

Gdańsk, 21.07.2023

Dr hab. inż. Rafał Grubba, prof. PG

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Miodyńskiej pt. „Nowe materiały na bazie bizmutu do zastosowań fotokatalitycznych”**

Praca doktorska Pani mgr Magdaleny Miodyńskiej została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. inż. Adriany Zaleskiej-Medynskiej. Rozprawa doktorska opisuje syntezę oraz właściwości fizykochemiczne serii fotokatalizatorów zawierających w swojej strukturze jony bizmutu. Otrzymane katalizatory heterogeniczne zastosowano w reakcjach generowania wodoru oraz degradacji fenolu w zakresie promieniowania ultrafioletowego i światła widzialnego. Podjęta tematyka jest bardzo aktualna i odpowiada na wyzwania współczesnej katalizy heterogenicznej. Otrzymywanie wodoru ma fundamentalne znaczenie dla technologii chemicznej, gdzie znajduje on zastosowanie jako podstawowy surowiec niezbędny do syntezy wielu związków organicznych. Wodór może być również używany jako paliwo, gdzie przy użyciu ogniwo paliwowych można łatwo przetwarzać go na energię elektryczną np. używaną do napędu pojazdów elektrycznych. W tym kontekście fotokataliczne generowanie wodoru jest bardzo atrakcyjną metodą otrzymywania tego pierwiastka. Optymalnymi materiałami do tego celu są fotokatalizatory wykazujące wysoką aktywność w zakresie światła widzialnego. Projektowanie i synteza tego typu materiałów nie jest prosta, gdyż muszą one posiadać cechy półprzewodników, które łatwo ulegają wzbudzeniu pod wpływem fotonów światła widzialnego o stosunkowo niskiej energii. Rozwiązanie powyższego problemu naukowego stanowiło główną motywację do badań, które zostały opisane w przedstawionej mi do recenzji rozprawie doktorskiej.

Praca doktorska Pani mgr Magdaleny Miodyńskiej została przygotowana w postaci cyklu ściśle powiązanych tematycznie trzech artykułów naukowych. Wszystkie prace zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych z zakresu katalizy chemicznej charakteryzujących się wysokimi wartościami współczynników oddziaływani (IF): *Applied Catalysis B: Environmental* (IF: 17,291); *Applied Surface Science* (IF: 7,392); *Catalysis Communications* (IF: 3,51). Manuskrypt pracy zawiera 156 ponumerowanych stron i składa się, oprócz wyżej wspomnianych publikacji, z komentarza wprowadzającego czytelnika w tematykę

fotokatalizy oraz zwięźle opisuje motywacje, cele oraz uzyskane wyniki badań. Wszystkie prace wchodzące w skład cyklu są publikacjami wieloautorskimi, dlatego do manuskryptu zostały dołączone odpowiednie oświadczenia współautorów. Potwierdzają one wiodącą rolę Pani mgr Magdaleny Miodyńskiej w przygotowaniu wszystkich publikacji wykazanych jako część rozprawy doktorskiej. Doktorantka przeprowadziła samodzielnie wszystkie syntezy katalizatorów oraz pomiary aktywności katalizatorów, jak również większość badań fizykochemicznych otrzymanych materiałów. Wiodący wkład Pani mgr Magdaleny Miodyńskiej w opracowanie samych manuskryptów publikacji nie budzi wątpliwości. Pani mgr Miodyńska jest pierwszym autorem we wszystkich publikacjach wchodzących w skład cyklu, spośród nich w dwóch jest również autorem korespondencyjnym.

Praca doktorska zawiera trzy główne wątki badawcze opisane we wspomnianych wyżej trzech artykułach, które łączy ze sobą zastosowanie do otrzymywania katalizatorów heterogenicznych związków bizmutu(III). Pierwszy z nich dotyczy fotokatalizatorów zbudowanych z mikrocząstek tlenku tytanu(IV), które zostały zmodyfikowane powierzchniowo siarczkiem bizmutu(III) tworzącym kropki kwantowe. Dodatkowo wspomniane kropki kwantowe były domieszkowane jonami lantanowców. Opisane w pierwszej pracy katalizatory zastosowano w reakcji generowania wodoru. Natomiast dwa pozostałe wątki badawcze dotyczą perowskitów halogenkowych zawierających jony bizmutu(III) i dodatkowo układów, gdzie jeden z jonów bizmutu(III) został zastąpiony innym jonem metalu z bloku *d* lub *p*. Otrzymane perowskity halogenkowe osadzone na matrycy z grafitowego azotku węgla, zastosowano do degradacji fenolu, natomiast opisane w ostatniej, trzeciej publikacji perowskity zawierające jony cezu, bizmutu i jodu zastosowano do otrzymywania wodoru. Dla wspomnianych trzech serii katalizatorów zastosowano różnorodne metody syntezy takie jak metoda solwoterminalna, metoda polimeryzacji termicznej, metoda adsorpcji fizycznej, współstrącanie wspomagane ligandami czy też metoda fotoosadzania. Ponadto dokładnie scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne otrzymanych katalizatorów, co pozwoliło między innymi potwierdzić skład chemiczny oraz zidentyfikować fazy krystaliczne obecne w otrzymanych próbkach jak również wyznaczyć wielkości przerwy wzbronionej co było niezwykle istotne dla wyjaśnienia mechanizmu działania otrzymanych fotokatalizatorów. Ostatnim etapem badań dla wszystkich typów otrzymanych materiałów było określenie ich aktywności fotokatalitycznej w zakresie promieniowania nadfioletowego i światła widzialnego. Materiał doświadczalny zawarty w pracy doktorskiej jest niezwykle obszerny. W sumie Pani mgr Miodyńska otrzymała i zbadała aktywność 46 katalizatorów. W trakcie realizacji pracy doktorskiej stosowała szeroki wachlarz metod syntezy

oraz technik spektroskopowych i dyfrakcyjnych. Wszystko to potwierdza szeroką wiedzę i duże umiejętności praktyczne Pani mgr Magdaleny Miodyńskiej w obszarze katalizy heterogenicznej. Praca doktorska Pani mgr Miodyńskiej zawiera wiele elementów nowości naukowej i stanowi istotny wkład w rozwój fotokatalizy:

- i) Doktorantka udowodniła, że półprzewodniki oparte na związkach bizmutu mogą z powodzeniem zastąpić materiały zawierające toksyczne jony kadmu lub ołowiu w reakcjach fotogenerowania wodoru czy fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych. Otwiera to nowe możliwości projektowania fotokatalizatorów i znacznie rozszerza możliwości ich stosowania.
- ii) Katalizatory hybrydowe złożone z tlenku tytanu(IV) i siarczku bizmutu(III) tworzącego kropki kwantowe nie były wcześniej użyte do generowania wodoru. Ponadto mgr Miodyńska wykazała, że domieszkowanie kropek kwantowych jonami lantanowców zwiększa znacząco aktywność katalizatora w reakcji generowania wodoru zarówno w zakresie promieniowania UV-VIS jak również w świetle widzialnym. Obserwacja ta, była zgodna z wcześniejszymi obliczeniami teoretycznymi wskazującymi, że domieszkowanie siarczku bizmutu jonami erbu lub iterbu skutkuje pojawieniem się dodatkowych stanów energetycznych i zwężeniem pasma wzbronionego dla siarczku bizmutu(III).
- iii) Perowskity zawierające jony bizmutu(III) nie były wcześniej kompleksowo badane pod kątem zastosowań w degradacji zanieczyszczeń środowiska. Badania Pani mgr Miodyńskiej wykazały, że spośród szerokiej gamy przebadanych materiałów perowskit osadzony na półprzewodnikowej matrycy z grafitowego azotku węgla i zawierający jony cezu, bizmutu, chloru oraz bromu, jest efektywnym katalizatorem fotodegradacji fenolu w roztworze wodnym.
- iv) Praca Pani mgr Miodyńskiej znacząco poszerza stan wiedzy o właściwościach fizyko-chemicznych perowskitów zawierających jony bizmutu(III). Ponadto potwierdziła zastosowanie tych materiałów jako fotokatalizatorów w reakcji generowania wodoru.

Z dużym zainteresowaniem czytałem fragmenty publikacji poświęcone mechanizmom reakcji zachodzących na powierzchni fotokatalizatorów. Autorka w jasny i przekonujący sposób wyjaśniła procesy chemiczne i fizyczne zachodzące w obecności otrzymanych przez nią materiałów. Zaproponowane mechanizmy reakcji nie są czysto spekulatywne, ponieważ zostały opracowane w oparciu o badania spektroskopowe, analizę produktów reakcji lub eksperymenty z odczynnikami wychwytyjącymi. W mojej ocenie powyższe fragmenty prac mogą być bardzo

przydatne dla innych chemików w projektowaniu nowych fotokatalizatorów, ponadto potwierdzają szeroką wiedzę Pani mgr Magdaleny Miodyńskiej z zakresu chemii nieorganicznej, fizycznej oraz katalizy. Znaczenie uzyskanych wyników dla nauk chemicznych znalazło swoje odzwierciedlenie w wysokiej liczbie cytowań publikacji wchodzących w skład cyklu. Pierwsza praca opisująca katalizatory hybrydowe złożone tlenku tytanu(IV) i siarczku bizmutu(III) tworzącego kropki kwantowe, która ukazała się 2020 roku, zgodnie z bazą Scopus jest już cytowana przez naukowców z całego świata aż 59 razy. Jest to wynik imponujący, biorąc pod uwagę krótki okres jaki upłynął od opublikowania artykułu.

Chciałbym podkreślić dużą aktywność naukową Pan mgr Magdaleny Miodyńskiej. Jest ona współautorką w sumie 12 publikacji w prestiżowych czasopismach naukowych z takich dziedzin jak kataliza, chemia środowiska czy chemia fizyczna. Wszystkie prace zostały wykonane w zespole Pani prof. dr hab. inż. Adriany Zalewskiej-Medynskiej. Ponadto, Doktorantka jest współautorką jednego zgłoszenia patentowego i wielu komunikatów na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych. Pani mgr Miodyńska była kierownikiem grantu Preludium oraz wykonawcą w 8 innych projektach naukowych. Powyższe dane wskazują, że Pani mgr Magdalena Miodyńska jest cenionym badaczem i współpracownikiem, a jej dorobek naukowy jest wyróżniający.

#### **Zagadnienia do wyjaśnienia lub dyskusji**

1. Komentarz do publikacji: Na kilku stronach pojawiają się następujące nazwy kationów (strony 4, 8, 9, 12, 32, 34, 36, 38, 57): „...kation metyloamonowy, formamidynowy, cezowy, lub rubidowy...”  
Sugeruję stosowanie następujących nazw dla wymienionych jonów: kation metyloamoniowy, formamidyniowy, cezu, rubidu.
2. Komentarz do publikacji: (strona 48): „Taka reakcja skutkuje uwolnieniem jonów  $\text{Bi}^{3+}$  do roztworu elektrolitu i jednocześnie wytrąceniem metalicznej siarki...”  
Domyślał się, że w przytoczonym zdaniu chodziło o siarkę elementarną.
3. Publikacja nr 1: Dlaczego analiza TEM/EDX potwierdziła obecność jonów erbu w otrzymanych kropkach kwantowych natomiast nie potwierdziła obecności jonów iterbu?
4. Publikacja nr 1: Stwierdzono, że kropki kwantowe złożone z siarczku bizmutu(III) podczas kalcynowania w podwyższonej temperaturze utleniają się częściowo lub całkowicie do tlenku bizmutu(III). Mimo tego, że tlenek bizmutu(III) posiada również właściwości półprzewodnikowe to jego zawartość nie wpływa korzystnie na właściwości katalityczne otrzymanych materiałów. Czy podjęto próbę otrzymania katalizatora niezawierającego

tlenku bizmutu, zawierającego jedynie fazy  $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3$ ? W jaki sposób można by otrzymać taki materiał?

5. Publikacja nr 2: Stwierdzono, że perowskit  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{Cl}/\text{Br})_9$  hydroлізуje w roztworach wodnych do soli bizmutylowych  $\text{BiOCl}$  oraz  $\text{BiOBr}$ . Jak tę obserwację można pogodzić ze stwierdzeniem zawartym w podsumowaniu pracy sugerującym użycie otrzymanych materiałów na dużą skalę („Such results provide preliminary evidence for the large scale use this material”)?

6. Publikacja nr 3: W opisie mechanizmu reakcji pojawia się stwierdzenie, że sól  $\text{BiOI}$  powstaje na skutek utlenienia perowskitu. Moim zadaniem związek ten będzie powstawał głównie w reakcji hydrolizy perowskitu.

Sole bizmutu(III) wykazują silną tendencję do hydrolizy z utworzeniem jonu bizmutylowego  $\text{BiO}^+$ . Hydrolizę soli bizmutu można cofnąć przez dodatek silnego kwasu mineralnego. W tym kontekście, nie dziwi zaobserwowana duża trwałość katalizatorów zawierających jonu  $\text{Bi}^{3+}$  w środowisku silnego kwasu jodowodorowego.

7. Publikacja nr 3: Podjęto próbę otrzymania perowskitów o ogólnym wzorze  $\text{Cs}_2\text{B}'\text{BiI}_6$  (gdzie  $\text{B}' = \text{Ag}, \text{Au}, \text{In}, \text{Cu}$ ). Przewidywano, że otrzymane perowskity będą wykazywały interesujące właściwości półprzewodnikowe. Niestety, zastosowana metoda syntezy okazała się nieskuteczna w otrzymywaniu podwójnych perowskitów. Na tej podstawie stwierdzono, że podwójne perowskity nie mogą istnieć lub są nietrwałe w warunkach normalnych (“Despite the premises available in theoretical studies, our research has proven the impossibility of the existence of double perovskites of this type.” “Thus, our results clearly demonstrate that the proposed double perovskite structure of the  $\text{Cs}_2\text{B}'\text{BiI}_6$  type (where  $\text{B}'$  indicates Ag, Au, In, or Cu) cannot exist under normal conditions because of their decompositive nature”).

Sugeruję unikać tego typu kategoriycznych stwierdzeń. Nieskuteczność wybranej metody syntezy nie może określać czy dany związek może istnieć lub określać jego trwałość. Spośród zaprojektowanych podwójnych perowskitów najbardziej zainteresował mnie ten zawierający jony srebra(I). Ze względu na bardzo zbliżone promienie jonowe  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Bi}^{3+}$  synteza wspomnianego perowskitu powinna być możliwa. Potwierdza ta publikacja, która ukazała się w bieżącym roku i przedstawia syntezę perowskitu  $\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$  wykazującego dużą trwałość w warunkach otoczenia i zastosowanego w ogniwach słonecznych (*ACS Appl. Energy Mater.* 2023, 6, 5188–5196). Moim zdaniem, pomimo pierwszych niepowodzeń w syntezie badania nad podwójnymi perowskitami powinny być dalej

kontynuowane ze względu na ich ciekawą strukturę i pożądane właściwości półprzewodnikowe.

### **Wnioski końcowe**

Pracę doktorską Pani mgr Magdaleny Miodyńskiej oceniam bardzo pozytywnie. W pracy zastosowano nowatorskie podejście do projektowania i syntezy fotokatalizatorów hybrydowych, a jej efektem jest szereg wartościowych wyników dotyczących zastosowania fotokatalizatorów do generowania wodoru czy też degradacji zanieczyszczeń środowiska. Uzyskane wyniki badań poszerzają aktualny stan wiedzy o fotokatalizie i mają duży potencjał aplikacyjny.

Na podstawie powyższej analizy stwierdzam, że Pani mgr Magdalena Miodyńska spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom podczas ubiegania się o stopień doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie – chemia (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 roku, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. 2018, poz. 1668 z późniejszymi zmianami). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego w Gdańsku o dopuszczenie Pani mgr Magdaleny Miodyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie ze względu na wysoką wartość merytoryczną recenzowanej pracy i znaczenie otrzymanych wyników **wnioskuję o wyróżnienie** rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Miodyńskiej.

Z wyrazami szacunku



Dr hab. inż. Rafał Grubba, prof. PG