

prof. dr hab. inż. Sylwia Mozia
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Szczecin, 16 maja 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Onura Cavdara
pt. "Synthesis, characterization, and application of ZnIn₂S₄-based
photocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution
under the visible light spectrum"

Fotokatalityczne wytwarzanie wodoru znajduje się w kręgu zainteresowań naukowców od dziesiątek lat, a punktem wyjścia stały się prace A. Fujishimy i K. Hondy rozpoczęte w latach 60. XX wieku. Ich badania opublikowane w 1972 roku w *Nature* udowodniły, że możliwe jest wytwarzanie wodoru pod wpływem światła i w obecności półprzewodnika takiego jak TiO₂. Ograniczenia w zastosowaniu tego fotokatalizatora, wynikające głównie z jego wysokiej energii pasma wzbronionego, stały się powodem poszukiwania nowych materiałów aktywnych w świetle widzialnym. Rosnące zanieczyszczenie środowiska, wyczerpujące się zasoby paliw kopalnych oraz coraz większa świadomość społeczna w zakresie ekologii, zielonych technologii i gospodarki cyrkularnej przyczyniły się do intensyfikacji badań związanych z alternatywnymi źródłami energii, w tym również fotokatalitycznym wytwarzaniem wodoru. Recenzowana rozprawa doktorska znakomicie wpisuje się w powyższą tematykę, co wskazuje na aktualność podjętych przez Doktoranta badań. W przedstawionej pracy omówiono badania nad zwiększeniem aktywności ZnIn₂S₄ w procesie fotokatalitycznego wytwarzania wodoru pod wpływem promieniowania widzialnego ($\lambda > 420$ nm).

Praca doktorska była realizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej pełniącej funkcję promotora oraz dr inż. Anny Malankowskiej pełniącej funkcję promotora pomocniczego.

Rozprawę doktorską stanowi zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie 3 artykułów naukowych (P1-P3). Wszystkie prace są wieloautorskie, a Doktorant jest pierwszym autorem. Rozprawa zawiera 9 stron numerowanych liczbami rzymskimi, 158 stron numerowanych liczbami arabskimi oraz 15 stron nienumerowanych zawierających oświadczenia współautorów. Rozprawa została przygotowana w języku angielskim oraz uzupełniona streszczeniami w języku polskim i języku angielskim. Na stronach 1-69 przedstawiono opracowanie zawierające wprowadzenie do tematu badań wraz ze spisem wykorzystanej literatury, cel badań, omówienie publikacji wchodzących w skład cyklu oraz podsumowanie. Na stronach 70-153 znajdują się kopie publikacji P1-P3. Należy tu zauważyć, że w przypadku pracy P2 zamieszczono dwie kopie materiałów uzupełniających (*Supplementary information for P2*) na stronach 112-121 oraz 122-130, co zwiększyło objętość

pracy. Przedstawione na końcu rozprawy oświadczenia Doktoranta i współautorów poszczególnych publikacji zawierające informacje o udziale w ich powstaniu wskazują jednoznacznie, że wkład Doktoranta w wykonanie badań, jak również w opracowanie i interpretację wyników oraz przygotowanie publikacji był dominujący. Rozprawa spełnia zatem ustawowe wymogi formalne.

We wprowadzeniu do rozprawy, stanowiącym rozdział 1, Doktorant odnosi się do publikacji pochodzących w większości z ostatnich kilku lat (w tym do najnowszych prac z lat 2022-2023), co potwierdza aktualność podjętej tematyki badawczej. Przegląd literatury zawiera krótkie wprowadzenie do fotokatalitycznego wytwarzania wodoru, omówienie procesu wytwarzania wodoru w obecności promieniowania widzialnego oraz TiO_2 i innych tlenków metali, a także siarczków metali, jak również przedstawienie układów do fotokatalitycznego wytwarzania wodoru wykorzystujących ZnIn_2S_4 . Ta część rozprawy znakomicie wprowadza czytelnika w zagadnienia będące przedmiotem badań. Doktorant jasno nakreślił również, jak prowadzone przez niego badania wpisują się w aktualny stan wiedzy. W kolejnym podrozdziale przedstawiona została metodyka badań opisanych w pracach P1-P3. W rozdziale 2 zamieszczono spis literatury.

Rozdział 3 zawiera cel badań. Doktorant wskazuje, że celem tym było zbadanie kilku metod zwiększenia aktywności ZnIn_2S_4 w procesie fotokatalitycznego wytwarzania wodoru z wykorzystaniem promieniowania widzialnego ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Biorąc pod uwagę zakres badań przedstawionych w pracach P1-P3, cel ten można było sformułować bardziej precyzyjnie, a nie jako „zbadanie kilku metod”. Doktorant stara się to zrobić w celach szczegółowych, przedstawionych w dalszej części rozdziału, jednak i one są sformułowane w nieco rozmyty sposób.

Rozdział 4 przedstawia podsumowanie najważniejszych informacji zawartych w publikacjach P1-P3. W podrozdziale 4.1 odniesiono się do pracy P1, poświęconej mikrosferom ZnIn_2S_4 pokrytym kropkami kwantowymi CuInS_2 (ZIS/CIS). Jako kokatalizator w procesie fotokatalitycznego wytwarzania wodoru zastosowano Pt osadzoną w postaci nanocząstek na materiale ZIS/CIS z wykorzystaniem metody fotodepozycji. W pierwszej części omówiono właściwości kropek kwantowych CIS w oparciu o wyniki pomiarów metodami spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), spektrofotometrii i skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem pierścieniowego detektora ciemnego pola (STEM-HAADF). Natomiast na podstawie zdjęć wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wyposażonego w przystawkę do mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) określona została morfologia materiałów ZIS i ZIS/CIS. Rozmieszczenie nanocząstek Pt oraz kropek kwantowych CIS na mikrosferach ZIS analizowano natomiast na podstawie obrazów TEM. Do charakterystyki materiałów wykorzystano ponadto dyfrakcję rentgenowską (XRD), spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS), a także spektrofotometrię UV-vis. Aktywność fotokatalityczną materiałów różniących się zawartością CIS zbadano w procesie fotokatalitycznego wytwarzania wodoru w obecności promieniowania widzialnego z wykorzystaniem wodnego roztworu Na_2S i Na_2SO_3 . Wykazano, że wszystkie materiały ZIS/CIS-Pt charakteryzowały się wyższą aktywnością niż materiał ZIS-Pt, niezawierający kropek kwantowych. Największą efektywność wydzielania wodoru zaobserwowano w przypadku fotokatalizatora ZIS/CIS_100-Pt ($1041 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$). Fotokatalizator ten poddano badaniom stabilności w 4 cyklach pracy. Stwierdzono wzrost aktywności w drugim cyklu w porównaniu do pierwszego, po czym systematyczny spadek ilości wydzielanego H_2 . W oparciu o uzyskane wyniki zaproponowano mechanizm wytwarzania wodoru w obecności fotokatalizatorów ZIS/CIS-Pt pod wpływem promieniowania widzialnego. W podsumowaniu

podkreślono konieczność dalszych badań przedstawionych układów, w szczególności w odniesieniu do określenia optymalnej ilości Pt, a także wpływu warunków reakcji na rozmieszczenie kropek kwantowych na mikrosferach ZnIn_2S_4 i – w efekcie - na aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów.

W podrozdziale 4.2 omówiono publikację P2. Odnosi się ona do problemu powstawania agregatów kropek kwantowych CIS na mikrosferach ZIS i wpływie tego zjawiska na efektywność wytwarzania wodoru pod wpływem promieniowania widzialnego. Praca ta jest kontynuacją badań opisanych w artykule P1. W badaniach określono wpływ odczynu pH na agregację cząstek CIS. Zastosowano materiały ZIS/CIS-Pt o stałej zawartości CIS (5% wag.) i Pt (0.5% wag.), a jedyną różnicą był odczyn pH podczas ich otrzymywania. Nanocząstki Pt osadzano metodą *in situ*, równocześnie z procesem fotokatalitycznego wytwarzania wodoru. Do charakterystyki fotokatalizatorów wykorzystano szereg wymienionych wyżej technik, a ich aktywność fotokatalityczną badano z użyciem roztworu Na_2S i Na_2SO_3 . Stwierdzono, że najkorzystniej jest stosować fotokatalizator otrzymany przy pH 10,5 (ZIS/CIS-10,5/Pt). W jego obecności zaobserwowano największą efektywność wydzielania wodoru ($1754 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$). Otrzymane materiały charakteryzowały się jednak niską stabilnością. Po 3 cyklach pracy fotokatalizatora ZIS/CIS-10,5/Pt zaobserwowano spadek ilości wydzielanego wodoru o około 60%. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano mechanizm procesu obejmujący etapy bez i z naświetlaniem.

Podrozdział 4.3 odnosi się do publikacji P3. W tej pracy przedstawiono inne podejście do zagadnienia fotokatalitycznego wytwarzania wodoru niż w pracach P1 i P2. Jako fotokatalizator zaproponowano kompozyt złożony z nanoblaszek ZnIn_2S_4 na mikroplątkach BiOCl (BiOCl@ZIS). Jako kokatalizator zastosowano Pt osadzaną, podobnie jak w pracy P2, *in situ*. Otrzymano szereg fotokatalizatorów różniących się zawartością BiOCl oraz Pt. Materiały te wykorzystano w procesie fotokatalitycznego wytwarzania wodoru z glicerolu w obecności promieniowania widzialnego. Właściwości fizykochemiczne fotokatalizatorów określono na podstawie analiz metodami XRD, XPS, TEM oraz spektrofotometrii UV-vis. Wykazano, że na etapie syntezy kompozytów powstaje Bi_2S_3 , który wpływa na aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów. Stwierdzono, że największą aktywnością ($674 \mu\text{mol H}_2 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$) charakteryzował się fotokatalizator zawierający 4% BiOCl oraz 0,0625% wag. Pt (4%BiOCl@ZIS/0.0625 wt% Pt). Fotokatalizator ten wykazywał jednak niską stabilność, co przypisano redukcji BiOCl wynikającej z transferu elektronów z ZIS, jak również zakwaszeniu roztworu glicerolu przez powstające produkty pośrednie. Do analizy składu fazy ciekłej wykorzystano chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC-MS). W ostatniej części publikacji zaproponowano mechanizm fotokatalitycznego wytwarzania wodoru pod wpływem promieniowania widzialnego w obecności kompozytu BiOCl@ZIS.

W podrozdziale 4.4 przedstawiono krótkie podsumowanie zawierające również wskazówki dotyczące ewentualnych przyszłych kierunków badań. Brakuje w nim jednak jasno wskazanych najważniejszych osiągnięć będących efektem przeprowadzonych badań oraz głównych wniosków z nich wynikających.

Rozdział 5 rozprawy doktorskiej stanowią kopie publikacji P1-P3. W rozdziale 6 przedstawiono osiągnięcia naukowe Doktoranta.

Rozdziały 1-4, stanowiące przewodnik po publikacjach, zostały opracowane z dużą starannością, jednak nie udało się Doktorantowi uniknąć drobnych błędów językowych (np. „between located between” na str. 2, „zin” na str. 5, „CdS maybe one” na str. 9, dwukrotne powtórzenie sformułowania „Ascorbic acid is another (...) reagent na str. 15, „chancing

precursor” na str. 20, itp.). Ponadto w równaniu (8) na str. 15 znajduje się błąd. Nie jest również jasne co miała na myśli Doktorant pisząc „The dominant oxidation product of sulfate in the PHE media is sulfate” (str. 16) oraz „the presence of the sulfide ions is crucial to prevent the undesired effects of sulfide ions” (str. 17).

Prace składające się na rozprawę doktorską zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach o międzynarodowym zasięgu, zatem były już poddane ocenie ekspertów. Niemniej jednak podczas czytania tych publikacji nasunęło mi się kilka pytań i chciałabym, żeby Doktorant odniósł się do nich podczas obrony:

1. W publikacji P1 znaleźć można odniesienie do tabeli S5 przedstawiającej porównanie wyników badań uzyskanych przez Doktoranta z danymi literaturowymi. Doktorant wskazuje, że wydajność wytwarzania wodoru w obecności otrzymanego przez niego fotokatalizatora ZIS/CIS zawierającego 0.75% wag. Pt jest większa niż w obecności opisanego w literaturze fotokatalizatora domieszkowanego Cu i zawierającego 1% wag. Pt. Badania w obu przypadkach były jednak prowadzone przy zastosowaniu źródeł promieniowania różniących się mocą. Biorąc pod uwagę, że w przywołanych w tabeli S5 badaniach stosowana była lampa o mocy 300 W, czy Doktorant w celu porównania wyników przeprowadził badania również przy takich parametrach?
2. W publikacji P1 opisano badania stabilności fotokatalizatorów ZIS-Pt oraz ZIS/CIS_100-Pt w czterech cyklach pracy. W cyklu drugim zaobserwować można wzrost ilości wydzielonego wodoru. Takiej zależności nie zaobserwowano jednak w przypadku fotokatalizatorów ZIS/CIS przedstawionych w publikacji P2. Z czego wynikają te rozbieżności? Czy eksperymenty dotyczące stabilności były powtarzane w celu potwierdzenia wyników?
3. W publikacji P3 zastosowano roztwór glicerolu, natomiast w publikacjach P1 i P2 roztwór Na_2S i Na_2SO_3 . Uniemożliwia to porównanie aktywności fotokatalizatorów typu ZIS/CIS z fotokatalizatorami $\text{BiOCl}@ZIS$. Czy prowadzono badania obu rodzajów fotokatalizatorów w jednakowym układzie w celu porównania ich aktywności?

Powyższe komentarze i pytania w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości poznawczej rozprawy. Doktorant bardzo dobrze opanował metodykę badawczą, co było szczególnie trudnym zadaniem ze względu na zastosowanie szeregu nowoczesnych technik badawczych i pomiarowych. Przedstawiona rozprawa stanowi istotny wkład w rozwój fotokatalizy, w szczególności w odniesieniu do fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym. Doktorant osiągnął założone cele, a uzyskane wyniki badań zostały opublikowane w czasopismach o szerokim międzynarodowym zasięgu.

Za szczególne osiągnięcia Doktoranta uważam:

- opracowanie metody wytwarzania fotokatalizatorów opartych na ZnIn_2S_4 i kropkach kwantowych CuInS_2 dedykowanych do fotokatalitycznego wytwarzania wodoru w obecności promieniowania widzialnego;
- opracowanie metody wytwarzania fotokatalizatorów opartych na BiOCl i ZnIn_2S_4 dedykowanych do fotokatalitycznego wytwarzania wodoru w obecności promieniowania widzialnego;
- wyjaśnienie mechanizmu fotokatalitycznego wytwarzania wodoru w obecności kompozytów $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CuInS}_2$ oraz $\text{BiOCl}@ZnIn_2S_4$ z Pt w roli fotokatalizatora w procesie fotokatalitycznego wytwarzania wodoru w obecności promieniowania widzialnego;

- przedstawienie, po raz pierwszy, możliwości zastosowania kompozytu $\text{BiOCl@ZnIn}_2\text{S}_4$ do fotokatalitycznego wytwarzania wodoru z wykorzystaniem wodnego roztworu glicerolu w obecności promieniowania widzialnego.

Rozprawa doktorska mgra inż. Onura Cavdara spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023 poz. 742). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgra inż. Onura Cavdara do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra inż. Onura Cavdara. Podstawą mojego wniosku jest przede wszystkim nowatorski charakter przedstawionych badań oraz wysoki poziom naukowy rozprawy. Doktorant opracował nowe metody wytwarzania fotokatalizatorów zawierających ZnIn_2S_4 oraz wyjaśnił wpływ ich struktury i właściwości fizykochemicznych na aktywność w procesie fotokatalitycznego wytwarzania wodoru w obecności promieniowania widzialnego. Uzyskane wyniki opublikował w postaci trzech artykułów w uznanych czasopismach o międzynarodowym zasięgu, co potwierdza wartość naukową prowadzonych przez Doktoranta badań. Na podkreślenie zasługuje również bardzo dobry dorobek naukowy mgra inż. Onura Cavdara. Składa się na niego 8 publikacji w czasopismach notowanych w bazie JCR, a także 6 prezentacji konferencyjnych i kierowanie projektem naukowym PRELUDIUM finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.

Ryde Nowe