



Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 13 grudnia 2023 r.

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr Kamila Urbanka pt.: „Redukcja CO₂ w obecności kompozytów fotokatalizatorów półprzewodnikowych”
Promotor: prof. dr hab. Wojciech Macyk (Uniwersytet Jagielloński w Krakowie)**

Szybki rozwój cywilizacyjny jest nierozzerwanie związany ze zwiększającym się zapotrzebowaniem na energię, którą w dalszym ciągu produkuje się głównie z wykorzystaniem surowców kopalnych. Spalaniu tradycyjnych paliw towarzyszy między innymi emisja dużych ilości ditlenku węgla. Zwiększająca się zawartość tego gazu w atmosferze może powodować niekorzystne zjawiska klimatyczne, dlatego naukowcy prowadzą badania, które pozwoliłyby na zhamowanie wzrostu stężenia CO₂ i zamknięcie obiegu węgla w przyrodzie.

Doniesienia literaturowe wskazują, że jednym z obiecujących rozwiązań wspomnianego problemu może być zastosowanie fotokatalizatorów, które umożliwiłyby redukcję ditlenku węgla przy użyciu energii słonecznej. Bardzo popularnym materiałem wykorzystywanym w procesach fotokatalitycznych jest TiO₂. Niestety, nie wykazuje on zadowalającej aktywności w fotokatalitycznej redukcji CO₂ przy użyciu wody jako donora elektronów. Biorąc to pod uwagę Pan mgr Kamil Urbanek podczas realizacji swojej pracy doktorskiej podjął się opracowania układów, które charakteryzowałyby się większą fotoaktywnością we wspomnianym procesie niż ditlenek tytanu.

Podczas realizacji pracy Doktorant zsyntezował takie materiały jak: spinele cynowo-żelazowy, cynkowo-żelazowy, cynkowo-kobaltowy, a także siarczki kadmu, miedzi, miedzi-kadmu oraz tlenki miedzi, cyny, ceru, wolframu i wolframiany kobaltu, miedzi. Dokonał charakterystyki ich właściwości fizykochemicznych, a następnie przetestował aktywność wytworzonych układów w procesie fotokatalitycznej redukcji CO₂, samych jak i w połączeniu z TiO₂. Wybrane ze wspomnianych materiałów zmodyfikował poprzez osadzenie na ich powierzchni nanocząstek metalicznej platyny.

Rozprawa doktorska Pana mgr Kamila Urbanka zawiera 133 strony i składa się z rozdziałów zawierających wstęp teoretyczny, cel pracy, metodykę badań, wyniki badań, podsumowanie, bibliografię i spis dorobku naukowego Doktoranta. Na końcu pracy dołączono także oświadczenia współautorów publikacji wchodzących w skład ocenianej rozprawy doktorskiej.

W części teoretycznej Pan mgr Kamil Urbanek zawarł informacje na temat podstaw fizycznych fotokatalizy heterogenicznej, teorii pasmowej ciał stałych, istoty fotokatalitycznej redukcji CO₂ oraz rodzajów i właściwości katalizatorów stosowanych w tym procesie. Ponadto omówił fizyczne podstawy wybranych metod badawczych, które wykorzystał podczas realizacji badań do charakterystyki wytworzonych katalizatorów. Ta część pracy sprawia bardzo dobre wrażenie. Mimo, że nie jest zbyt rozbudowana, to zawiera syntetyczny i klarowny opis zasady działania fotokatalizatorów oraz metod, które mogą posłużyć do określania ich właściwości. Stanowi bardzo dobre wprowadzenie do opisu wyników badań zamieszczonego w dalszej części pracy. Przedstawione rysunki są przejrzyste, zawierają bardzo przydatne informacje i zostały wykonane z dużą starannością.

W części doświadczalnej Pan mgr Kamil Urbanek przedstawił szczegóły dotyczące syntezy katalizatorów przygotowanych podczas realizacji pracy doktorskiej. Ich właściwości fizykochemiczne zostały scharakteryzowane przy użyciu takich metod jak: dyfraktometria proszkowa, fluorymetria rentgenowska, skaningowa mikroskopia elektronowa połączona ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, transmisyjna mikroskopia elektronowa, spektroskopia mössbauerowska, porozymetria, dynamiczne rozpraszanie światła, spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim oraz spektrofotometria odbiciowa. Ponadto, Doktorant podczas analizy właściwości elektrochemicznych wspomnianych materiałów dokonał m.in. pomiarów potencjału krawędzi pasma przewodnictwa, fotonapięć powierzchniowych i fotoprądów. W części doświadczalnej pracy znajduje się również opis procedury umożliwiającej wyznaczenie aktywności badanych układów w procesie redukcji ditlenku węgla.

Przeprowadzone testy nie wykazały znaczącej aktywności zsyntezowanych materiałów w analizowanej reakcji, gdy działały one samodzielnie. Dlatego Doktorant w kolejnym etapie pracy przygotował kompozyty zawierające oprócz nich TiO_2 . W przypadku układów zawierających tlenki ceru, cyny, wolframu, a także spinele kobaltowy i cynkowo-kobaltowy utworzenie kompozytów nie prowadziło do zwiększenia wydajności badanego procesu. W związku z tym Pan mgr Kamil Urbanek podjął próbę aktywacji tych materiałów poprzez zdeponowanie na ich powierzchni nanocząstek platyny. Pomimo tego ich aktywność pozostała na nie zmienionym poziomie. W przypadku pozostałej grupy katalizatorów testy ich aktywności w fotokatalitycznej redukcji CO_2 wykazały istotną poprawę wydajności tego procesu w obecności układów dwuskładnikowych (kompozytów z wykorzystaniem TiO_2) w porównaniu do materiałów zawierających tylko jeden składnik. W celu określenia wpływu poszczególnych parametrów katalizatorów na ich aktywność w procesie fotokatalitycznej redukcji CO_2 Doktorant wykonał szereg pomiarów właściwości fizykochemicznych zastosowanych układów oraz określił mechanizm zachodzących reakcji. Potwierdził występowanie heterozłączy, złączy o mechanizmie typu S, a także możliwość sensybilizacji TiO_2 .

Do najważniejszych osiągnięć pracy należy zaliczyć:

- wykazanie, że skuteczne w procesie fotokatalitycznej redukcji CO_2 mogą być zarówno połączenia półprzewodników typu p z półprzewodnikami typu n, jak połączenia typu n-n,
- wykazanie (na przykładzie układu CuO/TiO_2), że połączenia typu p-n nie zawsze skutkują powstaniem złączy o mechanizmie typu S, ani że połączenia półprzewodników typu p i n charakteryzują się lepszą wydajnością w procesach katalitycznych,
- wykazanie, że bardziej istotne dla utworzenia złączy o mechanizmie typu S jest dobranie półprzewodników charakteryzujących się odpowiednimi poziomami Fermiego,
- wykazanie, że dla wydajności procesu fotokatalitycznej redukcji CO_2 równie istotne są inne właściwości stosowanych katalizatorów, takie jak na przykład kontakt elektryczny między półprzewodnikami, morfologia powierzchni, czy liczba defektów.

Badania stabilności analizowanych układów wykazały, że część z nich traci aktywność wraz z biegiem czasu (np. kompozyty TiO_2 ze spinelem cynowo-żelazowym, siarczkiem kadmu, siarczkiem kadmu domieszkowanym miedzią, czy też wolframianami miedzi i kobaltu). Związane to było przede wszystkim z procesami fotokorozji, którym mogła ulegać powierzchnia katalizatorów oraz silną adsorpcją produktów badanej reakcji na powierzchni wspomnianych materiałów.

Oceniając rozprawę doktorską Pana mgr Kamila Urbanka należy zauważyć, że została ona przygotowana bardzo starannie. Tabele i wykresy są czytelne oraz estetyczne wykonane. Praca zawiera jedynie niewielką liczbę drobnych błędów edytorskich. Przeczytałem ją z dużą przyjemnością. Zamieszczony materiał badawczy jest bardzo bogaty. Do analizy właściwości wytworzonych materiałów Autor zastosował liczną grupę zaawansowanych technik instrumentalnych. Praca dotyczy aktualnej i ważnej tematyki związanej z opracowaniem innowacyjnych układów, które mogłyby pełnić rolę katalizatorów heterogenicznych w procesie fotokatalitycznej redukcji CO₂ przy użyciu wody jako donora elektronów. Doktorant potrafił we właściwy sposób zaplanować eksperymenty badawcze i przedstawić je w logicznej kolejności. Na uznanie zasługuje fakt, iż na podstawie przeprowadzonych badań Pan mgr Kamil Urbanek był w stanie zaproponować mechanizmy reakcji zachodzących w obecności testowanych układów katalitycznych. Do mocnych stron Doktoranta należy również zaliczyć umiejętność powiązania wyników uzyskanych przy użyciu różnych metod badawczych oraz zdolność do przeprowadzenia ich pogłębionej dyskusji w oparciu o dane literaturowe, co nie jest zjawiskiem powszechnym.

Pan mgr Kamil Urbanek jest autorem 3 już opublikowanych artykułów w czasopiśmie znajdujących się na liście JCR. Prezentował wyniki swoich badań w formie komunikatów i posterów zarówno na konferencjach krajowych jak i zagranicznych. Otrzymał nagrodę za prezentację podczas 3rd International Workshop on Functional Nanostructured Materials, który odbył się w 2021 roku w Krakowie. W okresie realizacji pracy doktorskiej Pan mgr Kamil Urbanek brał także udział w charakterze wykonawcy w projektach naukowych finansowanych ze źródeł zewnętrznych (SHENG I oraz TEAM), co wskazuje na jego wysokie zaangażowanie w działalność naukową.

Analizując przedstawione w pracy wyniki zastanawiam się, czy otrzymany przez Doktoranta materiał zawierający cynę i żelazo powinien być nazwany spinelem. W odróżnieniu od spinelu cynkowo-żelazowego, badania wykonane przy użyciu dyfraktometrii proszkowej nie potwierdziły bezpośrednio obecności jednej struktury o charakterze spinelu tylko istnienie dwóch faz Fe₃O₄ oraz SnO₂. Oczywiście przesunięcie refleksów w stronę nieco większych kątów 2 θ obserwowane na dyfraktogramie może wynikać z częściowego domieszkowania wspomnianych struktur. Nie jestem jednak pewien, czy na podstawie przeprowadzonych pomiarów można z większą dokładnością oszacować stopień wspomnianego domieszkowania. Ponadto, na podstawie innych badań (np. analiza mikroskopowa, czy eksperymenty wykonane przy użyciu spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim), Autor wspomina o możliwości segregacji

cyny na powierzchni analizowanego materiału, a także istnieniu różnego typu krystalitów, które przypisuje zarówno obecności tlenku żelaza jak i tlenku cyny. Może to sugerować, że w tym przypadku, mamy do czynienia z mieszaniną różnych substancji.

Proszę również o wyjaśnienie dlaczego Doktorant opisując aktywność zsyntezowanych układów użył dwóch różnych jednostek określających wydajność powstawania CO – ppm oraz $\mu\text{mol/g}$ (np. rys. 47 na str. 57 vs. rys. 32 na str. 48). Może to nieco utrudniać porównanie otrzymanych wyników.

Podsumowując, pragnę zauważyć, że Pan mgr Kamil Urbanek włożył bardzo dużo wysiłku w przygotowanie swojej rozprawy doktorskiej (mam tu na myśli zarówno pracę eksperymentalną jak i przygotowanie manuskryptu). Jej wysoka jakość świadczy również o dojrzałości naukowej Doktoranta. Biorąc to pod uwagę uważam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr Kamila Urbanka spełnia całkowicie wymagania określone w Ustawie – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). W związku z tym, zwracam się do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgr Kamila Urbanka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę zastosowanie szerokiej gamy zaawansowanych technik badawczych pozwalających na określenie zarówno właściwości fizykochemicznych jak i elektrycznych oraz aktywności wytworzonych materiałów, a także umiejętność przeprowadzenia przez Doktoranta pogłębionej dyskusji wyników i publikację artykułów w czasopiśmie o wysokim współczynniku wpływu (łączny $\text{IF}_{2022} = 21,7$) wnoszę o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej w przypadku spełnienia przez Pana mgr Kamila Urbanka innych kryteriów określonych przez Radę Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego.



