbadanie możliwości ich wykorzystania w procesie wytwarzania H_2 i rozkładu zanieczyszczeń organicznych,
- opracowanie metod otrzymywania i charakterystykę kompozytów na bazie nanopłatków Cu_xO osadzonych na Cu oraz zawierających CuFeO_2 , SrTiO_3 , CuCrO_2 , ZnIn_2S_4 lub CuGaS_2 , a także zbadanie możliwości ich wykorzystania w procesie wytwarzania H_2 i konwersji CO_2 do CH_3OH i CO,
- udowodnienie, że źródłem węgla wchodzącego w skład CH_3OH otrzymanego w procesie fotoelektrokatalizy był CO_2 wprowadzany do układu reakcyjnego,
- zaproponowanie mechanizmów procesów elektrokatalitycznych prowadzonych z wykorzystaniem kompozytów $\text{CuFeO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ oraz GdTNT FF na przykładzie konwersji CO_2 oraz wytwarzania H_2 i rozkładu fenolu.

Rozprawa doktorska mgra Jakuba Sowika spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgra Jakuba Sowika do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Rydek Nowak