



Kraków 23.02.2015

OCENA PRACY DOKTORSKIEJ MGR TOMASZA BARANA „Photocatalytic reduction of carbon dioxide in hybrid systems”

Prace badawcze nad wykorzystaniem ditlenku węgla jako surowca do produkcji paliw lub substratów do dalszej syntezy chemicznej należą do wiodącego obecnie nurtu w nauce światowej. Wiąże się to z redukcją emisji CO₂ do atmosfery i ograniczeniem zapotrzebowania na paliwa kopalne, co będzie mieć wpływ na zmiany klimatyczne, jako że ditlenek węgla jest głównym gazem (obok pary wodnej i metanu) odpowiedzialnym za efekt cieplarniany, a w ostatnim stuleciu, ze względu na działalność człowieka, nastąpił lawinowy wzrost jego emisji. Nakłady na badania w dziedzinie przetwarzania ditlenku węgla mają na pewno większy sens niż wydatkowanie znacznych sum na jego składowanie, które z szeroko pojętą ekologią ma niewiele wspólnego. Zastosowanie fotokatalizy do redukcji CO₂, zwłaszcza przy użyciu światła słonecznego, jest bardzo obiecujące, gdyż stanowi przykład w pełni ekologicznego procesu, w którym bilans ditlenku węgla jest ujemny (nie uwzględniając CO₂ wyemitowanego przy produkcji energii koniecznej do wytworzenia komponentów układu fotokatalizy).

Praca doktorska Pana mgr Tomasza Barana stanowi bardzo interesujący przykład badań w zakresie doboru i modyfikacji fotokatalizatorów do konwersji ditlenku węgla i przyczynia się w istotny sposób do poszerzania naszej wiedzy odnośnie tego procesu. Jest również bardzo dobrym przykładem międzyuczelnianej współpracy międzynarodowej, Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego i Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Aldo Moro w Bari. Powstała pod kierunkiem doktora habilitowanego Wojciecha Macyka i profesor Angeli Dibenedetto, m.in. w wyniku realizacji przez doktoranta projektu VENTURES, Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej „Development of hybrid semiconducting photocatalyst designed for CO₂ reduction”.

Dysertacja doktorska mgr Tomasza Barana została przygotowana w języku angielskim; liczy 134 strony, przy czym poza częścią główną zawiera wymagane streszczenia w języku polskim i angielskim, spis używanych symboli i skrótów oraz spis cytowanej literatury liczący 255 pozycji. Do pracy dołączone są również CV autora oraz spis jego dorobku naukowego, w

którego skład wchodzi 6 publikacji w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym oraz 19 prezentacji konferencyjnych. Opublikowane prace były łącznie cytowane 25 razy, przy czym praca ChemSusChem 5 (2012) 373-378, 16 razy, co świadczy o nośności tematyki badawczej podjętej przez doktoranta.

Praca podzielona jest na trzy zasadnicze części. Pierwsza z nich „Introduction” zawiera bardzo szczegółowy przegląd literaturowy, który samodzielnie mógłby stanowić publikację przeglądową zawierającą informacje dotyczące zastosowania CO₂ jako surowca oraz proponowanych metod jego przetwarzania, podstawowe informacje na temat heterogenicznej fotokatalizy oraz katalizatorów i procesów fotokatalitycznych służących przeróbce ditlenku węgla: fotokatalitycznej redukcji bez i z utworzeniem wiązania C-C (addycji) oraz pośredniej enzymatycznej redukcji CO₂ z fotokatalityczną regeneracją czynnika pośredniczącego (kofaktora). Druga część „Results and discussion” stanowi w istocie trzy oddzielne publikacje dotyczące kolejno: fotokatalitycznej redukcji CO₂ i addycji do organicznego substratu z utworzeniem wiązania C-C, fotokatalitycznej redukcji ditlenku węgla do związków mogących stanowić źródła energii oraz enzymatycznej redukcji CO₂ z fotokatalityczną regeneracją NADH, z zastosowaniem zaproponowanych przez autora katalizatorów. Ostatnia, trzecia część „Conclusion” zawiera podsumowanie wyników wykonanych badań i wyciągniętych przez doktoranta wniosków. Taki układ dysertacji powoduje, że każda z „publikacji” wchodzących w skład części drugiej posiada własny podrozdział dotyczący stosowanych materiałów i metod eksperymentalnych oraz odrębne wnioski, co powoduje, że zdarzają się pewne powtórzenia. Wadą takiego układu pracy jest brak sformułowanego explicite, w osobnym podrozdziale celu pracy, co pozwoliłoby na łatwiejsze umiejscowienie zamierzeń autora w stosunku do zaprezentowanego w przeglądzie literaturowym stanu wiedzy.

Do każdego z opisanych procesów redukcji CO₂ doktorant zsyntezował półprzewodnikowe katalizatory (głównie ZnS i ZnS modyfikowany rutenem a także NiO, CuI, modyfikowany TiO₂) i charakteryzował je za pomocą szeregu metod eksperymentalnych: XRD, XPS, EDX - skład chemiczny, SEM -morfologia, wielkość ziaren, spektroskopia UV-Vis-NIR - właściwości optyczne, potencjał pasma płaskiego, FTIR-ATR, Raman - modyfikacja powierzchni, EPR - transfer elektronu, metody (spektro)elektrochemiczne potencjały redox, położenie pasma przewodnictwa. Produkty reakcji fotokatalitycznych były identyfikowane głównie przy pomocy IR, NMR oraz metodami chromatograficznymi.

Testy fotokatalityczne dla reakcji karboksylacji były prowadzone dla katalizatorów ZnS o różnej morfologii i modyfikacji nanocząstkami rutenu. Jako substraty zostały wybrane

acetyloaceton (w czterochloroku węgla i w chloroformie) oraz 2,3-dihydrofuran (w chloroformie i metanolu). Autor wykazał, że reakcja zachodzi z wydzieleniem szerokiego spektrum produktów (zwłaszcza dla 2,3-dihydrofuranu), przy czym modyfikacja rutenem jest kluczowa dla jej efektywności i selektywności. Na podstawie analizy EPR i CV zaproponował mechanizm procesu karboksylacji, składający się z: i) jednoelektronowej redukcji CO₂ do anionowego rodnika, ii) utlenienia organicznego substratu przez dziurę z generacją rodnika, iii) reakcji obu rodników prowadzącej do wytworzenia kwasu karboksylowego. Ruten prawdopodobnie pełni tu rolę ko-katalizatora, obniżając energię aktywacji procesów może również zwiększać adsorpcje ditlenku węgla na powierzchni katalizatora, jak i polepszać rozdział ładunku i hamować proces rekombinacji elektron-dziura. Jeżeli tak, to nasuwa się pytanie, dlaczego autor syntezując katalizatory o różnej ilości rutenu (różnym pokryciu powierzchniowym - 0.5%, 1%, 1.5%) przedstawia wyniki tylko dla wybranych katalizatorów o jednym stężeniu Ru.

W części dotyczącej redukcji CO₂ do prostych związków organicznych, doktorant oprócz katalizatorów ZnS, używał zsyntezowanych CuI (poprzez rekrytalizację produktu komercyjnego), CuS oraz NiO, przy te dwa ostatnie katalizatory okazały się być nieaktywnymi. Funkcjonalizacja fotokatalizatorów ZnS i CuI nanocząstkami rutenu poprawiła ich aktywność. Głównym produktem reakcji, w obecności izopropanolu, był kwas mrówkowy a dodatek rutenu powodował pojawienie się tlenku węgla. Również nasuwa się pytanie o ilościowe określenie wpływu modyfikacji rutenem.

W części dotyczącej enzymatycznej redukcji CO₂ autor skupia się na procesie fotokatalitycznej regeneracji NADH. Testuje cały szereg katalizatorów: ZnS dotowany jonami metali, TiO₂ modyfikowany powierzchniowo kompleksami metali i rutyną, Cu₂O. W przeprowadzonych testach fotoregeneracji NADH z użyciem glicerolu jako donora elektronowego najwyższą aktywnością charakteryzował się katalizator na bazie ditlenku tytanu, modyfikowany kompleksem [CrF₅(H₂O)]²⁻ oraz z kompleksem [Cp*Rh(bpy)(H₂O)]Cl₂ jako mediatorem. Zaproponowany przez doktoranta mechanizm dobrze wyjaśnia obserwowane procesy. Zastrzeżenia może budzić punkt dotyczący optymalizacji warunków reakcyjnych. Na podstawie przedstawionych wyników trudno jest określić, że autor otrzymał jakieś optimum.

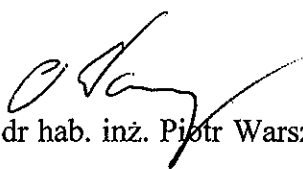
Generalnie praca jest interesująca, autor uzyskał szereg ciekawych wyników, które podparł właściwym opisem możliwych mechanizmów reakcji. Skupił się raczej na potwierdzeniu możliwości zastosowania zaproponowanych przez siebie fotokatalizatorów do redukcji CO₂ i identyfikacji produktów reakcji, a nie na oszacowaniu efektywności jego

konwersji. W samym tekście pracy doktorskiej zauważyłem pewne niedociągnięcia i błędy, na przykład:

- Niektóre rysunki są słabej jakości, a ich opis czasem nie zgadza się z treścią (n.p. rys 4.11 - zielona linia w części A ?; podpis do rysunku 5.3).
- Wniosek o heksagonalnym kształcie krystalitów CuI na rysunku 5.6 wymaga dużej wyobraźni.
- Łączne potraktowanie na str. 96 metod chromatograficznych, NMR i TOC jako metod do analizy produktów redukcji CO₂ jest mylące. O ile dwie pierwsze mogą służyć identyfikacji, to ta ostatnia jest metodą niespecyficzną i może zostać użyta (i tak została użyta przez autora) do stwierdzenia, czy w wyniku reakcji pojawia się węgiel w związkach organicznych.
- Dlaczego na rysunku 6.25, część A dotyczy katalizatora Cu₂O, natomiast pozostałe - modyfikowanego ditlenku tytanu ?
- Na stronie 103 znajduje się tajemniczy paragraf dotyczący użycia innych donorów elektronowych bez podania jakichkolwiek wyników.

Zdarzają też błędy językowe i edytorskie, których w recenzji nie będę wymieniać.

Podsumowując stwierdzam, że moja ocena pracy jest zdecydowanie pozytywna, doktorant przeprowadził szereg czaso- i procochłonnych badań. Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość zastosowania fotokatalizy do redukcji ditlenku węgla przy użyciu szerokiej gamy katalizatorów, a ich odpowiedni dobór i modyfikacja może prowadzić do znacznego zwiększenia efektywności procesu, przy czym nadal jesteśmy daleko od jego zastosowania na szeroką skalę. Stwierdzam, że praca Pana mgr Tomasza Barana spełnia wymogi formalne i merytoryczne stawiane pracom doktorskim w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnioskuje o jego dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Prof. dr hab. inż. Piotr Warszyński