



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



**UCZELNIA  
BADAWCZA**  
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

prof. dr hab. inż. Anna Zielińska-Jurek  
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska  
ul. Narutowicza 11/12  
80-233 Gdańsk

Gdańsk, 18.12.2024

## **RECENZJA**

### **Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Darii Anny Baranowskiej pt. „Eksfoliowany grafitowy azotek węgla i jego kompozyty do fotokatalitycznego generowania wodoru”**

Tematyka przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej dotyczy badań nad opracowaniem nanomateriałów na bazie grafitowego azotku węgla do fotokatalitycznego rozkładu wody celem produkcji zielonego wodoru. Obecnie technologie produkcji energii oparte są przede wszystkim na procesach spalania paliw kopalnych, które powodują emisję zanieczyszczeń powietrza. W związku z tym, nowe metody otrzymywania paliw, czy nośników energii poprzez wykorzystanie odnawialnych źródeł energii są intensywnie badane na świecie. Wodór to gaz, który może stać się jednym z paliw przyszłości. Jedną z obiecujących metod produkcji zielonego wodoru jest fotokatalityczny rozkład wody. Jednak zastosowanie wodoru jako paliwa jest uzasadnione wówczas, gdy energia potrzebna do jego wytworzenia pozyskiwana będzie ze źródeł odnawialnych.

Głównym celem podjętych w ramach niniejszej dysertacji badań było opracowanie metod syntezy wysokowydajnych katalizatorów heterogenicznych do fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania słonecznego. Największe bogactwo energii na Ziemi pochodzi właśnie bezpośrednio ze Słońca i dociera do nas w postaci promieniowania elektromagnetycznego. W procesie fotokatalizy heterogenicznej, pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego i w obecności półprzewodnika, wytwarzany jest cząsteczkowy wodór

i tlen. W tym odniesieniu, przedstawiona do recenzji praca mieści się w nurcie nowoczesnych i niezwykle istotnych badań interdyscyplinarnych z zakresu inżynierii chemicznej, inżynierii materiałowej oraz inżynierii środowiska i energetyki.

Rozprawa doktorska opracowana przez mgr inż. Darię Baranowską została przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru czterech publikacji wieloautorskich (P1-P4), które zostały opublikowane w czasopiśmie zamieszczonych w JCR w latach 2022-2024 (wyszczególnionych na stronie 9). Sumaryczny współczynnik oddziaływania IF tych pięciu prac wynosi 22,9 (co daje dobry wynik 5,73 na jedną publikację), z łączną liczbą punktów przyznanych przez MNIŚW równą 480.

Rozprawa doktorska składa się z dwóch części obejmujących wprowadzenie w formie przewodnika liczącego 63 strony oraz zbiór publikacji naukowych będących podstawą osiągnięcia naukowego niniejszej dysertacji. Publikacje te zostały już ocenione przez niezależnych ekspertów z danej dziedziny. Przedstawione na końcu rozprawy oświadczenia Doktorantki i współautorów poszczególnych prac wskazują jednoznacznie, że wkład mgr inż. Darii Baranowskiej w wykonanie badań polegających na preparatyce nowych fotokatalizatorów, analizie ich właściwości fizykochemicznych i aktywności fotokatalitycznej, jak również w opracowanie i interpretację wyników oraz przygotowanie pierwotnej wersji publikacji był dominujący. We wszystkich pracach Doktorantka jest pierwszym autorem, a w 3 pracach jest autorem do korespondencji, co wraz z rzetelnie przygotowanymi i załączonymi do pracy oświadczeniami współautorów, wskazuje, że Jej udział w wykonaniu badań, interpretacji wyników oraz przygotowaniu tych artykułów był znaczący. Zatem przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia ustawowe wymogi formalne.

Rozprawa doktorska w formie przewodnika po publikacjach obejmuje streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz dorobku naukowego, zwięzłe wprowadzenie do tematyki badań, cel pracy, opis metodyki badawczej, omówienie wyników badań w odniesieniu do treści artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej (prace P1-P4), wnioski oraz spis literatury, spis rysunków i tabel. Na końcu pracy załączono artykuły będące treścią rozprawy doktorskiej wraz z oświadczeniami współautorów publikacji. Pierwszy rozdział pracy Kandydatka poświęciła rozważaniom dotyczącym wykorzystania wodoru w procesach technologicznych i jego znaczenia w kontekście transformacji energetycznej. W rozdziale drugim opisała zastosowanie fotokatalizy do generowania zielonego wodoru, koncentrując się na najważniejszych z punktu widzenia wydajności reakcji fotokatalitycznej parametrach układu fotokatalitycznego i doborze odpowiedniego półprzewodnika do fotokatalitycznego rozkładu wody. Rozdział trzeci poświęcono omówieniu najważniejszych doniesień literaturowych w zakresie zastosowania grafitowego azotku węgla jako jednego z najbardziej obiecujących materiałów fotokatalitycznych do

generowania wodoru. Dużą zaletą tej części pracy jest graficzne opracowanie przedstawiające najważniejsze sposoby zwiększenia wydajności reakcji fotokatalitycznej oraz zestawienie tabelaryczne omawianych fotokatalizatorów do fotokatalitycznego generowania wodoru wraz z uwzględnieniem parametrów procesu.

Część literaturowa dysertacji, która obejmuje 75 pozycji została przygotowana w oparciu o najnowsze źródła o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania na środowisko naukowe i odnoszące się bezpośrednio do przedmiotu pracy. Świadczy to o aktualności tematyki w kontekście wykorzystanej literatury oraz starannym jej doborze. Całość napisana jest jasnym i poprawnym językiem. Cytowana w tej części pracy literatura pozwoliła Doktorantce przedstawić aktualny stan wiedzy w tematyce otrzymywania i właściwości fotokatalizatorów na bazie grafitowego azotku węgla stosowanych do generowania zielonego wodoru. Jednak, niektóre kwestie związane z wymiarowością i wpływem struktury fotokatalizatora na aktywność zostały opisane zbyt ogólnie. W mojej opinii zabrakło także krótkiego podsumowania danych literaturowych oraz na jej podstawie przedstawienia głównych wniosków pozwalających w pełni uzasadnić wybór metod syntezy i otrzymywania zarówno struktur grafitowego azotku węgla, jak i heterostruktur grafitowego azotku węgla z mezoporowatymi sferycznymi cząstkami  $\text{TiO}_2$  oraz węglikiem tytanu ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ).

Głównym celem dysertacji było opracowanie metody otrzymywania efektywnych fotokatalizatorów na bazie eksfoliowanego grafitowego azotku węgla do fotokatalitycznego generowania wodoru.

W chwili obecnej konwersja energii słonecznej do wodoru przebiega ze zbyt małą wydajnością aby technologia ta była ekonomicznie opłacalna. Głównym wyzwaniem w zastosowaniu fotokatalizy do przeprowadzania reakcji chemicznych jest niska wydajność kwantowa, ze względu na stosowanie materiałów półprzewodnikowych zdolnych m.in. do generowania wodoru poprzez rozkład wody w zakresie promieniowania ultrafioletowego ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ), co stanowi jedynie około 3-5 % promieniowania docierającego do powierzchni Ziemi oraz szybką rekombinację nośników ładunku. Zatem, jednym z kluczowych wymogów w zastosowaniu technologii fotokatalitycznej jest wykorzystanie promieniowania z zakresu widzialnego, które stanowi prawie połowę promieniowania padającego na powierzchnię naszej planety. Zaproponowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej zastosowanie eksfoliowanego azotku węgla o rozwiniętej powierzchni właściwej pozwoli zdaniem Doktorantki na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej pod wpływem promieniowania słonecznego (UV-vis) i ograniczenie wykorzystanie w procesach katalitycznych drogich metali szlachetnych, co z kolei ma istotny wpływ na obniżenie kosztów ich

produkcji. W tym odniesieniu, praca doktorska wpisuje się w aktualny trend nad poszukiwaniem nowych i wysoko wydajnych katalizatorów aktywnym pod wpływem promieniowania słonecznego.

Obszerne badania eksperymentalne przeprowadzone przez Doktoranta obejmowały:

- Syntezę fotokatalizatorów, uwzględniając badanie wpływu prekursora, środowiska reakcji, temperatury kalcynacji oraz atmosfery redukcyjnej i utleniającej na właściwości fizykochemiczne, w tym morfologię i aktywność fotokatalityczną.
- Charakterystykę otrzymanych fotokatalizatorów, w tym analizę morfologii i topografii powierzchni z wykorzystaniem SEM, TEM, AFM, analizę struktury krystalicznej z wykorzystaniem techniki XRD, powierzchni właściwej BET, składu powierzchniowego z wykorzystaniem analizy XPS, właściwości optycznych metodą DR UV-Vis, fotoluminescencyjnych oraz powierzchniowych z wykorzystaniem spektroskopii FTIR, właściwości elektrochemicznych za pomocą spektroskopii impedancyjnej oraz stabilności termicznej z wykorzystaniem termogravimetrii.
- Analizę aktywności fotokatalitycznej w reakcji generowania wodoru z rozkładu wody pod wpływem promieniowania UV-vis.
- Badania stabilności otrzymanych fotokatalizatorów w kolejnych cyklach reakcji fotokatalitycznych.

Część doświadczalna została dobrze zaplanowana, prezentacja i omówienie wyników są przeprowadzone w sposób klarowny i spójny. Na podstawie przeprowadzonych badań można jednoznacznie stwierdzić, że cel pracy został osiągnięty. Na podkreślenie i pochwałę zasługuje graficzne zestawienie aktywności wszystkich otrzymanych fotokatalizatorów na bazie grafitowego azotku węgla ułatwiające czytelnikowi analizę otrzymanych wyników.

Do najważniejszych osiągnięć omawianej rozprawy doktorskiej zaliczam:

- Opracowanie jednoetapowej zielonej metody otrzymywania eksfoliowanego grafitowego azotku węgla w reakcji solwotermalnej, w obecności monosacharydów oraz w obecności kwasu askorbinowego [P1, P2];
- Wykazanie wpływu właściwości fizykochemicznych grafitowego azotku węgla na aktywność w reakcji generowania wodoru z wody [P1, P2];
- Wykazanie wpływu warunków prowadzenia procesu kalcynacji ( w atmosferze redukcyjnej, wodoru) na morfologię, stopień rozwinięcia powierzchni właściwej, krystaliczność, strukturę

chemiczną, właściwości optyczne. Korelacja właściwości fizykochemicznych z efektywnością generowania wodoru pod wpływem symulowanego promieniowania słonecznego [P2, P3];

- Opracowanie metody otrzymywania hybrydowych fotokatalizatorów o rozwiniętej powierzchni właściwej, stanowiących połączenie mezoporowatych sfer  $\text{TiO}_2$  oraz eksfoliowanego grafitowego azotku węgla, wykazujących podwyższoną aktywność fotokatalityczną w zakresie promieniowania UV-vis [P4].
- Wykazanie wpływu struktury fotokatalizatora hybrydowego na efektywność separacji nośników ładunku [P4 oraz wyniki nieopublikowane, opisane w niniejszej dysertacji].

Poniżej wymieniono najważniejsze pytania oraz uwagi dotyczące dysertacji:

1. W rozdziale 2 pracy Doktorantka opisała główne wyzwania w zastosowaniu fotokatalizy w reakcji generowania wodoru, wskazując, że jednym z ograniczeń jest zakres promieniowania niezbędny do wzbudzenia fotokatalizatora. Czy rzeczywiście, jak napisano na stronie 19 dysertacji, tlenek tytanu(IV) jest nieaktywny pod wpływem światła widzialnego?
2. W części pracy dotyczącej omówienia literatury, niektóre sformułowania wydają się być mało precyzyjne, na przykład stwierdzono, że *grafitowy azotek węgla ma ograniczoną powierzchnię właściwą i niską aktywność katalityczną*. Czy rzeczywiście eksfoliacja pozwala na precyzyjne dostosowanie grubości materiałów dwuwymiarowych? Proszę o komentarz, jak grubość warstwy fotokatalizatora wpływa na jego aktywność.
3. Doktorantka stwierdza również, że w ramach prowadzonych badań nie stosowała modyfikacji powierzchni fotokatalizatorów za pomocą kokatalizatorów, gdyż *zwiększają one wydajność generowania wodoru* oraz powodują wzrost kosztów prowadzonego procesu. Zwiększenie wydajności reakcji jest pożądanym efektem prowadzenia procesu i jako takie nie może stanowić argumentu do poszukiwania alternatywnej metody jego uzyskania.
4. Chciałabym zapytać Doktorantkę jakie w jej opinii metody otrzymywania grafitowego azotku węgla są najbardziej obiecujące, uwzględniając zasady zielonej chemii i zielonej inżynierii?
5. W pracy brakuje podsumowania części literaturowej oraz zaproponowania hipotezy badawczej. W nawiązaniu do tytułu i celu pracy, jak należałoby sformułować główne hipotezy badawcze?
6. W pracy [P2] zaobserwowano zwiększoną wydajność generowania wodoru w trzech kolejnych cyklach degradacji. Czy w czwartym i kolejnym cyklu aktywność by zmalała?

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska stanowi istotny wkład w rozwój wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej i nauk chemicznych. Praca stanowi oryginalne osiągnięcie Doktorantki w zakresie opracowania nowych metod preparatyki fotokatalizatorów na bazie eksfoliowanego azotku węgla oraz jego kompozytów i wpływu właściwości powierzchniowych otrzymanych fotokatalizatorów na ich aktywność fotokatalityczną. Zakres przeprowadzonych badań, dobór metod badawczych, a także sposób opracowania wyników i ich interpretacja odpowiadają wymaganiom, jakim sprostać powinni kandydaci do uzyskania stopnia naukowego doktora.

Rozprawa spełnia wymagania określone w ustawie o stopniach naukowych i tytułach naukowych stawiane rozprawom doktorskim (Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2021 poz. 478 z późn. zm.)) i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr. inż. Darii Baranowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wartość naukową przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej, osiągnięcia publikacyjne Doktorantki, szeroki i interdyscyplinarny zakres prowadzonych badań oraz osiągnięte rezultaty uważam, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Darii Baranowskiej zasługuje na wyróżnienie i wnoszę o rozważenie takiego wniosku.

*Anna Zielinska-Jurek*