



**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ PANA MGR. INŻ. ONURA CAVDARA
p.t. „SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION OF ZnIn₂S₄ – BASED
PHOTOCATALYST FOR PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION
UNDER THE VISIBLE LIGHT SPECTRUM”**

przygotowanej pod kierunkiem naukowym Promotorki, Pani Prof. dr. hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pana mgr. inż. Onura Cavdara jest pismo Pana dr. hab. Zbigniewa Kaczyńskiego, Prof. UG, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego z dnia 30 marca 2023 roku (T000-WCh/IK-615/23)

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr. inż. Onura Cavdara stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne doskonale wpisuje się w trendy intensywnie rozwijających się dziedzin współczesnej nauki – fotokatalizy i chemii środowiska, ze szczególnym uwzględnieniem zielonej chemii i czystej energii. Praca przynosi twórcze rozszerzenie tematyki działającego prężnie zespołu badawczego Pani Profesor Adriany Zaleskiej-Medynskiej. Rosnąca liczba ludności, zmiany klimatyczne oraz wzrastający popyt energetyczny sprawiają, że zabezpieczenie naszej gospodarki energetycznej staje się problemem nagłym. Opracowanie zrównoważonych sposobów produkcji paliw i substancji chemicznych niewykorzystujących paliw kopalnych powinno odegrać ważną rolę w ograniczaniu emisji dwutlenku węgla, a jednocześnie zapewnić surowce niezbędne do wytwarzania produktów, których używamy na co dzień. Jednym z perspektywicznych celów jest opracowanie układów przetwarzających energię słoneczną w paliwo wodorowe, które mogą przekształcać cząsteczki pochodzące z atmosfery (H₂O, CO₂) w produkty o wyższej wartości (np. wodór, węglowodory, pochodne tlenowe). Fotokatalizatory odgrywają kluczową rolę w owych technologiach konwersji energii, jednak ich zastosowanie w praktyce jest wciąż niewystarczające. Dlatego nie dziwi, że Doktorant zajął się poszukiwaniem metod powodujących zwiększenie efektywności siarczku cynkowo-indowego. W ten sposób zademonstrował, że tematyka Jego dysertacji przyczyni się do rozwiązania niektórych globalnych wyzwań, zgodnych z polityką i programami Europejskiego Zielonego Ładu, zgodnymi z założeniami Światowego Forum Ekonomicznego w Davos w 2022 r.



Praca napisana jest w układzie standardowym. Rozpoczyna ją Spis treści, a następnie Abstract, Streszczenie, Lista publikacji stanowiących rozprawę doktorską, Wstęp, Cel pracy, Przewodnik po trzech publikacjach zakończony podsumowaniem, Publikacje P1-P3, Dorobek naukowy Kandydata do stopnia doktora nauk chemicznych i kończą Oświadczenia współautorów przedłożonych prac naukowych.

Przejrzyście napisany esej literaturowy z 209 odnośnikami publikacyjnymi jednoznacznie wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu. Na początku tej części pracy Doktorant zamieścił wprowadzenie, w którym opisuje zalety energii wodorowej ze względu na jej wysoką wartość opałową i podstawy fotokatalitycznego generowania wodoru w wyniku działania promieniowania na cząsteczki wody. Następnie Pan mgr inż. Onur Cavar opisał stosowane metody domieszkowania dla procesu fotokatalitycznego wydzielania wodoru indukowanego światłem widzialnym oraz wymienił stosowane jony metali i niemetalu. W kolejnym podrozdziale wyjaśnił powody dlaczego uznano siarczki metali za niezwykle interesujące fotokatalizatory procesów generowania wodoru i podobnie jak poprzednio podał przykłady konkretnych związków pojedynczych i mieszanych. Doktorant przedstawił też działanie kokatalizatorów w procesie otrzymywania wodoru. Nie zapomniał zaprezentować mechanizmów działania najpopularniejszych substancji elektronodonorowych: trietyloaminy, kwasu mlekowego czy nieorganicznego kompozytu $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$. W podrozdziale 1.4 Autor poświęcił uwagę ZnIn_2S_4 i układom na nim bazującym oraz mechanizmom ich działania w fotokatalitycznym generowaniu wodoru. W ostatnim podrozdziale Pan mgr inż. Onur Cavdar przedstawił warunki syntez wykonanych w czasie studiów doktoranckich opisanych w trzech publikacjach P1-P3. Ponadto opisał metody badawcze zastosowane do pełnej charakterystyki otrzymanych fotokatalizatorów. Charakterystyka wszystkich otrzymanych materiałów obejmowała analizę dyfrakcji rentgenowskiej XRD (pomiar struktury krystalicznej) oraz analizy mikroskopowe SEM i TEM (rozmiar, kształt, topografia, skład, wielkość cząstek). Określenie właściwości optycznych przeprowadzono poprzez analizę UV-Vis (badanie właściwości adsorpcyjnych w zakresie promieniowania widzialnego oraz UV) oraz pomiar widm fotoluminescencyjnych.

Rozdział trzeci to cel dysertacji a czwarty to podsumowanie każdej z trzech publikacji.



Wyniki opisane w pracy doktorskiej opublikowano w bardzo prestiżowych czasopismach specjalistycznych takich jak *International Journal of Hydrogen Energy*, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *Journal of Colloids and Interface Science*, w których ich jakość i oryginalność jest skrupulatnie oceniana przez zewnętrznych recenzentów i edytora. Z tego powodu uważam, że ponowne opisywanie i ponowna ocena jakości tych danych oraz ich ponowne podsumowanie jest zbędne. Podobnie jak wymienione grono uważam, że jakość przedstawionych wyników jest bardzo wysoka, ponieważ obejmują one bardzo obszerne badania poszukiwania nowych związków/hybrid efektywnych w fotokatalitycznym generowaniu wodoru.

Publikacja P1 ogłoszona w *International Journal of Hydrogen Energy* to doskonały przykład sfinalizowania myśli chemicznych Pań Promoterek, które zawarły w swoich aplikacjach ubiegając się o finansowanie projektów OPUS i SONATA I właśnie w ramach realizacji założeń tych grantów wykonano ocenianą pracę doktorską Pana mgr inż. Onura Cavdara. Doktorant otrzymał po raz pierwszy nowy aktywny fotokatalizator w postaci mikrosfer $ZnIn_2S_4$ dekorowanych wstępnie przygotowanymi kropkami kwantowymi $CuInS_2$ metodą hydrotermalną i po raz pierwszy zmodyfikowane przez fotodepozycję Pt. Autor wyznaczył jaka jest optymalna ilość kropek kwantowych $CuInS_2$ - 1,13% mas. wprowadzona do medium reakcyjnego podczas otrzymywania mikrosfer $ZnIn_2S_4$, która zwiększała szybkość fotokatalitycznego generowania wodoru 2,5-krotnie w porównaniu do fotokatalizy przeprowadzonej tylko w obecności $ZnIn_2S_4$ w świetle widzialnym. To wzmocnienie związane jest ze zwiększoną zdolnością do adsorpcji światła przez kompozyt: mikrosfery $ZnIn_2S_4$ /kropki kwantowe $CuInS_2$ w konsekwencji utworzonego pomiędzy nimi heterozłącza. Próbka ta wykazywała silną fotoaktywność w zakresie widzialnym do 540 nm z 30,6% pozorną wydajnością kwantową. Należy docenić, że Doktorant wyliczył ten niezwykle rzadko wyznaczany parametr umożliwiający ilościowe porównanie efektywności reakcji fotokatalicznych. W publikacji P1 zbadano mechanizm wzbudzenia układów zawierających kropki kwantowe i zaobserwowano zależność wydajności kwantowej od długości fali wzbudzającej.



Z prawdziwą satysfakcją stwierdzam, iż opisane w punkcie 4.2 wyniki badań opublikowane w *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* wykazały istotne znaczenie topologii i właściwości powierzchni w reakcjach fotokatalitycznych z kokatalizatorem platynowym. Rozkład powierzchniowy kropek kwantowych na matrycy półprzewodnikowej zależy głównie od pH podczas sprzęgania kompozytu. Zbadano działanie mikrosfer $ZnIn_2S_4$ i kropek kwantowych $CuInS_2$ z kwasem merkaptodekanowym w obecności 0,5% wag. kokatalizatora Pt na fotokatalityczne wydzielanie wodoru. Układ fotokatalityczny przy pH 10,5 był najwydajniejszy, gdy pH wynosiło 11,5 wydajność była niższa i ponownie znaczny wzrost zaobserwowano przy pH 12,5. W tej publikacji zwrócono uwagę na znaczenie struktury agregatów nanocząstek na wydajność fotokatalitycznego generowania wodoru w nietoksycznym układzie fotokatalitycznym.

Wysoką jakość zadań badawczych opisanych w punkcie 4.3 docenili recenzenci czasopisma *Journal of Colloids and Interface Science*. W P3 opisano syntezę kompozytu $BiOCl@ZnIn_2S_4$ i wykorzystanie go po raz pierwszy do fotokatalitycznego reformingu glicerolu w procesie fotokatalitycznego generowania wodoru, który prowadzono przy naświetlaniu światłem widzialnym ($\lambda > 420$ nm). Określono optymalną ilość mikropłytek $BiOCl$ w kompozycie jako 4%, *in situ* osadzono nanocząstki Pt i wykazano, że najszybciej proces wydzielania wodoru zachodzi przy bardzo niskiej zawartości platyny (0,0625%). Przyjęto, że jest to efekt tworzenia półprzewodnika Bi_2S_3 o niskiej przerwie energetycznej podczas syntezy kompozytu $BiOCl@ZnIn_2S_4$. Ponadto w pracy udowodniono wpływ $BiOCl$ na poprawę wydajności siarczku cynkowo-indowego w badanym procesie. Wskazano też mankament przebadanego układu taki jak brak stabilności wynikający między innymi z efektu fotokorozji na $ZnIn_2S_4$, pośredniej redukcji $BiOCl$ i zakwaszenie warunków reakcji. Praca ta stanowi nową perspektywę badań w projektowaniu fotokatalizatorów kompozytowych $BiOCl@ZnIn_2S_4$ do fotokatalitycznego reformingu glicerolu pod wpływem światła widzialnego w warunkach obojętnego pH. Te wysoce interesujące wyniki stanowią część badań jakie Doktorant realizował w ramach projektu PRELUDIUM16.

Następnym rozdziałem dysertacji jest podsumowanie, w którym brakuje mi wskazania przez Pana mgr inż. Onura Cavdara najważniejszego/ych osiągnięcia/ć. Ciekawi mnie Jego zdanie, które z przeprowadzonych badań uważa za swój największy sukces i dlaczego.



Rozdział 6 przedstawia Dorobek naukowy Autora, który jest imponujący! Doktorant jest współautorem ośmiu publikacji w najbardziej prestiżowych czasopismach (IF=57). Prezentował wyniki swoich prac na sześciu konferencjach międzynarodowych (2 komunikaty ustne). Prowadził siedem rodzajów zajęć dydaktycznych oraz opiekował się studentką stażystką. Z prawdziwą satysfakcją stwierdzam, iż istotnym sukcesem Doktoranta był kierowanie projektem, który uzyskał finansowanie z Narodowego Centrum Nauki w konkursie PRELUDIUM16 pt. „Tlenohalogenki bizmutu wspomagane asymetrycznymi lub multimetrycznymi nanocząstkami zawierającymi siarczek srebra”. Pan mgr inż. Onur Cavdar odbył trzymiesięczny staż zagraniczny na Uniwersytecie Mediolańskim.

Chciałabym podkreślić precyzję w rozwiązywaniu postawionych problemów naukowych oraz nowatorskie koncepcje w rozwiązywaniu trudnych wyzwań. Ważnym elementem rozprawy jest wysoki poziom interpretacji uzyskanych wyników pozwalający na przedstawienie dobrze ugruntowanych i istotnych wniosków. Po przeczytaniu rozprawy i publikacji P1-P3 uważam, że dysertacja jest wymiernym efektem fuzji będącej połączeniem żywiołowości badawczej Doktoranta z umiejętnością przekazywania wiedzy Charyzmatycznej Promotorki, co doprowadziło do powstania czegoś niezwykłego i wspaniałego! Dlatego dziękuję Wysokiej Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego za zaszczyt bycia recenzentem ocenianej pracy.

Praca doktorska Pana mgr inż. Onura Cavdara spełnia wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, przez zapisy Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku, wobec czego przedkładam wniosek o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę bardzo pozytywną ocenę zamieszczoną powyżej, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie, gdyż otrzymane przez Doktoranta kompozyty są przykładem eleganckiego wprzęgnięcia nanotechnologii w zrozumienie i zaprojektowanie nowych fotokatalizatorów, ale nade wszystko ważnych i skądinąd odważnych ich modyfikacji. Duży potencjał aplikacyjny tych nanomateriałów w zielonej chemii może stanowić podstawy pod bardziej zaawansowane prace naukowe.

Poznań, 03.03.2023