



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ

Prof. dr hab. inż. Marta Radecka

Kraków 12.06.2022

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ DLA RADY DYSCYPLINY NAUKI
CHEMICZNE UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

Tytuł rozprawy: „Solar Energy utilisation in shape- and redox engineered photocatalytic systems”

Autor rozprawy: mgr Paweł Mikrut

Promotor: Prof. dr hab. Wojciech Macyk

Wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej mgr Pawła Mikruta pt. „Solar Energy utilisation in shape- and redox engineered photocatalytic systems” dotyczą ważnego zagadnienia zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i aplikacyjnego. W rozprawie doktorskiej omówione zostały zależności między kształtem kryształów TiO_2 , odmianą fazową TiO_2 (anataz, rutil, $\text{TiO}_2(\text{B})$) a własnościami fotokatalitycznymi i fotoelektrochemicznymi. Jak stwierdza sam Doktorant „Praca doktorska obejmuje głównie badania nad generowaniem form tlenu, generowaniem fotoprądów oraz selektywną syntezą fotokatalityczną.”

Procesy będące wynikiem oddziaływania półprzewodnika ze światłem mogą być realizowane w dwóch konfiguracjach, półprzewodnik pełni rolę fotokatalizatora w formie cząstek lub występuje jako fotoelektroda w ogniwie fotoelektrochemicznym PEC czy fotokatalitycznym paliwowym PFC. Doktorant prowadził badania fotokatalizatorów dla obu rozwiązań, które obejmowały fotokatalityczne utlenianie kwasu tereftalowego TA do kwasu hydroksy tereftalowego TAOH, generowanie wodoru H_2 , utlenianie alkoholi (metanol, etanol,

2-propanol, n-butanol, t-butanol, glicerol) w ogniwie PFC czy fotokatalityczne utlenianie siarczku difenyłu Ph_2S do sulfonotlenków difenyłu Ph_2SO lub Ph_2SO_2 oraz dodatkowo katalityczne utlenianie siarczku difenyłu Ph_2S głównie do Ph_2SO_2 .

Jako materiał fotokatalityczny wybrany został dwutlenek tytanu o różnym kształcie kryształów i odmianie polimorficznej. Większość materiałów została otrzymana przez Doktoranta, tylko w przypadku z jednej z prac (artykuł 5) zastosowano komercyjne proszki rutyłu i anatazu.

Dwutlenek tytanu występuje w przyrodzie w trzech odmianach polimorficznych jako rutil, anataz i brukit. Znanych jest też 5 odmian wysokociśnieniowych w tym $\text{TiO}_2(\text{B})$. Anataz i rutil są często stosowane jako fotokatalizatory jednak do zalet tego pierwszego należy zaliczyć m. in. większą ruchliwość nośników w stosunku do rutyłu. Biorąc pod uwagę fakt, że dla monokryształów procesy rekombinacji fotonosników są bardzo niskie a dodatkowo monokryształy wykazują zdolność do selektywnego eksponowania ścian kryształów o wybranych płaszczyznach, wysoką fotoaktywność można uzyskać poprzez znaczny udział płaszczyzn o stosunkowo wysokiej energii powierzchniowej. Badania teoretyczne i doświadczalne wykazały, że płaszczyzna $\{001\}$ anatazu jest bardziej reaktywna niż stabilna termodynamicznie $\{101\}$. Jedną ze skutecznych strategii prowadzących do otrzymania kryształów o znacznym udziale reaktywnych płaszczyzn, a więc różnym kształcie, jest zastosowanie środków powierzchniowoczynnych. Yang et al. zastosował syntezę hydrotermalną z wykorzystaniem jonów F^- jako skuteczną metodę uzyskania kryształów TiO_2 o wymiarach ok. mikrometra i dużym udziale (47%) płaszczyzny $\{001\}$. Konsekwencją tego było pojawienie się bardzo wielu prac dotyczących otrzymywania kryształów TiO_2 przy użyciu HF. Kwas fluorowodorowy należy jednak do związków nieprzyjaznych dla środowiska i silnie żrących właściwościach. Systematyczne badanie przedstawione przez Roy'a et al. pokazały, że zastąpienie jonów fluorkowych poprzez zastosowanie dietanoloaminy DEA pozwala na uzyskanie nanokryształów o różnych kształtach. Biorąc pod uwagę fakt że płaszczyzny różnią się nie tylko energią powierzchniową ale również ilością centrów o właściwościach utleniających lub redukujących uzyskanie kryształów o dobrych właściwościach fotokatalitycznych wymaga określenia optymalnego stosunku płaszczyzn o wysokiej i niskiej energii powierzchniowej.

Przedstawiona do recenzji praca stanowi zbiór pięciu wieloautorskich artykułów, które zostały opublikowane w latach 2018-2022 w czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

Wszystkie prace wykazywane są zarówno w bazie Web of Science jak i Scopus. Współczynnik wpływu IF (impact factor) każdej z nich zawiera się w przedziale 3.285-6.901 (IF_2020) a sumaryczna liczba cytowań tych prac wynosi 40 (08.06.2022, baza Scopus). W czterech pracach Doktorant jest pierwszym autorem. Jeden z artykułów ma formę pracy przeglądowej. Na podstawie oświadczeń Pana P.Mikruta jak i wszystkich współautorów przedstawionego cyklu zakres prac Doktoranta w tych pracach jest wyraźnie określony. Udział w pracach eksperymentalnych oraz analizie wyników koncentrował się w głównej mierze na:

- opracowaniu syntezy oraz otrzymaniu kryształów anatazu oraz $\text{TiO}_2(\text{B})$,
- wykonaniu pomiarów i analizie dyfrakcji promieniowania X, badaniach spektroskopowych (określenie wartości przerwy wzbronionej), pomiarach adsorpcji tlenu, wykonaniu i analizie testów fotoekatalitycznych i fotoelechemicznych,
- udziale w przygotowaniu manuskryptów prac zarówno na etapie wyboru materiału jak i ich redakcji.

Prace cyklu są już opublikowane, po jak sędzę wnikliwych recenzjach specjalistów wybranych w tym celu przez edytorów czasopism. Mojej recenzji podlega więc jedynie przygotowany przez Doktoranta syntetyczny opis zwany dalej rozprawą doktorską. Rozprawa jest napisana w języku angielskim i składa się z czterech rozdziałów, do której dołączono wykaz skrótów i oznaczeń, spis literatury, rysunków i tabel oraz teksty publikacji. Materiał zawiera 30 stron tekstu z rysunkami które nie są zaczerpnięte z publikacji, co jako recenzent doceniam. W 16 stronicowym wprowadzeniu opisano: podstawy procesu fotokatalizy, właściwości TiO_2 ze szczególnym zwróceniem uwagi na kryształy anatazu (synteza, unikalne właściwości), fotokatalityczne ogniwa paliwowe oraz fotokatalityczną syntezę związków organicznych. Uważam, że Doktorant bardzo dobrze porusza się w literaturze dotyczącej tego obszaru. Biorąc pod uwagę liczbę dostępnych prac prezentujących studia teoretyczne, wyniki badań eksperymentalnych czy prace przeglądowe Doktorant dokonał bardzo dobrego wyboru.

W dalszej części rozprawy przedstawione zostały cele pracy:

- Optymalizacja syntezy kryształów TiO_2 , w wyniku której powstają wysokiej jakości monokryształy.
- Porównanie właściwości fotokatalitycznych materiałów euhedralnych, zarówno bez defektów, jak i z defektami (z granicami ziaren) oraz ich kompozytów.

- Zastosowanie kryształów o unikatowych własnościach w praktyce.

Drogą do osiągnięcia celów była realizacja czterech zdań badawczych. Następny rozdział zawiera wprowadzenie do artykułów wchodzących w skład cyklu (9 stron). W rozdziale czwartym, ostatnim, Doktorant przedstawił uwagi końcowe i perspektywy na przyszłość.

Przedstawione przez Pana Pawła Mikruta wyniki badań wraz z ich analizą stanowią punkt wyjścia do dyskusji naukowej. Proszę Doktoranta o odpowiedź na poniższe pytania lub komentarze:

1. Na stronie 43 jest akapit poświęcony badaniom własnym, które związane były z rozwojem i optymalizacją procesu hydrotermalnego w kierunku otrzymania kryształów o różnym kształcie i unikatowych własnościach. Badane były różne substancje powierzchniowoczynne oraz dobierane parametry/warunki syntezy. Proszę o omówienie w sposób bardziej szczegółowy tej części wyników pracy.
2. Modyfikacja powierzchni wprowadza dodatkowe stany elektronowe w obszarze energii przerwy wzbronionej. Wyznaczenie potencjałów dla tych poziomów wraz z określeniem gęstości stanów elektronowych półprzewodnikowych fotokatalizatorów może dostarczyć informacji na temat ich roli w procesach fotokatalitycznych. W celu zbadania tego zagadnienia Doktorant stosował metodę spektroelektrochemiczną SE-DRS opracowaną przez zespół Prof. W. Macyka a umożliwiającą wyznaczenie gęstości stanów elektronowych DOS. Czy zastosowano inne metody eksperymentalne pozwalające na uzyskanie informacji o utworzeniu dodatkowych stanów w przerwie wzbronionej? Czy stany te mogą być związane wyłącznie z występowaniem granic międzyziarnowych?
3. Metoda SE-DRS w połączeniu z pomiarami emisyjnymi pozwoliła na określenie względnej pozycji pasma walencyjnego oraz pasma przewodnictwa dla anatazu, rutyłu, $\text{TiO}_2(\text{B})$ oraz układów kompozytowych anataz/ $\text{TiO}_2(\text{B})$. Czy podjęto próbę określenia położenia tych pasm względem potencjałów redox tworzenia rodników?
4. Doktorant na stronie 46 stwierdza, że mikrostruktura materiału fotoanody odgrywa kluczową rolę w efektywnej pracy ogniwa PFC. Proszę o informacje jakie elementy mikrostruktury materiałów fotoelektrod były rozważane w kontekście poprawy ich efektywności.

Materiały stanowiące wprowadzenie do cyklu publikacji napisane są w większości jasnym i ścisłym językiem. Tekst opracowany jest starannie zarówno pod względem edytorskim jak i merytorycznym. W przypadku artykułu nr 4 z omawianego cyklu błędnie wprowadzono tytuł tej pracy, „gubiąc” *Facet-dependent activity of* (prawidłowy tytuł „*Facet-dependent activity of być tailored anatase TiO₂ crystals in photoanodes for photocatalytic fuel cells*), który w takiej formie pojawia po raz pierwszy na stronie 13, następnie na stronie 42 w tabeli 2 oraz przy oświadczeniach Doktoranta i współautorów. Błąd ten jednak nie wpływa to na całościową ocenę pracy.

W rozprawie doktorskiej zaprezentowano znaczący materiał doświadczalny. Podjęty przez Doktoranta temat naukowy jest ważny i zawiera elementy nowości. Pan mgr Paweł Mikrut zna literaturę przedmiotu i potrafi ją nie tylko twórczo wykorzystać, ale również rozszerzać o nową wiedzę. Doktorant w sposób prawidłowy stosuje właściwe dla uprawianej przez siebie dyscypliny naukowej i dla danej problematyki metody badawcze. Badania zostały prawidłowo zaplanowane i zrealizowane. Przeprowadzona dyskusja obejmuje opis zachodzących procesów oraz relacje pomiędzy właściwościami otrzymanych grup fotokatalizatorów a ich aktywnością fotokatalityczną i fotoelektrochemiczną. Pracę ocenianiem bardzo wysoko i wnoszę o jej wyróżnienie.

Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Pawła Mikruta spełnia wymagania i określone w art.13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r. poz.1789) oraz art. 179 ustawy dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz.U. z 30 sierpnia 2018r. poz.1669) . W związku z tym przedkładam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Monika Rodzicka