



dr hab. Lucjan Chmielarz, prof. UJ
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Kraków, 22.08.2013

Recenzja Pracy Doktorskiej Pana mgr Marcina Włodarczaka

pt.

Modyfikowane perowskity tytanowe jako fotokatalizatory rozkładu wody

Pan mgr Marcin Włodarczak przygotował swoją pracę doktorską na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Marka Łanieckiego. Badania objęte realizacją Pracy Doktorskiej były współfinansowane ze środków projektu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 2011/01/NST5/02922 oraz projektu „Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski” poddziałania 8.2.2. Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Opracowanie technologii pozyskiwania energii z nowych źródeł, w obliczu ograniczonych zasobów dostępnych paliw kopalnych, jest jednym z priorytetowych wyzwań XXI wieku. W szczególności dotyczy to technologii opartych na tanich, dostępnych i nietoksycznych surowcach wykorzystujących naturalne źródła energii oraz nie powodujących zagrożeń dla środowiska naturalnego. Fotokatalityczny rozkład wody, prowadzący do uzyskania wodoru, w pełni wpisuje się w ten priorytetowy nurt badawczy. W tym przypadku surowiec, czyli woda, jest ogólnie dostępny, a wykorzystanie promieniowania słonecznego

powinno ograniczyć koszty eksploatacyjne stosowania tej technologii. Pomimo, że fotokatalityczny rozkład wody jest niezwykle obiecującą metodą produkcji wodoru, jej wdrożenie natrafia na różne problemy. Jednym z najważniejszych z nich jest konieczność opracowania odpowiedniego fotokatalizatora, który będzie w stanie efektywnie pracować w zakresie światła widzialnego. Prace badawcze przeprowadzone przez Pana Marcina Włodarczaka dotyczą tego właśnie, niezwykle istotnego problemu i koncentrują się na rozpoznaniu aktywności serii perowskitów tytanowych w fotokatalitycznym procesie rozkładu wody. Uważam, że wybór tematyki badawczej objętej realizacją pracy doktorskiej, jest w pełni uzasadniony i wpisuje się w bardzo istotne nurty badawcze współczesnej nauki.

Badania naukowe wykonane przez Pana Marcina Włodarczaka obejmowały syntezę serii perowskitów tytanowych, ich szczegółową charakterystykę fizykochemiczną oraz testy ich aktywności fotokatalitycznej w procesie rozkładu wody. Dodatkowo doktorant przeprowadził badania aktywności fotokatalizatorów perowskitowych w reakcji rozkładu barwnika organicznego.

Z tak zdefiniowanego obszaru badawczego wynika zakres zagadnień omówionych w części literaturowej rozprawy doktorskiej. Pan Marcin Włodarczak, w sposób niezwykle przejrzysty, opisał zagadnienia związane z energią, a w szczególności metodami jej pozyskiwania oraz rolą wodoru jako paliwa przyszłości, zjawiskiem fotokatalizy ze szczególnym uwzględnieniem fotokatalitycznego rozkładu wody oraz perowskitami, czyli materiałami stanowiącymi podstawę układów katalitycznych.

Ta część rozprawy doktorskiej została przygotowana niezwykle starannie zarówno pod względem doboru tematyki i odnośników literaturowych, jak również pod względem edytorskim i graficznym. Dlatego stanowi doskonałe wprowadzenie do części eksperymentalnej rozprawy doktorskiej.

Synteza perowskitów tytanowych, które stanowiły podstawę fotokatalizatorów dla procesu rozkładu wody, została przeprowadzona dwiema metodami – alkaliczną i kwasową. W pierwszym przypadku reakcję przeprowadzono w środowisku wodnego roztworu tetrametylohydroksyaminy, a w jej rezultacie uzyskano proste perowskity barowe, strontowe i wapniowe oraz mieszane perowskity barowo-wapniowe, barowo-strontowe i barowo-niklowe. Z kolei w metodzie kwasowej reakcję prowadzono w środowisku kwasu octowego, a w jej wyniku zsyntezowano prosty perowskit barowy oraz mieszane perowskity barowo-wapniowe, barowo-strontowe, barowo-niklowe, barowo-miedziowe i barowo-cynkowe. Obie, zastosowane przez doktoranta ścieżki syntezy perowskitów, są znane od wielu lat i

szczegółowo opisane w literaturze naukowej. Należy jednak zauważyć, że Pan Włodarczak wprowadził pewne modyfikacje znanych procedur syntezy. Przykładem może być zoptymalizowanie składów stosowanych mieszanin reakcyjnych oraz warunków preparatyki pozwalające na skrócenie czasu trwania syntezy perowskitów tytanowych oraz obniżenie temperatury kalcynacji koniecznej do ich uzyskania. Są to bardzo istotne osiągnięcia, w szczególności z punktu widzenia potencjalnej syntezy przemysłowej układów perowskitowych.

Perowskity zsyntezowane przez doktoranta były poddane kolejnym modyfikacjom mających na celu zwiększenie ich aktywności w procesach fotokatalitycznych. Polegały one na osadzeniu na powierzchni perowskitów platyny oraz gadolinu i europu.

Uzyskane próbki zostały poddane bardzo szczegółowej charakterystyce fizykochemicznej obejmującej: analizę termogravimetryczną, badania strukturalne i tekstualne, badania morfologii oraz analizę spektrofotometryczną.

Na podstawie badań termogravimetrycznych możliwe było określenie poszczególnych etapów przemian termicznych prowadzących do uzyskania perowskitów, a przed wszystkim zaproponowanie optymalnych warunków kalcynacji prekursorów materiałów perowskitowych.

Badania strukturalne, przeprowadzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej, są kluczowe dla określenia rezultatu przeprowadzonych syntez, czyli potwierdzenia uzyskania materiałów o strukturze perowskitów z uwzględnieniem stopnia ich krystaliczności oraz obecności dodatkowych faz. Badania rentgenowskie zostały przeprowadzone dla prekursorów perowskitów kalcynowanych w różnych temperaturach, dzięki czemu możliwe było określenie minimalnej temperatury kalcynacji prowadzącej do uzyskania materiałów o strukturze perowskitów. Dodatkowo, w przypadku perowskitów mieszanych, analiza dyfraktometryczna pozwoliła na określenie granicznego stężenia kationów metali, które mogą być wbudowane do struktury perowskitu tytanowego.

Jak wykazała analiza tekstualna, materiały perowskitowe charakteryzują się stosunkowo niewielką powierzchnią właściwą, która wyraźnie obniża się wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji próbek. Niektóre izotermy adsorpcji-desorpcji oraz rozkłady średnic porów przedstawione w rozprawie doktorskiej mają dość zaskakujący przebieg i szkoda, że doktorant nie przeprowadził ich głębszej analizy. Przykładem mogą być bardzo wąskie i intensywne maksima na wykresie prezentującym rozkład wielkości porów dla próbek P1-Sr-

773 i P1-Sr-973 (Rys. 62), które sugerują obecność w tych katalizatorach jednorodnych porów o średnicy około 3 nm. Zaskakujący jest również przebieg izotermy adsorpcji-desorpcji zarejestrowanej dla próbki P1-Ba-773 (Rys. 63).

Badania morfologii materiałów perowskitowych, przeprowadzone metodą skaningowej mikroskopii elektronowej, były istotne z punktu widzenia określenia zmian wielkości krystalitów pod wpływem wzrastającej temperatury kalcynacji próbek. Uzyskane wyniki są w pełni zgodne z rezultatami analizy dyfraktometrycznej oraz analizy tekstualnej i potwierdzają wzrost rozmiarów krystalitów wraz ze wzrostem temperatury obróbki termicznej próbek.

Głównym celem analizy spektrofotometrycznej było wyznaczenie szerokości pasma wzbronionego badanych próbek. Parametr ten jest kluczowy w przypadku charakterystyki fotokatalizatorów i określa zakres długości fal promieniowania, przy którym możliwa jest ich efektywna praca. Przeprowadzona przez doktoranta analiza wykazała, że najmniejsze szerokości pasma wzbronionego, mieszczące się w zakresie 2.60 – 3.00 eV, wykazywały mieszane perowskity barowo-miedziowe. Szerokość pasma wzbronionego zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości miedzi w perowskicie, a zwiększała się przy wzroście temperatury kalcynacji.

Uważam, że metody badawcze zastosowane przez doktoranta zostały dobrane w sposób prawidłowy, a zaproponowane wnioski są w pełni udokumentowane uzyskami rezultatami badań charakterystycznych. Na szczególne wyróżnienia zasługuje dojrzała dyskusja wyników oraz ich odniesienie do rezultatów opisanych w literaturze naukowej.

Kolejnym etapem prac badawczych były testy katalityczne uzyskanych próbek w procesie fotokatalitycznego rozkładu wody. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem promiennika rtęciowo-wolframowego pozwalającego na uzyskanie promieniowania o charakterystyce zbliżonej do promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi, co ponownie wskazuje na aplikacyjny charakter prowadzonych badań. Aktywność katalityczną badanych układów porównano poprzez wyznaczenie ilości wodoru powstającego w obecności 1 grama katalizatora w ciągu jednej godziny. Interesującym uzupełnieniem tych badań mogłoby być wyznaczenie szybkości reakcji rozkładu wody i przeanalizowanie jej zmian w trakcie prowadzonych testów katalitycznych.

Oprócz wody i katalizatora do reaktorów wprowadzono niewielkie ilości substancji wychwytyjącej tlen. W tym charakterze przebadano: metanol, etanol, izopropanol oraz kwas

wersenowy. Najlepsze rezultaty uzyskano dla kwasu wersenowego, jednakże ze względu na jego stosunkowo wysoką cenę, która mogłaby w przyszłości utrudnić komercjalizację tej technologii, zdecydowano się na użycie metanolu, który wykazywał jedynie nieco gorsze własności niż kwas wersenony, jest natomiast od niego znacznie tańszy.

Porównanie wyników badań fotokatalitycznych oraz własności fizykochemicznych testowanych układów katalitycznych pokazuje, że bardzo wiele czynników wpływa na efektywność ich działania. Pan Włodarczak wskazuje jednak pewne prawidłowości, które zaobserwował podczas swoich badań:

- perowskity otrzymane na drodze syntezy alkaicznej wykazują wyższą aktywność fotokatalityczną niż materiały uzyskane na drodze syntezy kwasowej;
- aktywność fotokatalityczna zależy od stopnia wykształcenia struktury krystalicznej typu perowskitu;
- aktywność fotokatalityczna zależy od powierzchni właściwej próbek;
- wprowadzenie platyny do próbek katalizatorów zwiększa ich aktywność, przy czym należy zaznaczyć, że istnieje pewna optymalna zawartość tego metalu szlachetnego. Powyżej tej zawartości platyna utrudnia dostęp promieniowania do próbki (efekt przesłaniania), a poniżej optymalnej zawartości nie jest możliwe efektywne wykorzystanie całej powierzchni katalizatora;
- wprowadzenie gadolinu i europu do katalizatorów jedynie nieznacznie zwiększa ich aktywność fotokatalityczną.

Bardzo wysoko oceniam tę część rozprawy doktorskiej. Na szczególne wyróżnienie zasługuje dojrzała dyskusja rezultatów testów fotokatalitycznych oraz próby wyjaśnienia różnic w aktywnościach katalizatorów w oparciu o rezultaty badań charakterystycznych.

Moja ocena recenzowanej Pracy Doktorskiej jest bardzo wysoka zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim. Tematyka podjętych badań jest bardzo ważna i aktualna. Przeprowadzone badania wykazują elementy nowości naukowej oraz w istotny sposób przyczyniają się do poszerzenia wiedzy o zastosowania układów perowskitowych w roli fotokatalizatorów procesu rozkładu wody i degradacji barwników organicznych. W mojej ocenie Pan mgr Marcin Włodarczak wykazał się umiejętnością właściwego zaplanowania i realizacji badań, a przeprowadzona przez niego dyskusja wyników i zaproponowane wnioski świadczą do jego samodzielności i dojrzałości naukowej.

Dlatego uważam, że rozprawa doktorska Pana mgr Marcina Włodarczaka spełnia zawiązką ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom (art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr 65 poz. 595 ze zm. Dz. U. z 2005 r. Nr 165 poz.1365)) i stawiam wniosek o dopuszczenie Pana mgr Marcina Włodarczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom rozprawy doktorskiej oraz znaczący dorobek naukowy doktoranta (7 publikacji naukowych, w tym 2 z tzw. Listy Filadelfijskiej, 1 rozdział w książce, 17 wystąpień konferencyjnych oraz kierownictwo projektu NCN) wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej Pracy Doktorskiej.



dr hab. Lucjan Chmielarz, prof. UJ

recenzent