



RPW/1198/2023 N
Data: 2023-01-1E

Warszawa 02.01.2023

Dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski, prof. uczelni
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

RECENZJA

1. Charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska Pani mgr Emilii Alwin-Goździk dotyczy wytwarzania oraz charakteryzacji struktury i właściwości grafitopodobnego azotku węgla w kontekście zastosowania do wytwarzania wodoru na drodze fotokatalicznego rozkładu wody (z ang. water splitting).

Tematyka pracy jest aktualna i perspektywiczna zarówno od strony poznawczej, jak i aplikacyjnej. Materiały wykorzystujące światło jako czynnik przyspieszający reakcję chemiczną (fotokatalizatory) są obecnie szeroko badane pod kątem zastosowań w takich obszarach jak chemia związków organicznych, medycyna, inżynieria środowiska oraz energetyka. Są one wykorzystywane np. do sterylizacji powierzchni materiałów, oczyszczania powietrza i wody, utylizacji dwutlenku węgla oraz do wytwarzania wodoru. Autorka w swojej pracy doktorskiej skupia uwagę na badaniu wytworzonych materiałów w procesie fotokatalicznego wytwarzania wodoru. Ten obszar zastosowań uważam za wyjątkowo trafny i aktualny. Wodór, nazywany „paliwem przyszłości”, jest obecnie uważany za najbardziej perspektywiczną alternatywę dla paliw kopalnych. Wytwarza się go w różnych procesach, najczęściej poprzez rozpad węglowodorów lub wody. Jednak tylko wodór o wysokiej czystości (tzw. zielony wodór) uzyskiwany poprzez rozkład wody na drodze elektrolizy, fotokatalizy lub połączenia tych dwóch procesów nadaje się do nowoczesnych zastosowań (w szczególności w transporcie).

Badane w pracy materiały należą do szerokiej grupy związków wykorzystywanych w fotokatalizie. Poza wysoką powierzchnią właściwą, charakterystyczną dla wszystkich efektywnych fotokatalizatorów, zastosowane materiały mają budowę warstwową zbliżoną do grafitu. Dzięki temu mogą zostać poddane procesowi eksfoliacji tworząc formę dwuwymiarową (podobną do innych fotokatalizatorów bazujących na takich związkach

jak grafen czy fazy MXenes). W mojej ocenie istotnym aspektem pracy jest modyfikacja azotku węgla za pomocą nanocząstek metali takich jak Ru, Pt, Pd, Co, Ni i Fe.

Uzyskane przez Doktorantkę materiały charakteryzują się wysoką stabilnością chemiczną i termiczną, niską przerwą energetyczną pozwalającą na aktywację w świetle widzialnym, ale przede wszystkim dobrą wydajnością, wysokim stopniem konwersji i dużą selektywnością.

Biorąc pod uwagę powyższe należy stwierdzić, że praca podejmuje istotną tematykę naukową, a jednocześnie wpisuje się w ważny obszar aplikacyjny. Wyniki pracy stanowią istotny wkład w badania nad syntezą nowych materiałów, które mogą w przyszłości pozwolić na wykorzystanie fotokatalizy w efektywnym wytwarzaniu wodoru o wysokiej czystości.

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Pracę można podzielić na 2 główne części: 1) Zwięzłe omówienie wyników badań zaprezentowanych w wybranych publikacjach na tle literatury tematu oraz 2) wydruk publikacji.

Część pierwsza składa się z 6 rozdziałów kolejno: streszczenie w języku polskim i angielskim, ankiety dorobku naukowego, przewodnika po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską, podsumowania i bibliografii. Przewodnik po publikacjach rozpoczyna się od przeglądu literatury, w którym Doktorantka zwięzle przedstawiła rys historyczny związany z odkryciem grafitopodobnego azotku węgla, sposoby syntezy oraz możliwości jego zastosowania. W tej części pracy Autorka zwróciła szczególną uwagę na szerokie możliwości kształtowania struktury i mikrostruktury azotku węgla poprzez zastosowanie różnych technik wytwarzania. Następnie Doktorantka przedstawiła najnowsze trendy w obszarze modyfikacji grafitopodobnego azotku węgla pod kątem poprawy właściwości fotokatalitycznych. Wskazała w tym miejscu na istotny wpływ modyfikacji nanocząstkami wybranych metali. Przegląd literatury kończy się zwięzłym opisem możliwości praktycznego wykorzystania materiałów na bazie grafitopodobnego azotku węgla w obszarach związanych z sorpcją, katalizą, fotokatalizą oraz elektrochemią.

Na bazie analizy literaturowej Doktorantka sformułowała w kolejnym rozdziale najważniejsze cele pracy, do których należą: 1) Usystematyzowanie zależności pomiędzy warunkami syntezy a właściwościami fizykochemicznymi g-C₃N₄, 2) Wyjaśnienie różnic

w interpretacji widm XPS i rentgenogramów, 3) Uzyskanie katalizatora o możliwie wysokiej aktywności fotokatalitycznej poprzez dodatek metali szlachetnych.

W mojej ocenie przeprowadzona analiza literaturowa ukierunkowała Autorkę na określenie istotnych wyzwań badawczych, a realizacja dwóch pierwszych celów pobocznych pozwoliła na realizację głównego celu, którym w mojej ocenie było wytworzenie i zbadanie nowych materiałów o ulepszonych właściwościach.

Najistotniejszą część rozprawy stanowił kolejny rozdział poświęcony w całości omówieniu poszczególnych publikacji, który kończy się zwięzłym podsumowaniem.

Pierwsza z prac D1 poświęcona jest szerokiej analizie różnych warunków syntezy grafitopodobnego azotku węgla oraz ich wpływu na strukturę i właściwości fotokatalityczne uzyskanych materiałów. W ramach prowadzonych syntez jako prekursor bogaty w azot zastosowano cztery różne substancje: mocznik, tiomocznik, dicyjanodiamid oraz melaminę. Zmieniano również warunki termiczne procesu syntezy.

Uzyskane materiały scharakteryzowano pod kątem składu chemicznego (analiza elementarna, XPS), struktury (XRD, FTIR, XPS), nano-mikrostruktury (SEM, BET/BJH) oraz własności fizykochemicznych (UV-vis, DTG, testy fotokatalityczne). Wyniki prac wykazały, że stosując różne warunki syntezy można kształtować skład chemiczny (np. stosunek C/N), strukturę (np. odległość międzypłaszczyznową) i mikrostrukturę materiału (np. powierzchnię właściwą). Jak wynika z badań parametry te mają bezpośredni lub pośredni wpływ na właściwości fotokatalityczne otrzymanych materiałów.

Przeprowadzone w pracy D1 badania są w mojej ocenie niezwykle wartościowe. Pozwoliły Doktorantce zbudować własny warsztat badawczy w obszarze wytwarzania grafitopodobnego azotku węgla, zweryfikować wyniki dostępne w literaturze, ale przede wszystkim zoptymalizować proces wytwarzania materiału bazowego do przyszłych modyfikacji, których wyniki przedstawiono w kolejnych pracach.

Kolejna praca (D2) stanowi logiczną kontynuację poprzednich badań. Wykorzystano w niej doświadczenie w wytwarzaniu grafitopodobnego azotku węgla o oczekiwanej strukturze i właściwościach. Na bazie wybranego wcześniej prekursora (dicyjanodiamidu) oraz zoptymalizowanych parametrów wytwarzania otrzymano cały szereg katalizatorów z dodatkiem 0,5% i 1% wagowo Pt, Ru, i Ir. Dodatek metalu spowodował znaczący wzrost aktywności fotokatalitycznej materiału (ponad 20 krotny w stosunku do bazowego materiału opartego o g-CN). Istotnym osiągnięciem pracy jest również wykazanie 99%

selektywności fotokatalizy dla materiału zawierającego 0,5% metalu i 100% dla zawartości 1%. Autorka odniosła się do uzyskanych wyników tłumacząc tak wysoką aktywność istotnym wzrostem powierzchni właściwej i porowatości układów modyfikowanych metalami. Badania XPS wykazały, że obecność metalu wpływa na budowę chemiczną i strukturę powierzchni prowadząc do zwiększenia jej nieuporządkowania, a tym samym do większej separacji ładunków. Zauważono także częściowe utlenienie powierzchni nanocząstek metalu, które zgodnie z doniesieniami literaturowymi (poprzez mostkowanie) ułatwia transport elektronów pomiędzy metalem i osnową z azotku węgla. W tym celu przeprowadziła charakterystykę własności fizykochemicznych otrzymanych materiałów - XRD, SEM, TEM, UV-vis, XPS. Przeprowadzone tak szeroko zakrojone badania pozwoliły na precyzyjne określenie zmian w strukturze i mikrostrukturze azotku węgla wywołane wprowadzeniem metali oraz wykazanie ich korzystnego wpływu na opóźnienie procesu rekombinacji elektronów z dziurami.

Omówione wyniki badań fotokatalitycznych dopełniają analizy struktury elektronowej związków, przesunięcia pasm adsorpcji oraz zmian w przerwie energetycznej.

Szeroki zakres badań opisanych w pracy D2 pozwolił nie tylko uzyskać materiał o wyjątkowo wysokich parametrach fotokatalitycznych, ale także zrozumieć relacje pomiędzy strukturą, mikrostrukturą materiału i jego właściwościami.

W toku realizacji prac Doktorantka zwróciła uwagę na dużą rozbieżność wyników związanych z interpretacją badań XPS i XRD. Analizie tych rozbieżności dedykowana jest praca D3. Wspomniane rozbieżności dotyczą w szczególności identyfikacji różnych grup zawierających azot. Podobne kontrowersje dotyczą wyników badań XRD i często błędnego przypisania struktury krystalicznej dla badanych materiałów.

W mojej ocenie wyniki prac mają istotne znaczenie z punktu widzenia metodologii badań. Doktorantka wskazuje najczęściej popełniane błędy w interpretacji widm XPS i dyfraktogramów XRD oraz prezentuje jasny sposób właściwej oceny wyników tych badań w odniesieniu do struktur bazujących na grafitopodobnym azotku węgla.

Analiza wyników badań w szczególności dotyczących modyfikacji azotku węgla metalami doprowadziła Autorkę do istotnych spostrzeżeń w kontekście głównych parametrów mikrostruktury wpływających na wydajność katalityczną badanych materiałów. Doktoranta zauważyła, że kluczowym parametrem jest powierzchnia właściwa materiału. W konsekwencji warunki procesów syntezy zostały ukierunkowane w sposób umożliwiający maksymalizację tego parametru poprzez zastosowanie różnych typów

metali. Ze względu na aplikacyjny charakter uzyskanych wyników zdecydowano o ich opatentowaniu (praca D4). W patencie wskazano, że zastosowanie modyfikacji wybranymi metalami oraz odpowiednia obróbka cieplnochemiczna prowadzi do uzyskania materiałów o wysokiej powierzchni właściwej rzędu 400 m²/g.

Na bazie wcześniejszych wyników i doświadczeń powstała ostatnia z prac – D5. Jest to publikacja prezentująca zoptymalizowany proces syntezy grafitopodobnego azotku węgla modyfikowanego dwoma metalami (Ru, Pt), które wytypowano na podstawie wyników wcześniejszych prac. Autorka w publikacji skupiła się na opisie procesów chemicznych w czasie syntezy prowadzących do uzyskania odpowiedniej struktury i mikrostruktury materiałów. Doktorantka z dużą starannością przeprowadziła badania tych zjawisk identyfikując różne procesy, np. wydzielanie gazów (metanu, amoniaku i cyjanowodoru), które w trakcie syntezy modyfikują chemiczną budowę azotku węgla, ale też sprzyjają tworzeniu porów. Za szczególnie cenne uważam opisanie zjawiska wytrawiania azotku węgla poprzez metaliczne prekursory, co prowadzi do uzyskania dużej porowatości i powierzchni właściwej materiału. Są to jak już wspomniano kluczowe parametry z punktu widzenia fotokatalitycznych właściwości badanych materiałów.

Z analizy całej pracy wyłania się spójny obraz dobrze zaplanowanych i dobranych eksperymentów zmierzających do realizacji określonego celu. Dorobek Doktorantki stanowi logiczny ciąg badań prowadzący od zgłębienia tematyki poprzez analizę szeregu możliwych wariantów aż do pełnej optymalizacji procesu syntezy materiałów. Na każdym z tych etapów Doktorantka wykazała się wyjątkową dociekliwością i starannością, co skutkowało przeprowadzeniem obszernego zakresu badań zarówno struktury, mikrostruktury jak i właściwości fotokatalitycznych. Forma prezentacji wyników oraz sposób ich interpretacji wskazuje na bogaty warsztat badawczy, który Doktorantka istotnie wzbogaciła w czasie realizacji rozprawy doktorskiej.

Oczywiście, jak każda praca także i ta zawiera drobne błędy językowe, edytorskie oraz elementy dyskusyjne.

Niektóre sformułowania w moim odczuciu budzą wątpliwości. Może to po części wynikać z różnic w terminologii używanych w pokrewnych dziedzinach nauki, np. Autorka dość swobodnie operuje pojęciem „struktury” chociażby w odniesieniu do porowatości materiału lub rozmieszczenia cząstek metalicznych. W mojej ocenie elementy te stanowią

składową „mikrostruktury” materiału. Pojęcia takie jak „narost temperatury”, „prażenie” zastąpiłbym odpowiednio „przyrost temperatury” oraz „wyżarzanie”. Autorka powinna też unikać sformułowań kolokwialnych, takich np. „delikatniejszy” w odniesieniu do wytrzymałości materiału.

Jednak do najważniejszych uwag merytorycznych, na które warto byłoby zwrócić uwagę i do których należałoby się odnieść należą:

- 1) Analizując wyniki, a w szczególności obrazy SEM uzyskiwanych materiałów (publikacja D1 -Rysunek 6, D2 -Rysunek 2, D5- Rysunek 2) można zauważyć obecność porów o wielkości rzędu pojedynczych lub dziesiątek mikrometrów. Z drugiej strony wyniki analiz rozkładu wielkości porów (np. D2 - Rysunek S2) wskazują na obecność wyłącznie porów o wielkości poniżej 100 nm. Nasuwają się dwa pytania: 1) bardziej ogólne – czy mikrostruktura materiału ma istotne znaczenie z punktu widzenia właściwości materiałów w kontekście zastosowania w wytwarzaniu wodoru? 2) bardziej szczegółowe – z czego wynika rozbieżność w wielkości porów na obrazach SEM i wynikach rozkładów wielkości uzyskanych metodą BET?
- 2) Nie jest dla mnie jasne w jakiej formie otrzymane materiały będą stosowane – w formie monolitu z uwzględnieniem przepuszczalności? W formie złoża? Czy też jako warstwa?
- 3) Z obrazów TEM wynika, że uzyskiwane cząstki metaliczne mają wymiar pojedynczych nanometrów. W jaki sposób dokonywano pomiaru wielkości cząstek? Czy ich wielkość ma wpływ na właściwości materiału? Czy istnieje możliwość, że metal wbudowuje się w strukturę azotku węgla?
- 4) Doktorantka stwierdza, że „Dodatek metalu wpływa na obniżenie stopnia uporządkowania struktury”. Nie jest dla mnie do końca jasne na jakiej podstawie sformułowano takie stwierdzenie.
- 5) W pracy zabrakło mi odniesienia wydajności wytwarzania wodoru uzyskanych za pomocą fotokatalizy z wydajnościami otrzymywanymi innymi technikami np. elektrolizą?

Chciałbym zaznaczyć, że przedstawione przeze mnie uwagi w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny pracy. Jednocześnie chciałbym zwrócić uwagę, że wysoko oceniam cały dorobek Doktorantki, który na tak wczesnym etapie kariery naukowej jest znaczący.

3. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

Biorąc pod uwagę wysoki poziom badawczy rozprawy doktorskiej, szeroki zakres przeprowadzonych prac oraz sposób ich realizacji, co do którego nie wnoszę istotnych uwag krytycznych, należy stwierdzić, że Autorka wykazała się doskonałym opanowaniem warsztatu badawczego w szczególności w technikach syntezy materiałów oraz analizy ich struktury i właściwości fotokatalitycznych. Pozwoliło to Doktorantce w sposób prawidłowy zrealizować zaplanowane w pracy zadania, uzyskać wartościowe wyniki i na ich podstawie sformułować właściwe wnioski, a w skutek tego zrealizować założony cel pracy.

Na podstawie powyższych stwierdzeń wyrażam opinię, że rozprawa doktorska mgr Emilii Alwin-Goździk pt. „Wpływ warunków syntezy i modyfikacji metalami na strukturę i właściwości fotokatalityczne grafitopodobnego azotku węgla” spełnia wszystkie wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym (ustawa z dnia 14 marca 2003 r., tekst ujednolicony z dnia 29 września 2014 r.) i wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony przed Radą Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom naukowy recenzowanej rozprawy oraz bogaty dorobek naukowy Doktorantki zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie.



Tomasz Wejrzanowski

Dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski, prof. uczelni
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

UZASADNIENIE WYRÓŻNIENIA

rozprawy doktorskiej mgr Emilii Alwin-Goździk pt. „Wpływ warunków syntezy i modyfikacji metalami na strukturę i właściwości fotokatalityczne grafitopodobnego azotku węgla”

Rozprawa doktorska Pani mgr Emilii Alwin-Goździk dotyczy aktualnej i istotnej tematyki badawczej. Praca dotyczy wytwarzania oraz charakteryzacji nowatorskich materiałów, które posiadają duży potencjał do zastosowania w produkcji wodoru na drodze fotokatalitycznego rozpadu wody. Wodór, nazywany „paliwem przyszłości”, jest obecnie uważany za najbardziej perspektywiczną alternatywę dla paliw kopalnych. Wytwarza się go w różnych procesach, najczęściej poprzez rozpad węglowodorów lub wody. Jednak tylko wodór o wysokiej czystości (tzw. zielony wodór) uzyskiwany poprzez rozkład wody na drodze elektrolizy, fotokatalizy lub połączenia tych dwóch procesów nadaje się do nowoczesnych zastosowań (w szczególności w transporcie). Materiały wykorzystujące światło jako czynnik przyspieszający reakcję chemiczną (fotokatalizatory) są obecnie szeroko badane pod kątem innych zastosowań w takich obszarach jak chemia związków organicznych, medycyna, inżynieria środowiska oraz energetyka. Są one wykorzystywane, poza wytwarzaniem wodoru, do np. sterylizacji powierzchni materiałów, oczyszczania powietrza i wody oraz utylizacji dwutlenku węgla.

Badania przeprowadzone przez Doktorantkę wpisują się w najnowsze trendy w obszarze fotokatalizy, a uzyskane wyniki stanowią istotny wkład, zarówno od strony poznawczej jak i aplikacyjnej, w rozwój nowych materiałów do wytwarzania wodoru w oparciu o zjawisko fotokatalizy.

Doktorantka w swoich badaniach wykazała wyjątkową dociekliwość nie pozostawiając bez odpowiedzi powstałych w toku prac niejednoznaczności. Wiązało się to z przeprowadzaniem wielu dodatkowych badań i analiz, co w ostateczności sprawiło, że zakres pracy, a w szczególności liczba wykorzystanych technik badawczych jest bardzo duża. Podkreśleniu wymaga niezwykła umiejętność Doktorantki doboru technik

badawczych oraz interpretacji wyników badań w taki sposób, że stanowią one wzajemne dopełnienie.

Doktorantka nie ograniczyła się w swoich badaniach jedynie do charakterystyki struktury wytworzonych materiałów. Przeprowadziła szerokie i wnikliwe badania właściwości fotokatalitycznych z jednoczesnym wskazaniem parametrów struktury/mikrostruktury materiałów odpowiedzialnych za wysoką wydajność oraz selektywność wytworzonych fotokatalizatorów.

Biorąc pod uwagę całokształt rozprawy i dorobku naukowego Doktorantki można stwierdzić, że zakres badań jest wyjątkowo dobrze zaplanowany, a każda z kolejnych prac stanowi logiczną kontynuację poprzedniej. Wraz z chronologiczną lekturą publikacji można śledzić rozwój naukowy Doktorantki, który w pierwszej części polegał na zbudowaniu własnego warsztatu badawczego w obszarze wywarzania grafitopodobnego azotu węgla. Kolejny etap badań Doktorantka poświęciła na optymalizację procesu wytwarzania. Ostatnie publikacje (również patent) skupiają się na zaproponowaniu nowatorskich rozwiązań polegających na modyfikacji struktury azotku węgla metalami, co doprowadziło do uzyskania materiałów o wysokiej wydajności katalitycznej i znaczącej selektywności.

Chciałbym również podkreślić wysoką jakość edytorską zarówno samych artykułów jak i przewodnika po publikacjach zawartego w rozprawie doktorskiej. Sposób prezentacji wyników oraz sam język świadczy o dużej dojrzałości naukowej, ale także sprawia, że pracę czyta się z przyjemnością.

Wysoka jakość prac prowadzonych przez Panią mgr Emilię Alwin-Goździk została potwierdzona w sumie w 8 publikacjach z czego w 4 Doktorantka jest pierwszym autorem i są one bezpośrednio związane z tematyką pracy. Większość prac opublikowano w renomowanych czasopismach o wysokim impact factor. Prace, pomimo nieodległej daty publikacji są często cytowane (2 publikacje z 2020 roku są cytowane ponad 25 razy).

Potwierdzeniem aplikacyjnego charakteru prac jest także złożenie i uzyskanie 3 patentów w obszarze katalizy. W jednym z nich dotyczącym tematyki pracy Doktorantka jest pierwszym autorem.

Należy również zwrócić uwagę, że Doktorantka aktywnie brała udział w 14 konferencjach, odbyła 2 staże naukowe oraz w latach 2020-2021 uzyskała stypendium Rektora dla najlepszych doktorantów.

Podsumowując i biorąc pod uwagę istotność podjętej tematyki, wysoki poziom naukowy przeprowadzonych badań, duże znaczenie poznawcze i aplikacyjne uzyskanych wyników, ale także bogaty dorobek naukowy (oczywiście jak na tak wczesny etap kariery naukowej), z pełnym przekonaniem wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.



Tomasz Wejrzanowski



