



Poznań, 20.12.2023

**RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej Pana mgra Kamila Urbanka**

**pt. „Redukcja CO<sub>2</sub> w obecności kompozytów fotokatalizatorów półprzewodnikowych”**

Jednym z obszarów potencjalnej aplikacji fotokatalizy heterogenicznej jest redukcja CO<sub>2</sub>, prowadząca do powstania substancji chemicznych zawierających węgiel, takich jak tlenek węgla(II) i węglowodory. Koncepcja fotokonwersji ditlenku węgla do wspomnianych wartościowych produktów stanowi obecnie istotną propozycję zarówno z perspektywy ograniczania stężenia CO<sub>2</sub> w atmosferze, jak i efektywnego wykorzystania zasobów węgla na Ziemi. Jednakże, po ponad 40 latach badań naukowych nad fotokatalityczną redukcją ditlenku węgla, kluczowym problemem jest wciąż niezadowalająca efektywność tego procesu. Dlatego szczególnie ważnym zagadnieniem badawczym jest poszukiwanie nowych materiałów półprzewodnikowych o charakterze fotokatalizatorów, które znacząco poprawią wydajność tej reakcji. W tym odniesieniu tematyka przedłożonej do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra Kamila Urbanka pt. „Redukcja CO<sub>2</sub> w obecności kompozytów fotokatalizatorów półprzewodnikowych” bardzo dobrze wpisuje się w ten jakże istotny kierunek badań w zakresie fotokatalizy heterogenicznej. Omawiana dysertacja powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, w Zespole Fizykochemii Koordynacyjnej i Bionieorganicznej, w Grupie Fotokatalizy, pod opieką Pana prof. dr hab. Wojciecha Macyka.

Rozprawa doktorska Pana mgra Kamila Urbanka obejmuje 137 stron, zawiera 136 rysunków, 4 tabele i 272 pozycje literaturowe. Niemal 13% cytowanych artykułów zostało opublikowanych w latach 2022-2023, co świadczy o zgłębianiu literatury przedmiotu na bieżąco. Dysertacja ma klasyczny układ, tzn. podzielona została na dwie części: teoretyczną i eksperymentalną. Na początku rozprawy umieszczono streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz skrótów, symboli matematycznych i jednostek. Następnie omówiona została literatura przedmiotu, cel i zakres pracy, metodyka badawcza, wyniki badań wraz z ich

dyskusją i podsumowanie. Pracę zamyka wykaz cytowanej literatury, informacja o dorobku naukowym Doktoranta oraz oświadczenia współautorów publikacji dotyczących rozprawy.

Część teoretyczna posiada zwięzłą formę i odnosi się ściśle do tematu pracy. Pewien niedosyt powoduje brak typowego wstępu, który naświetlałby od początku podjętą tematykę badawczą i uzasadniał jej znaczenie. W rozdziale pierwszym przedstawiono istotę fotokatalizy ze szczególnym uwzględnieniem fotokatalizy heterogenicznej, ponadto scharakteryzowano teorię pasmową ciał stałych i omówiono zagadnienie zapobiegania zjawisku rekombinacji nośników ładunku poprzez połączenie materiałów. Kolejny rozdział dotyczy ściśle tematyki fotokatalitycznej redukcji CO<sub>2</sub>, która stanowi główny przedmiot rozważań omawianej pracy. W tej części pracy Autor uzasadnia podjęcie tematu i omawia zagadnienia fotokatalitycznej redukcji ditlenku węgla w układach heterogenicznych, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania tlenku tytanu(IV) i jego kompozytów. Następnie, w rozdziale trzecim, w przejrzysty sposób zostaje sformułowany cel pracy i hipotezy badawcze. Ogólny cel rozprawy dotyczył otrzymania materiałów półprzewodnikowych o charakterze fotokatalizatorów procesu redukcji CO<sub>2</sub> i analiza ich połączeń kompozytowych z ditlenkiem tytanu w kierunku lepszej efektywności fotokatalitycznej niż materiały wyjściowe. Sformułowano hipotezę o możliwości połączenia dwóch materiałów półprzewodnikowych, jednego typu *p*, a drugiego typu *n*, co pozwoliłoby otrzymać układy dwuskładnikowe działające w oparciu o mechanizm przeniesienia ładunku typu S, skutkując poprawą wydajności omawianego procesu. Niestety w pracy nie umieszczono wyraźnego podsumowania rozdziału dotyczącego fotokatalitycznej redukcji CO<sub>2</sub> (w formie dodatkowego rozdziału/podrozdziału), z którego bezpośrednio i w sposób jednoznaczny wynikałby cel i zakres prowadzonych badań. Część teoretyczną finalizuje rozdział, w którym Pan mgr Kamil Urbanek omawia podstawy fizyczne wybranych metod badawczych. Warto podkreślić, że Doktorant dokonał wyboru takich technik eksperymentalnych, które nie stanowią jeszcze powszechnego standardu w charakterystyce fotokatalizatorów, a ich wartość w tym obszarze jest niewątpliwie duża. Potwierdza to bardzo dobre zrozumienie przez Autora podstaw teoretycznych warsztatu badawczego. Niestety w rozdziałach 1 i 4 znajdują się akapity tekstu bez odnośników literaturowych. Należy jednak podkreślić, że pomimo wspomnianych drobnych uwag krytycznych, omawiana część teoretyczna, a zwłaszcza rozdział o fotokatalitycznej redukcji CO<sub>2</sub>, stanowi wartościowe kompendium wiedzy o wysokich walorach poznawczych, podparte aktualną literaturą przedmiotu cytowaną przez Autora.

Część eksperymentalna rozpoczyna się rozdziałem dotyczącym zastosowanych materiałów i metod badawczych. Pan mgr Kamil Urbanek w sposób szczegółowy opisuje

procedury syntezy otrzymywanych materiałów półprzewodnikowych. Należy podkreślić, że Autor dysertacji zadbał o zminimalizowanie wpływu innych źródeł węgla niż dostarczany  $\text{CO}_2$  na przebieg badanego procesu poprzez unikanie stosowania substratów i rozpuszczalników zawierających węgiel oraz oczyszczanie otrzymanych materiałów. Następnie przedstawiony zostaje opis metod charakteryzujących fotokatalizatory: charakterystyka fizykochemiczna oraz pomiar właściwości optycznych, elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych. W dalszej części rozdziału Doktorant opisuje dwa układy eksperymentalne, pierwszy do prowadzenia reakcji fotokatalitycznej redukcji  $\text{CO}_2$ , a drugi do oceny zdolności fotokatalizatorów do wytwarzania rodników hydroksylowych. Zastosowany warsztat badawczy zasługuje na uznanie i w pełni umożliwił realizację postawionego celu pracy.

Następny rozdział części eksperymentalnej dotyczy opracowania i dyskusji wyników. Podział na podrozdziały wynika z kolejnych materiałów półprzewodnikowych, które były poddawane analizie i dyskusji, takich jak: diltlenki tytanu, spinel cynowo-żelazowy, spinel cynkowo-żelazowy, siarczki kadmu, siarczek kadmu domieszkowany miedzią, siarczek miedzi, wolframian kobaltu, wolframiany miedzi i tlenek miedzi. Można zauważyć, że wśród analizowanych przez siebie materiałów Autor wybrał tutaj substancje, które były aktywne fotokatalitycznie w kompozytach z  $\text{TiO}_2$ . Natomiast brakuje szerszego uwzględnienia (np. w osobnym podrozdziale) materiałów, które nie posiadały aktywności fotokatalitycznej (również w połączeniu z  $\text{TiO}_2$ ), a były otrzymane i analizowane przez Doktoranta, takich jak:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  i  $\text{CeO}_2$ . W odniesieniu do tych materiałów została również podjęta próba aktywacji poprzez dodanie współkatalizatora w postaci zdeponowanych na powierzchni nanocząstek platyny lub palladu, jednakże bez pozytywnego rezultatu.

Przeprowadzona analiza materiałów otrzymanych przez Pana mgra Kamila Urbanka opierała się najpierw na ich szerokiej charakterystyce fizykochemicznej z zastosowaniem licznych metod m.in. proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej, fluorymetrii rentgenowskiej, spektroskopii fotoelektronów, spektroskopii Mössbauerowskiej, spektroskopii odbiciowej, a także skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Dzięki temu postać chemiczna otrzymanych substancji została dokładnie przedyskutowana i potwierdzona. Następnie Autor przedstawił wyniki badań aktywności fotokatalitycznej w procesie redukcji  $\text{CO}_2$  dla kompozytów wyżej wymienionych materiałów z tlenkiem tytanu(IV), a także dla pojedynczych substancji. Należy podkreślić, że w obrębie tych badań Doktorant uwzględnił również zagadnienie oceny stabilności powstałych układów dwuskładnikowych, co stanowi ważny aspekt odnoszący się do potencjalnego praktycznego wykorzystania tych fotokatalizatorów. W odniesieniu do każdego rozważanego materiału kompozytowego, aktywnego w reakcji

fotokatalitycznej redukcji ditlenku węgla, przeprowadzono dogłębną dyskusję na temat mechanizmu działania tak utworzonych złączy w omawianym procesie, z uwzględnieniem ich składowych. Dyskusja ta, w każdym przypadku, została oparta na technikach spektroelektrochemicznych, a także pomiarach fotoprądów i fotonapięć powierzchniowych. Dzięki tej charakterystyce Autor pozyskał wiele kluczowych informacji o charakterze badanych układów półprzewodnikowych (m.in. struktury energetycznej, charakteru półprzewodnictwa, skuteczności separacji fotoindukowanych ładunków, kierunku przepływu nośników ładunku). Na tej podstawie Doktorant określał typ heterozłącza funkcjonującego w danym kompozycie, odpowiadającego za właściwości fotokatalityczne analizowanego materiału. Takie podejście do badań nad mechanizmem działania fotokatalizatorów stanowi bardzo wartościowy element pracy, które niestety wciąż nie jest powszechnym standardem w literaturze. Dyskusja wyników została przeprowadzona w sposób bardzo staranny i bazowała na licznych pozycjach literaturowych.

Podsumowując tę część rozprawy stwierdzam, że cele postawione przez Pana mgra Kamila Urbanka zostały osiągnięte, a do najważniejszych dokonań należy zaliczyć:

1. Otrzymanie i dokładna charakterystyka nowych dwuskładnikowych układów półprzewodnikowych opartych na ditlenku tytanu o charakterze fotokatalizatorów w procesie redukcji CO<sub>2</sub> o aktywności większej niż pojedyncze składniki kompozytów.
2. Identyfikacja różnych mechanizmów aktywności fotokatalitycznej kompozytów TiO<sub>2</sub> dla procesu redukcji CO<sub>2</sub> w zależności od rodzaju drugiego półprzewodnika, oparta na szczegółowej charakterystyce tych materiałów.
3. Wykazanie, że w procesie fotokatalitycznej redukcji CO<sub>2</sub> skuteczne mogą być połączenia półprzewodników zarówno typu *p-n*, jak i połączenia typu *n-n*, a samo istnienie efektywnego dla omawianego procesu połączenia półprzewodników typu *p-n* nie musi opierać się jedynie na mechanizmie przeniesienia ładunku typu S.
4. Ocena stabilności aktywności fotokatalitycznej badanych materiałów oraz identyfikacja czynników negatywnie na nią wpływających. Wykazanie, że zapobieganie przemianom redoks fotokatalizatora jest kluczowe dla utrzymania stałej aktywności.

W odniesieniu do zawartości merytorycznej przedstawionej pracy chciałbym przedstawić następujące kwestie do dyskusji podczas obrony:

1. Na str. 35 zawarto sformułowanie, że w przypadku ditlenku tytanu w formie P25 nie stwierdzono żadnych produktów reakcji redukcji CO<sub>2</sub> w ilościach powyżej limitu detekcji w przeciwieństwie do czystych anatazu i rutylu. Prosiłbym o uzasadnienie tej obserwacji.
2. Jakie właściwości ditlenku tytanu są istotne w kwestii doboru jako komponent dla omawianych układów kompozytowych w kierunku jak najlepszej efektywności fotokatalitycznej w procesie redukcji CO<sub>2</sub>? Który z materiałów byłby bardziej odpowiedni dla omawianych układów: anataz w formie dobrze wykształconych pojedynczych kryształów o powierzchni właściwej 15 m<sup>2</sup>/g, czy też anataz o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej wynoszącej 250 m<sup>2</sup>/g?
3. Zgodnie z wynikami aktywności fotokatalitycznej przedstawionymi w omawianej rozprawie doktorskiej jedynym produktem procesu redukcji CO<sub>2</sub> był tlenek węgla(II). W jaki sposób można by było zmienić warunki prowadzenia procesu, aby otrzymać inne produkty np. metan?
4. Biorąc pod uwagę wszystkie przedstawione w dysertacji materiały kompozytowe, które charakteryzowały się aktywnością fotokatalityczną w reakcji redukcji CO<sub>2</sub>, prosiłbym o wskazanie materiału/materiałów przejawiających potencjał aplikacyjny wraz z uzasadnieniem tego wyboru.

Powyższe uwagi czy sugestie mają charakter komentarza naukowego i nie pomniejszają wartości merytorycznej ocenianej dysertacji.

Z dostrzeżonych w pracy drobnych kwestii problematycznych należy wspomnieć o braku słupków błędów w wykresach przedstawiających aktywność fotokatalityczną (z wyjątkiem rysunku 32). Poza tym zaobserwowano niewiele błędów natury edycyjnej, np. na str. 16 w jednym z akapitów tekstu widoczny jest brak indeksów dolnych w prezentacji wzorów sumarycznych omawianych substancji. Rysunki i tabele odznaczają się dobrą czytelnością, a umieszczone pod nimi podpisy są właściwe. Uważam, że te drobne uchybienia nie wpływają na ogólne przekonanie, że dochowano bardzo dużej staranności w przygotowanie dysertacji.

Warto podkreślić, że wyniki większości badań zawarte w rozdziałach 6.3, 6.4, 6.8 i 6.9 zostały opublikowane w roku 2023 w bardzo dobrych czasopismach, takich jak *Materials Today Sustainability*, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, *Applied Surface Science Advances*. W dwóch pracach Pan mgr Kamil Urbanek jest pierwszym autorem, a w jednej drugim. Ponadto

Doktorant legitymuje się znaczącym udziałem w konferencjach naukowych, podczas których prezentował wyniki swoich badań. Warto również odnotować udział Pana mgra Urbanka jako wykonawcy w dwóch projektach badawczych.

Podsumowując, rozprawa doktorska Pana mgra Kamila Urbanka wykazuje niewątpliwe elementy nowości w obszarze badań nad procesem fotokatalitycznej redukcji CO<sub>2</sub>. Doktorant przeprowadził wartościowe badania, otrzymując nowe materiały kompozytowe zawierające ditlenek tytanu i poddał je gruntownej analizie z wykorzystaniem dobrze dobranych technik badawczych, wykazując bardzo dobrą ich znajomość. Następnie ocenił aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów w procesie redukcji CO<sub>2</sub> i dokonał charakterystyki spektroelektrochemicznej, co pozwoliło na zaproponowanie i dokładne omówienie mechanizmów ich funkcjonowania w omawianym procesie, przyczyniając się do jego lepszego zrozumienia. Ponadto Autor przeanalizował kwestię stabilności otrzymanych fotokatalizatorów, co ma duże znaczenie z perspektywy potencjalnej aplikacji tych materiałów. Należy podkreślić, że opracowanie części literaturowej wykazuje bardzo dobre zrozumienie podjętej tematyki, dobrze sformułowane tezy pracy, szeroki zakres przeprowadzonych badań, umiejętny dobór metod badawczych, a także przejrzysty sposób opracowania wyników i ich wartościowa interpretacja połączona z wnioskowaniem kompatybilnym z postawionymi celami pracy, w pełni odpowiadają wymaganiom, jakie spełnić powinni kandydaci do uzyskania stopnia naukowego doktora.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pana mgra Kamila Urbanka, zatytułowanej „*Redukcja CO<sub>2</sub> w obecności kompozytów fotokatalizatorów półprzewodnikowych*”, jednoznacznie stwierdzam, że przedłożona do recenzji dysertacja spełnia warunki i kryteria określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). W tym odniesieniu **wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pana mgra Kamila Urbanka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę aktualność podjętej tematyki badawczej, zakres prac eksperymentalnych, jakość wniosków i ich niewątpliwy wkład w istniejący stan wiedzy, a także fakt opublikowania istotnej części dysertacji w renomowanych czasopismach naukowych (IF<sub>sum</sub>=21,7), **wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgra Kamila Urbanka.**

*Marcin Janczarski*