



Poznań, 06.09.2013 r.

Prof. UAM dr hab. Robert Pietrzak
Pracownia Chemii Stosowanej
Tel. 61 829 1581
E-mail: pietrob@amu.edu.pl

RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgr Marcina Włodarczaka

pt.: „Modyfikowane perowskity tytanowe jako fotokatalizatory rozkładu wody”

Rozprawa doktorska mgr Marcina Włodarczaka została zrealizowana w Zakładzie Kinetyki i Katalizy Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Marka Łanieckiego. Recenzowana rozprawa dotyczy syntezy, charakterystyki, modyfikacji i zastosowania w procesach fotokatalitycznego rozkładu wody oraz oranżu metylowego perowskitów tytanowych. Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar katalizy i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora, a dotyczących fotokatalitycznej produkcji wodoru z wody z udziałem katalizatorów półprzewodnikowych.

Przedmiot pracy doktorskiej jest niezwykle interesujący, ponieważ łączy w sobie dwa bardzo istotne aspekty współczesnej cywilizacji, a mianowicie wytwarzania i magazynowania energii pierwotnej i jednocześnie ochronę środowiska.

Tendencja wzrostowa zapotrzebowania na energię elektryczną we wszystkich sektorach gospodarki, która utrzymuje się już od połowy lat dziewięćdziesiątych wzrasta z roku na rok. Według „Prognozy zapotrzebowania na paliwa i energię do roku 2030”, która stanowi załącznik 2 do „Polityki energetycznej Polski do 2030 roku” i która została wykonana za zamówienie Ministerstwa Gospodarki przez Agencję Rynku Energii, zapotrzebowanie to będzie rosło najwyraźniej w handlu i usługach oraz w gospodarstwach



domowych. W sektorze usług prognozowany jest 60%-owy, a w gospodarstwach domowych 50%-owy wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną. Wzrost zapotrzebowania w usługach jest przede wszystkim implikacją założonego w prognozie makroekonomicznej dynamicznego tempa rozwoju tego sektora, natomiast w gospodarstwach domowych główną przyczyną wzrostu jest poprawa sytuacji ekonomicznej w Polsce, a co za tym idzie poprawa standardu życia i związane z tym bogatsze wyposażenie mieszkań w urządzenia elektryczne, a także zmiany intensywności wykorzystania tych urządzeń. Ponadto, wskaźnik zużycia energii elektrycznej na jednego mieszkańca w Polsce wciąż należy do jednych z najniższych w UE, zatem według ARE należy spodziewać się wzrostu właśnie w tym sektorze. Dla porównania, zapotrzebowanie na finalną energię elektryczną w przemyśle wrośnie o ok. 22%. Obecnie ponad 90% energii elektrycznej powstaje w elektrowniach ciepłych, których paliwem jest węgiel kamienny lub brunatny. Produkcja energii elektrycznej z innych źródeł takich jak elektrownie gazowe, wodne czy odnawialne źródła energii wyniosła w 2011 roku odpowiednio 2,67%, 1,55% oraz 1,74%. Zgodnie z założeniami UE do 2030 roku udział energii odnawialnej w tzw. „miksie elektroenergetycznym”, ma planowo wynosić ok. 15% czyli będzie dość duży. Dojście i utrzymanie tak znacznego udziału energii ze źródeł odnawialnych stanowi jedno z największych wyzwań zarówno ekonomicznych, technologicznych jak i ekologicznych stojących przed współczesną cywilizacją. W kontekście tych założeń badania i wdrażanie nowych technologii związanych z produkcją wodoru są jak najbardziej uzasadnione. Wodór stanowi bardzo wydajne, a zarazem najbardziej przyjazne dla środowiska paliwo. Uważa się go za „paliwo przyszłości” ponieważ produktem jego spalania jest woda, a więc zastosowanie go likwiduje groźbę zanieczyszczenia i degradacji środowiska. Spośród wielu zalet wodoru jako paliwa do głównych można zaliczyć: (i) najwyższą wartość energii spalania z jednostki masy, (ii) 60% sprawniejsze spalanie niż innych paliw, (iii) wysoką wartość opałową (120 MJ/kg, podczas gdy benzyna 47MJ/kg, a węgiel 25 MJ/kg) i w końcu fakt, że wodór jest (iv) praktycznie niewyczerpalny.

Powyższe fakty potwierdzają zasadność podjętego tematu i przedstawionego w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji mgr Marcina Włodarczaka.

Ponadto, o dużym znaczeniu podjętego w pracy problemu świadczy fakt, że badania wykonane w ramach przedłożonej do recenzji pracy były współfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu 2011/01/N/ST5/02922, którego mgr Marcin Włodarczak był kierownikiem, projektu systemowego „Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski” w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Fundację UAM w ramach wsparcia stypendialnego dla doktorantów oraz przez UAM w postaci dotacji projakościowej dla doktorantów.

Przedłożona do recenzji praca doktorska jest obszernym opracowaniem liczącym 185 stron, zawierającym 99 ilustracji oraz 53 tabele. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim, w układzie klasycznym i podzielona jest na rozdziały:

- wstęp (1 strona)
- część literaturowa (47 stron)
- cel pracy (2 strony)
- preparatyka (17 stron)
- wyniki i dyskusja (93 strony)
- wnioski (3 strony).

Całość pracy zakończona jest streszczeniem w języku polskim i angielskim, spisem ilustracji i tabel, bibliografią, która liczy 219 pozycji, a następnie wykazem dorobku naukowego doktoranta oraz listą oznaczeń próbek pojawiających się w pracy.

Część literaturową mgr Marcin Włodarczak rozpoczął od podrozdziału zatytułowanego „Energia i człowiek”, który rozpoczął od przedstawienia historii wykorzystywania energii i jej wpływu na rozwój cywilizacji, a zakończył na sugerowanych przyszłościowych scenariuszach energetycznych, z których jeden opiera się na wykorzystaniu wodoru. Temu właśnie pierwiastkowi doktorant poświęcił kolejny podrozdział. Przedstawił w nim historię i zastosowanie wodoru, jego właściwości oraz

metody otrzymywania. W kolejnym podrozdziale doktorant przybliżył dokładniej jedną z metod otrzymywania wodoru, a mianowicie fotokatalizę. Na zakończenie tej części rozprawy mgr Marcin Włodarczak zamieścił wiadomości na temat struktury, zastosowania oraz metod syntezy perowskitów czyli materiałów aktywnych w fotokatalitycznych reakcjach otrzymywania wodoru.

Podsumowując część literaturową można powiedzieć, że została ona dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób bardzo przejrzysty, czytelny i interesujący. Zawiera dobrze dobrane i odpowiadające tematyce rozprawy podrozdziały oparte na wielu pracach naukowych.

W kolejnym rozdziale dysertacji mgr Marcin Włodarczak przedstawił cele pracy, które sformułował w sposób jasny i wyczerpujący.

Część eksperymentalną Doktorant rozpoczął od wymienienia stosowanych w swoich badaniach odczynników, następnie omówił przebieg i wykonanie syntez przeprowadzonych w celu otrzymania stosowanych w pracy perowskitów oraz sposoby ich modyfikacji, a na koniec przybliżył metody badawcze jakie stosował i które miały pomóc w osiągnięciu założonych celów.

Część pracy poświęcona otrzymanym wynikom badań i ich omówieniu została podzielona przez autora na sześć części (jest to podział bardzo czytelny). Pomimo, że każda z pierwszych pięciu części dotyczy wyników otrzymanych inną metodą badawczą, a szóstą wynikiem testów katalitycznych to patrząc całościowo, podrozdziały te stanowią zamkniętą i wzajemnie uzupełniającą się całość.

Opracowanie wyników mgr Marcin Włodarczak rozpoczął od analizy wyników badań termo grawimetrycznych, na podstawie których ustalił temperatury kalcynacji pozwalające na uzyskanie odpowiedniej struktury krystalicznej syntezowanych materiałów. W drugim podrozdziale omówił strukturę krystalograficzną otrzymanych materiałów na podstawie

wyników badań otrzymanych przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego. Kolejne trzy podrozdziały Doktorant poświęcił omówieniu wyników otrzymanych za pomocą badań sorptometrycznych, mikroskopowych i spektrofotometrycznych. Ostatnia szósta część omówienia wyników dotyczy testów katalitycznych. Doktorant przedstawił i omówił w niej wyniki otrzymane w reakcji fotokatalitycznego rozkładu wody, oranżu metylowego oraz wody z użyciem metabolitu.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr Marcina Włodarczaka zaliczam:

1. Opracowanie sposobu syntezy perowskitów tytanowych o dobrze wykształconej strukturze, w temperaturach niższych od temperatur stosowanych w klasycznych metodach ceramicznych.
2. Wykazanie, że zastosowanie opracowanych metod syntezy pozwala na otrzymanie nie tylko perowskitów prostych ale również mieszanych, które mogą być z powodzeniem stosowane jako materiały półprzewodnikowe w procesach fotokatalitycznego rozkładu zarówno wody jak i barwnika organicznego jakim jest oranż metylowy.

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, niejasności i błędów czy też fragmentów polemicznych. W recenzowanej pracy jest ich naprawdę bardzo mało, a te, które zwróciły moją uwagę podczas czytania dysertacji są następujące:

- podczas syntezy zarówno alkalicznej jak i kwasowej doktorant w procesie kalcynacji prekursorów perowskitów stosował narost temperatury wynoszący 100 K/godz. – dlaczego akurat taki?
- na stronie 61 w opisie wzoru stosowanych oznaczeń Autor napisał, że sposób preparatyki P1 to synteza w kwasie octowym, a P2 w tetrametylohydroksyaminiu. Według wcześniejszych informacji powinno być odwrotnie.

- dlaczego podczas fotokatalicznego rozkładu wody stosowano cztery promienniki jako źródło światła, natomiast podczas fotokatalicznego rozkładu oranżu metylowego jeden.
- optymalizację ilości platyny naniesionej na perowskity wykonano na prostych perowskitach P1. Czy badania takie wykonano również na perowskitach otrzymanych na drodze syntezy kwasowej P2?
- str. 110 – w pierwszym wersie podpunktu 9.2.4 Autor napisał: „Jak wspomniano na początku rozdziału 9.4 ...” natomiast powinno być „rozdziału 9.2”.
- wartości powierzchni właściwych powinny być podawane jako liczby pełne bez wartości dziesiętnych, setnych czy tysięcznych.
- dlaczego na niektórych izotermach adsorpcji/desorpcji azotu widać wyraźnie że ich „ramiona” przecinają się?
- jak wynika z przedstawionego przez mgr Marcina Włodarczaka omówienia, na proces katalicznego rozkładu wody wpływa wiele czynników. Chciałbym się jednak zapytać Autora co według niego odgrywa większy wpływ na ilość produkowanego wodoru: powierzchnia właściwa czy też szerokość przerwy energetycznej?

Powyższe uwagi i zapytania nie zmniejszają wartości i istoty prezentowanych wyników oraz mojej bardzo pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Cel pracy został osiągnięty i praca posiada elementy nowości. Dysertacja napisana jest starannie, logicznie i poprawnym językiem, a ilość sformułowań żargonowych oraz tzw. „literówek” jest znikoma.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Marcina Włodarczaka zgodnie z rozporządzeniem MENiS z dnia 15 stycznia 2004 (Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytułach naukowych oraz stopniach i tytułach w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) w pełni odpowiada wymogom określonym przez wyżej wymienione



ustawy. Wnioskuje zatem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pana mgr Marcina Włodarczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę istotę pracy doktorskiej, jej wysoką jakość zarówno merytoryczną jak i estetyczną oraz dorobek naukowy mgr Marcina Włodarczaka, wnioskuje do Rady Wydziału Chemii UAM o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.