



Poznań, 12.09.2012 r.

Dr hab. Robert Pietrzak
Pracownia Chemii Stosowanej
Tel. 829-1476
E-mail: pietrob@amu.edu.pl

RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgr Michała Ludwiczaka

**pt.: „Właściwości i aktywność modyfikowanych perowskitów tytanowych
w fotokatalitycznym rozkładzie wody”**

Rozprawa doktorska mgr Michała Ludwiczaka 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 po pierwsze opracowania metody syntezy perowskitów, pozwalającej zwiększyć ich powierzchnię właściwą, w wyniku czego można uzyskać znaczną dyspersję platyny po drugie charakterystyki właściwości fizykochemicznych oraz aktywności fotokatalitycznej otrzymanych perowskitów w reakcji rozkładu wody do wodoru. Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar katalizy i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora a dotyczących niekonwencjonalnych metod generowania wodoru. Przedmiot pracy doktorskiej jest niezwykle interesujący, ponieważ dotyczy bardzo istotnego aspektu współczesnej cywilizacji, a mianowicie wytwarzania i magazynowania energii pierwotnej, której to światowe zapotrzebowanie wzrasta z każdym rokiem. Ponadto, o dużym znaczeniu podjętego w pracy problemu świadczy fakt, że badania wykonane w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji były współfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego promotorskiego nr N N204 172940.

1



Praca doktorska jest obszernym opracowaniem liczącym 179 stron, zawierającym 75 ilustracji oraz 17 tabel. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim, w układzie klasycznym i podzielona jest na rozdziały:

- część literaturowa (64 strony)
- cel pracy (2 strony)
- część eksperymentalna (8 stron)
- wyniki (67 stron)
- wnioski (2 strony).

Całość pracy zakończona jest bibliografią, która liczy 211 pozycji a następnie spisem ilustracji, tabel, streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz wykazem dorobku naukowego doktoranta.

Część literaturową mgr Michał Ludwiczak rozpoczął bardzo trafnie od przedstawienia roli energii w rozwoju cywilizacji. W jasny i zwięzły sposób przedstawił rolę i światowe zapotrzebowanie na energię pierwotną. Na uwagę zasługuje sposób w jaki mgr Ludwiczak omawiając źródła otrzymywania energii pierwotnej i zagrożenia z tym związane dotarł na końcu tego rozdziału do jednego z kluczowych zagadnień rozprawy a mianowicie wodoru – najprostszego z pierwiastków, z który wydaje się spełniać wszystkie wymogi prostego w wytworzeniu, łatwego w eksploatacji oraz transporcie nośnika energii. Pierwiastkowi temu poświęcony został następny rozdział rozprawy, w którym autor przedstawił jego właściwości, rolę jako nośnika energii, przemysłowe wykorzystanie oraz sposoby jego wytwarzania. Następne rozdziały części literaturowej dotyczą fotokatalizy oraz układów fotokatalitycznych aktywnych w procesie produkcji wodoru. Na zakończenie tej części rozprawy mgr Michał Ludwiczak przedstawił przegląd literatury dotyczący struktury, zastosowania oraz metody syntezy materiałów aktywnych w reakcji fotokatalitycznej redukcji wody do wodoru, które stosował w swoich badaniach - czyli perowskitów.

Podsumowując część literaturową można powiedzieć, że jest ona przedstawiona w sposób czytelny i interesujący, zawiera dobrze dobrane i odpowiadające tematyce rozprawy rozdziały oparte na wielu pracach naukowych i jest wzbogacona w liczne rysunki.

W kolejnym rozdziale dysertacji mgr Michał Ludwiczak po krótkim opisie wprowadzającym przedstawił cel pracy, który sformułował jasno i wyczerpująco w postaci dwóch zadań do wykonania, a mianowicie:

1. Opracowanie metody syntezy perowskitów, pozwalającej zwiększyć ich powierzchnię właściwą, w wyniku czego można uzyskać znaczną dyspersję platyny.
2. Charakterystykę właściwości fizykochemicznych oraz aktywności fotokatalitycznej otrzymanych perowskitów w reakcji rozkładu wody do wodoru.

W części eksperymentalnej doktorant przedstawił dokładne warunki syntezy perowskitów metodą zol – żel oraz jej zmodyfikowaną wersją, opisał zarówno sposób modyfikacji powierzchni fotokatalizatorów platyną jak również metody badawcze jakie stosował w celu scharakteryzowania otrzymanych fotokatalizatorów.

Część pracy poświęcona otrzymanym wynikom badań i ich omówieniu została podzielona przez autora na cztery części i jest to podział czytelny.

Pierwsza i druga część dotyczy perowskitów otrzymanych kolejno metodą zol – żel oraz zmodyfikowaną metodą zol – żel z wykorzystaniem surfaktantów. W obu z nich mgr Michał Ludwiczak przedstawił i omówił wyniki otrzymane za pomocą analizy termogravimetrycznej, badań rentgenostrukturalnych, analizy sorptometrycznej, mikroskopii elektronowej, analizy DR UV-VIS oraz pomiarów aktywności fotokatalitycznej.

W części trzeciej zostało zamieszczone porównanie niemodyfikowanej i modyfikowanej metody zol – żel. Zestawienie w jednej tabeli właściwości fizykochemiczne i fotokatalitycznych stosowanych perowskitów pozwala w szybki i czytelny sposób porównać zmiany zachodzące w wyniku stosowanych modyfikacji.

Ostatnia, czwarta część dotyczy fotokatalizatorów generujących tlen. Mgr Michał Ludwiczak przedstawił w niej potencjalne możliwości połączenia dwóch fotokatalizatorów (WO_3 i BiVO_4) w jeden układ, produkujący jednocześnie tlen i wodór.



Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr Michała Ludwiczaka zaliczam:

1. Wykazanie, że zastosowane w pracy metody syntezy perowskitów pozwalają na otrzymanie materiałów półprzewodnikowych cechujących się lepszą wydajnością fotokatalityczną w procesie rozkładu wody do wodoru w porównaniu z komercyjnie dostępnymi perowskitami.
2. Pokazanie, że zmodyfikowana obecnością surfaktantów metoda zol – żel pozwala na otrzymanie materiałów o strukturze perowskitu w niższej temperaturze kalcynacji niż ma to miejsce w przypadku metody niemodyfikowanej.
3. Stwierdzenie zależności pomiędzy zdolnością tworzenia struktury perowskitu w obecności surfaktantu, a średnicą jonu użytego metalu z drugiej grupy układu okresowego.
4. Otrzymanie materiałów posiadających niższą energię pasma wzbronionego w porównaniu z tego typu materiałami dostępnymi komercyjnie, dzięki czemu mogą skuteczniej wykorzystywać promienie słoneczne, a tym samym być zastosowane jako potencjalne materiały do ekologicznie przyjaznej produkcji wodoru jako paliwa.
5. Wykazanie, że bez względu na stosowaną metodę syntezy perowskitów, najbardziej skuteczną modyfikację powierzchni tych materiałów uzyskuje się stosując 0,5% wag. platyny w stosunku do masy perowskitu.

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

- w spisie treści nie uwzględniony został rozdział „Bibliografia”
- w rozdziale pierwszym części literaturowej Autor pisząc o zagrożeniach wynikających z wykorzystania paliw kopalnych jako źródła energii, przedstawił bardzo katastrofalne w skutkach wizje dla naszego środowiska wynikające z emisji CO₂ do atmosfery. Niestety osobiście nie mogę zgodzić się z tym faktem, należę do osób, które nie

- popierają teorii mówiącej o tym, że emisja antropogenicznego CO₂ do atmosfery powoduje globalne ocieplenie niosące za sobą zgubę dla życia na Ziemi.
- na stronie 21 Autor napisał, że jedynym „popiołem” ze spalania czy to chemicznego czy elektrochemicznego jest woda. Jak należy definiować w tym kontekście słowo popiół?
 - równania 2.1. na stronie 23 oraz 6.1 na stronie 90 powinny mieć dobrane współczynniki stechiometryczne.
 - na str 31 oraz 125 w nawiasie kwadratowym zamiast odnośnika literaturowego znajduje się znak „?”
 - praca jest napisana w języku polskim więc raczej nie powinno się stosować skrótów etc. oraz et al.
 - brak jest odnośnika w tekście do Rys. 6.1, 7.1 oraz 8.38.
 - wartości powierzchni właściwych powinny być podawane jako liczby pełne bez wartości dziesiętnych, setnych czy tysięcznych.
 - dlaczego w tabelach temperatura zapisywana jest w °C natomiast w tekście w K
 - na stronie 112 Autor pisze „są wyższe od powierzchni właściwych otrzymywanych w materiałach przygotowanych metodą reakcji w ciele stałym” – gdzie są przedstawione te wartości?
 - na str. 123 Autor pisze „W tabeli 8.25 przedstawiono” – 8.25 to nie jest tabela tylko rysunek.
 - dlaczego ilość produkowanego wodoru za pomocą perowskitów kalcynowanych w 1173 K i z naniesioną platyną w ilości 0,5% wag. są różne na Rys. 8.25 i w tabeli 8.6.

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



Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Michała Ludwiczaka 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 tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) w pełni odpowiada wymogom określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnoszę zatem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pana mgr Michała Ludwiczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.