

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Michała Ludwiczaka pt.: "Właściwości i aktywność modyfikowanych perowskitów tytanowych w fotokatalitycznym rozkładzie wody" wykonanej w Zakładzie Kinetyki i Katalizy, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Recenzowana praca doktorska wykonana została w Zakładzie Kinetyki i Katalizy, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod opieką naukową promotora, prof. dr hab. Marka Łanieckiego. Przedstawione opracowanie liczy 194 str. i według spisu treści składa się z czterech standardowych rozdziałów o tytułach odpowiadających ich treści, wśród których najważniejsze to:

Część literaturowa, licząca 63 str., przedstawia aktualny stan wiedzy na temat właściwości i metod otrzymywania wodoru. Sporo uwagi doktorant poświęca metodzie fotokatalitycznej polegającej na rozkładzie wody, rodzajowi stosowanych w tym procesie fotokatalizatorów łącznie z perowskitami, obiektem zainteresowania i badań doktoranta.

Cel pracy został scharakteryzowany lapidarnie jako opracowanie metody syntezy perowskitów o zwiększonej powierzchni właściwej, składników platynowych katalizatorów fotodekompozycji wody z wytworzeniem wodoru.

Część eksperymentalna pracy jest najbardziej obszerna, w sumie liczy 79 str. W pierwszej jej części Autor przedstawił metodykę realizacji prac eksperymentalnych, preparatyki fotokatalizatorów, perowskitów i katalizatorów utleniających, nanoszenia fazy aktywnej w postaci platyny oraz stosowane metody badań właściwości fizykochemicznych i oceny aktywności otrzymanych katalizatorów. W drugiej części tego rozdziału przedstawiono i szczegółowo omówiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych i aktywności fotokatalitycznej wytworzonych katalizatorów.

Wnioski wynikające z badań przedstawiono w rozdziale czwartym, 2 strony. Pozostałe części rozprawy, 26 stron, bez numeracji to streszczenia pracy w języku polskim i angielskim,

wykaz dorobku naukowego doktoranta oraz nie wykazana w spisie treści Bibliografia (w sumie 210 cytowanych w pracy pozycji) i spisy tabel i rysunków.

Ocenę recenzowanej rozprawy przedstawiłem w kilku częściach, zwracając uwagę na zagadnienia:

- aktualność i znaczenie tematyki rozprawy,
- poziom naukowy realizacji programu badań, nowoczesność stosowanych metod badawczych i analitycznych, poprawność interpretacji wyników,
- poziom redakcyjny pracy,
- uwagi krytyczne w stosunku do recenzowanej rozprawy.

Ad 1. Aktualność i znaczenie tematyki rozprawy. W recenzowanej pracy doktorant zajmuje się preparatyką, badaniami właściwości fizykochemicznych i aktywności perowskitów tytanowych jako materiału fotokatalitycznego promotowanego dodatkiem platyny. W odróżnieniu od typowych fotokatalizatorów tytanowych obiektem badań są materiały zawierające tytan ale w formie związków określanych perowskitami wapnia, strontu i baru promotowanych dodatkiem platyny w celu wykorzystania ich w reakcji rozkładu wody i produkcji wodoru. Wodór jest najbardziej pożądanym nośnikiem energii i nowe metody jego pozyskiwania w szczególności z wykorzystaniem energii słonecznej są w ostatnich latach obiektem licznych badań. Konieczne jest zastosowanie w tym celu aktywnych fotokatalizatorów umożliwiających prowadzenie procesu z wykorzystaniem światła słonecznego jako źródła energii. Spore sukcesy uzyskano stosując w tym celu ditlenek tytanu w obecności metali szlachetnych, np. platyny i innych, np. niklu. Opracowanie nowych fotokatalizatorów w szczególności aktywnych w świetle widzialnym w kierunku redukcji wody do wodoru jest więc wyzwaniem naszych czasów. W literaturze prezentowane są liczne próby zwiększenia fotoaktywności katalizatorów przez zmianę metod ich wytwarzania, modyfikację struktury krystalicznej bądź przez zwiększenie dyspersji i dostępności aktywnej powierzchni oraz osadzenie promotorów metalicznych. W celu zwiększenia powierzchni doktorant zaproponował preparatykę fotokatalizatorów, w których materiał fotokatalityczny, ditlenek tytanu został skonwertowany do formy perowskitów wapnia, strontu lub baru. Zastosował dwie różne, opisane w literaturze metody syntezy perowskitów kalcynowanych w różnych temperaturach, od 800 do 1 100 °C. Oddzielna część pracy została poświęcona

fotokatalizatorom utleniającym stosowanym do utlenienia wody a właściwie tlenu w wodzie do tlenu cząsteczkowego jako drugiego, obok perowskitów fotokatalizatora w układzie generującym wodór i tlen z wody, według tzw. schematu Z. Aktywność obydwu typów katalizatorów została określona w reakcji rozkładu wody w celu wytworzenia wodoru i tlenu.

Badania produkcji wodoru z wody metodą fotokatalityczną są realizowane w wielu laboratoriach świata. Biorąc pod uwagę zarówno ilość dostępnego surowca i niewyczerpane źródło energii słonecznej jak i cyrkulację wody jako surowca bez produktów odpadowych jest to metoda warta szczególnego zainteresowania. Przedstawione w recenzowanej pracy badania i ich efekty mają wprawdzie charakter podstawowy, ale ich praktyczne zastosowanie jest oczywiste. Według recenzenta dyskusyjna jest argumentacja doktoranta uzasadniająca podjęcie badań zmierzających do zwiększenia powierzchni fotokatalizatorów przez wytworzenie perowskitów. Perowskity należą do materiałów o małej powierzchni i moim zdaniem nie jest to najlepsza metoda na zwiększenie powierzchni fotokatalizatora. Ze względu na znaczenie technologiczne podjęcie badań w celu zwiększenia wydajności fotokatalizatorów rozkładu wody należy ocenić pozytywnie. Doktorant podjął w swojej rozprawie ważne i aktualne zadania badawcze, a uzyskane wyniki poszerzają stan wiedzy na temat metod preparatyki, właściwości i aktywności specyficznej grupy katalizatorów tytanowych stosowanych w reakcji rozkładu wody.

Ad. 2. Poziom naukowy realizacji programu badań, nowoczesność stosowanych metod badawczych i analitycznych, swoboda w interpretacji wyników.

Zasadnicza część pracy, część eksperymentalna obejmowała wytworzenie dwu serii fotokatalizatorów perowskitowych, tytanianów metali ziem alkalicznych, Ca, Sr i Ba, promotowanych platyną, ocenę ich właściwości fizykochemicznych i aktywności w reakcji rozkładu wody, redukcji wodoru. Opracowanie i zastosowanie opisanych w literaturze metod wytwarzania perowskitów i ich promotowanie platyną jako katalizatorów to istotna i dość wymagająca umiejętność pracownika zajmującego się praktycznym aspektem katalizacji heterogenicznej. Doktorant wykazał się umiejętnością preparowania katalizatorów. Łączył ją ze znajomością licznych nowoczesnych metod instrumentalnych i ich wykorzystania do badań właściwości fizykochemicznych fotokatalizatorów, badaniami struktury krystalicznej (XRD), struktury porowatej (sorpcja azotu), badania właściwości powierzchniowych DR UV-vis i termiczne tj. derywatografia. Bardzo ważnym uzupełnieniem badań właściwości fizykochemicznych katalizatorów były badania aktywności fotokatalizatorów w reakcji

rozkładu wody. Poszczególne prace eksperymentalne wykonywane zostały poprawnie wykonane i opisane. Doktorant swobodnie porusza się w dość trudnej tematyce opisu badań fizykochemicznych katalizatorów i ich interpretacji, chociaż w dyskusji rzadko nawiązuje do wyników badań opublikowanych w literaturze. Podejmuje próby wyjaśnienia korelacji aktywności katalitycznej z właściwościami katalizatorów. Umiejętności doktoranta wynikały także z dostępności zaawansowanych technik instrumentalnych stosowanych do badania właściwości katalizatorów w laboratoriach zespołu. Do dość istotnych braków pracy zaliczam brak porównania aktywności spreparowanych katalizatorów do innych katalizatorów odniesienia badanych w tych samych warunkach przez autora oraz brak wyraźnego stwierdzenia na temat powtarzalności preparatyki i badań aktywności. Zdziwienie budzi fakt zerowej aktywności katalizatora w reakcji rozkładu wody, kiedy inne katalizatory z tej serii wykazują określoną aktywność a różnica w metodzie wytwarzania to nieco wyższa lub niższa temperatura kalcynacji, Tabela 8,14, (zerowa aktywność katalizatora CaTiO_3 po kalcynacji w temperaturze 1173 K). W podsumowaniu tej części recenzji stwierdzam, pomimo pewnych zastrzeżeń że w trakcie realizacji badań doktorant wykazał dobre przygotowanie do samodzielnego formułowania, realizacji zadań badawczych i interpretacji wyników.

Ad. 3. Poziom redakcyjny pracy

Z edytorskiego punktu widzenia recenzowana praca doktorska przygotowana jest poprawnie. Zawiera rozdziały zwyczajowo i logicznie wchodzące w skład prac naukowych, w tym analizę dostępnych danych literaturowych i opis wykonania prace eksperymentalnych. Drobną niedoróbką edytorską jest brak wymienienia bibliografii i spisu tabel i rysunków w spisie treści. Niezbyt duże znaczenie z punktu widzenia poziomu pracy mają nieco różne w treści streszczenia w języku polskim i angielskim czy podawanie temperatury w skali Celsjusza lub Kelwina. Nie zrozumiał jest schemat aparatury do badań aktywności katalizatorów, str. 94 na którym chłodnica wodna jest określana jako „układ chłodzenia reaktora”, tj. kolby znajdującej się poniżej. Nie podano jaka była temperatura reakcji fotokatalitycznego rozkładu wody, nie jasny jest sposób jej stabilizacji.

Dyskusyjna jest nazwa metody nanoszenia platyny na perowskitowe katalizatory jako metoda „zwilżeniowa” chociaż podobna procedura nanoszenia metali aktywnych to sucha impregnacja (z ang. dry impregnation). Czym te dwie metody się różnią? Nie do końca zrozumiale opisana jest metoda nanoszenia platyny metodą „fotodekompozycji platyny” (chyba kwasu chloroplatynowego str. 91). Jaka jest dokładność osadzania metalu tą metodą? W

niektórych zdaniach doktorant niewłaściwie stosuje określenie wysoki (niski) zamiast duży lub mały, np. „wyższa powierzchnia właściwa”, str. 167, czy „spadek masy” str. 130.

Na ogół materiał jest prezentowany w pracy logicznie, czytelnik z łatwością podąża za tokiem rozumowania autora. Na podkreślenie zasługuje dobry poziom załączonych rysunków i wykresów, czasami kolorowych i czytelnych. Podobnie bardzo wysoko ocenić należy poprawnie opracowany spis literatury.

Ad. 4. Uwagi krytyczne w stosunku do przedstawionej do recenzji rozprawy

Wydajność fotokatalizatorów w reakcji rozkładu wody jest funkcją parametrów, (np. temperatura, reagenty pomocnicze) w jakich aktywność jest oceniana. Z tego względu uzasadnione byłoby porównać aktywność katalizatorów perowskitowych z aktywnością innych katalizatorów np. platyny osadzonej na ditlenku tytanu. Podobnie skoro zadaniem realizowanych badań było zwiększenie powierzchni fotokatalizatorów dobrze byłoby porównać powierzchnię i strukturę porowatą uzyskanych materiałów z innymi fotokatalizatorami tytanowymi. Brak jest racjonalnych podstaw do założenia, że fotokatalizatory z ditlenku tytanu charakteryzują się mniejszą aktywnością niż perowskity tytanowe. Doktorant także nie jest o tym przekonany stwierdzając na stronie 124, że za dość wysoką aktywność fotokatalizatora Pt-CaTiO₃ kalcynowanego w temperaturze 1173 K odpowiedzialny jest TiO₂ nie przekształcony w formę perowskitu. Niektóre stwierdzenia doktoranta należy przyjąć bez żadnych dowodów. Tak jest w przypadku stwierdzenia, jednego z wniosków, że 0,5 %-owa zawartość platyny jest optymalna, bo poniżej jest jej za mało a powyżej 0,5 % mas. nie uzyskuje się właściwej dyspersji, krystality są zbyt duże zajmują zbyt dużą powierzchnię fotokatalizatora i zasłaniają ją przed promieniowaniem. Może i tak jest ale dobrze byłoby takie stwierdzenie udokumentować. Podobnie na stronie 124 doktorant informuje, że wybrane fotokatalizatory były testowane w dłuższym okresie, 72 godziny i wykazały stabilną aktywność w reakcji rozkładu wody. To również jest możliwe ale dobrze byłoby takie stwierdzenie udokumentować. Wiąże się to z inną kwestią a mianowicie obecnością metanolu w mieszaninie reakcyjnej. Wyniki niektórych badań wykazały, że metanol ulega reakcji w trakcie procesu i że część wytwarzanego wodoru w tej reakcji fotokatalitycznego rozkładu wody pochodzi z rozkładu metanolu. Zasadne byłoby zatem kontrolowanie stężenia metanolu zwłaszcza w 72 – godzinnych badaniach stabilności pracy fotokatalizatora.

Sposób prezentacji i dyskusji uzyskanych wyników wskazuje na sporą wiedzę doktoranta w zakresie problematyki preparatyki i badań właściwości fizykochemicznych

katalizatorów heterogenicznych, fotokatalizatorów oraz ich aktywności. Główny nacisk w pracy położony został na syntezę fotokatalizatorów i ocenę ich właściwości fizykochemicznych. W dużym stopniu udało się to doktorantowi zrealizować. Nieco mniej uwagi poświęcił badaniom aktywności i poszukiwaniu korelacji pomiędzy właściwościami a aktywnością fotokatalizatora. Aktywność większości katalizatorów w różnych procesach jest funkcją wielkości ich powierzchni właściwej, powierzchni i dyspersji fazy aktywnej lub struktury porowatej. Takich prostych zależności z reguły brak jest w procesach fotokatalitycznych. Doktorant bardzo szczegółowo analizuje właściwości spreparowanych fotokatalizatorów jak się wydaje by można był je skorelować z aktywnością. Porównanie danych przedstawionych w tabeli 8.15 str. 156 jednoznacznie sugeruje jednak że brak jest korelacji pomiędzy wielkością powierzchni spreparowanych fotokatalizatorów a ich aktywnością. Trudno także doszukać się wyraźnych korelacji aktywności fotokatalizatorów perowskitowych w rozkładzie wody z innymi ich właściwościami. Gwoli ścisłości nie jest to tylko problem doktoranta, podobne problemy, z uzyskaniem wyraźnych korelacji aktywności fotokatalityczne i licznych badanych właściwości fizykochemicznych można spotkać w innych opracowaniach.

Poza wymienionymi wcześniej zastrzeżeniami nie wnoszę innych istotnych uwag krytycznych. Pod względem merytorycznym przedłożoną mi do recenzji pracę oceniam pozytywnie. Niektóre zastrzeżenia do edytorskiej strony pracy dotyczą głównie braków redakcyjnych i niektórych sformułowań wymienionych wcześniej i mają drugorzędne znaczenie.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana praca, jako samodzielny dorobek pana mgr Michała Ludwiczaka spełnia wymagania stawiane zwyczajowo pracom doktorskim i odpowiada kryteriom ustalonym w Ustawie o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych z dnia 14. 03. 2003 r. (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595). Wnioskuje do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 18 wrzesień, 2012 r.

