

Szczecin, 27.07.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Joanny Miodyńskiej:

”Nowe materiały na bazie bizmutu do zastosowań fotokatalitycznych”.

Tematyka badawcza

Tematyka pracy doktorskiej związana jest z opracowaniem syntez nowych materiałów, zawierających bizmut, które wykazują właściwości fotokatalityczne. Doktorantka w pracy badawczej skupiła uwagę przede wszystkim na otrzymaniu materiałów kompozytowych, które poprzez połączenie dwóch różnych struktur miały wykazywać zwiększone właściwości fotokatalityczne nie tylko w zakresie promieniowania UV-Vis, ale także w zakresie światła widzialnego. Dodatkowa uwaga skupiona była na zachowaniu stabilności otrzymanych materiałów, używanych w procesach fotokatalitycznych. Do przeprowadzenia testów aktywności fotokatalitycznej Doktorantka zastosowała proces otrzymywania wodoru z wody oraz fotodegradację fenolu w roztworze wodnym.

W sumie Doktorantka zaprojektowała i otrzymała trzy serie kompozytowych materiałów fotokatalitycznych: kropki kwantowe Bi_2S_3 modyfikowane metalami ziem rzadkich osadzone na TiO_2 o rozwiniętej powierzchni właściwej, perowskity metalohalogenkowe (cezowo-bizmutowe, typu $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$) osadzone na powierzchni $\text{g-C}_3\text{N}_4$ oraz perowskity bizmutowe z kationem metalu i halogenkiem jodowym, typu $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.

Do charakterystyki otrzymanych materiałów użyła różnych technik analitycznych, tj. XRD, XPS, SEM, TEM z analizą pierwiastkową, metody spektralne (fotoluminescencja, UV-Vis/DR) i chromatograficzne (chromatografia gazowa i ciekła). Dodatkowo do projektowania materiałów wykorzystano obliczenia teoretyczne w oparciu o metodę DFT (Teoria Funkcjonału Gęstości) oraz modelowanie, wykorzystujące sztuczną inteligencję.

Doktorantka w pierwszej serii badań spreprowała nowe materiały kompozytowe, składające się z rutytowych sfer TiO_2 w kształcie jeżowców morskich z osadzonymi na powierzchni kropkami kwantowymi Bi_2S_3 (domieszkowanymi jonami erbu lub iterbu)

i wykazała ich aktywność fotokatalityczną pod wpływem promieniowania widzialnego oraz zwiększoną aktywność fotokatalityczną pod wpływem promieniowania UV-Vis w procesie generowania wodoru z wody.

Chociaż generowanie wodoru z udziałem spreparowanych materiałów było nieznaczne pod wpływem światła widzialnego, to jednak pod wpływem światła UV-Vis osiągnięto bardzo dobrą wydajność procesu. Doktorantka wykazała, że odpowiednia ilość domieszki kropek kwantowych Bi_2S_3 poprawia separację nośników ładunku, a także zwiększa absorpcję promieniowania w zakresie widzialnym. Dodatkowo wprowadzenie jonów erbu lub iterbu do struktury Bi_2S_3 prowadzi do powstania dodatkowych pasm energetycznych w tym półprzewodniku, co daje możliwość jego wzbudzenia promieniowaniem o mniejszej energii i jednocześnie zmniejsza szybkość rekombinacji nośników ładunku. Ciekawym i wartym uwagi osiągnięciem Doktorantki było wykazanie, że powstała podczas preparatyki kompozytów faza Bi_2O_3 poprawia transport nośników ładunku, a stabilność kropek kwantowych w roztworze wodnym można poprawić poprzez zastosowanie odpowiedniego roztworu elektrolitu, jakim był roztwór $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$.

W drugiej serii eksperymentów Doktorantka zsyntezowała metalohalogenkowe perowskity, zawierające bizmut o ogólnym wzorze: $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ (gdzie $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Cl/I}, \text{Cl/Br}$ oraz Br/I), które osadziła na powierzchni półprzewodnika g- C_3N_4 . Materiały te były testowane w procesie degradacji fenolu pod wpływem promieniowania UV-Vis oraz Vis.

Chociaż po 1 godzinie prowadzenia procesu pod wpływem światła widzialnego ($\lambda > 420$ nm), nie osiągnięto zbyt dużej wydajności konwersji fenolu, bo zaledwie 17% dla najbardziej aktywnej próbki, to jednak Doktorantka dołożyła wszelkich starań, aby osiągnąć lepszy wynik. Dzięki swojej dociekliwości i dalszym badaniom Doktorantka udowodniła, że powstały produkt konwersji fenolu, tj. p-benzochinon (p-BQ) spowalnia proces całkowitego rozkładu fenolu, jednakże poprzez wydłużenie czasu reakcji do 4 godzin, można doprowadzić do rozkładu p-BQ i w ten sposób zwiększyć stopień konwersji fenolu do 84%, przy zastosowaniu optymalnej dawki fotokatalizatora. Doktorantka wykazała również, że p-BQ jest zmiataczem anionorodników ponadtlenkowych, które w dużym stopniu decydują o wydajności rozkładu fenolu. Dodatkowe analizy wykonane przez Doktorantkę wykazały, że największa efektywność procesu rozkładu fenolu w zakresie światła widzialnego jest przy odcięciu promieniowania poniżej 400 nm, a przy zakresie promieniowania powyżej 455 nm efektywność procesu drastycznie maleje ze względu na fakt, że p-BQ w tych warunkach jest trwały i nie ulega degradacji.

Dużą zaletą tej metody preparatyki było otrzymanie nowego i stosunkowo aktywnego w świetle widzialnym materiału, tj. $5_Cs_3Bi_2(Cl/Br)_9/C_3N_4$, jednakże jego aktywność ulegała zmniejszeniu w kolejnych cyklach rozkładu fenolu (około 20% po 4 cyklach rozkładu), za co odpowiedzialna była przemiana perowskitu do $BiO(Cl/Br)$, co potwierdzono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej.

Doktorantka zaproponowała mechanizm zachodzących reakcji podczas rozkładu fenolu w obecności kompozytu $5_Cs_3Bi_2(Cl/Br)_9/C_3N_4$ oraz światła widzialnego (rys. 17, artykuł A2). Mam pytanie do Doktorantki, czy mogłaby wyjaśnić skąd wzięła wartości potencjałów krawędzi pasm walencyjnych i przewodnictwa dla prezentowanych półprzewodników?

Moim zdaniem dolna krawędź pasma przewodzenia w półprzewodniku g- C_3N_4 powinna mieć wartość ujemną, a wskazana wartość na rysunku wynosi +0.86 V.

W trzeciej serii eksperymentów Doktorantka dążyła do otrzymania nowych struktur perowskitów poprzez modyfikację perowskitu $Cs_3Bi_2I_9$, który wykazał najwyższy potencjał redukcyjny pasma przewodnictwa spośród przebadanych perowskitów, otrzymanych w drugiej serii eksperymentów. Wybór tej cechy był podyktowany tym, że otrzymane materiały miały być wykorzystane do produkcji wodoru z wody. Postawiony cel preparatyki ukierunkowany był na otrzymanie perowskitów typu $A_3Bi_2I_9$ (gdzie A oznacza kation ceszowy, rubidowy, metyloamonowy (MA) bądź formamidynowy (FA)). Dwa spośród tych materiałów, tj. $Rb_3Bi_2I_9$ oraz $FA_3Bi_2I_9$, zostały po raz pierwszy zastosowane w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru z wody przez Doktorantkę.

Chociaż przeprowadzona modyfikacja perowskitu $Cs_3Bi_2I_9$ nie przyniosła poprawy jego aktywności fotokatalitycznej, to Doktorantka może pochwalić się sukcesem w doborze elektrolitu do prowadzonego procesu, ponieważ poprzez zastosowanie elektrolitu HI/H_3PO_2 osiągnięto 36 razy większą wydajność generowania wodoru niż w przypadku, gdy jako elektrolitu użyto roztwór 10% metanolu. Dodatkowo niemodyfikowany perowskit wykazał również aktywność w zakresie światła widzialnego, choć była ona nieporównywalnie mniejsza od tej, otrzymanej podczas naświetlania promieniowaniem UV-Vis.

W dalszym etapie badań Doktorantka podjęła wyzwanie, mające na celu otrzymanie nowatorskich podwójnych struktur perowskitowych poprzez wprowadzenie domieszki obcego kationu monowalencyjnego (Ag, Au, In lub Cu) do perowskitu $Cs_3Bi_2I_9$ na etapie syntezy.

Niestety nie udało się Doktorantce otrzymać podwójnych struktur perowskitowych, ale wprowadzenie kationu Au do struktury perowskitu doprowadziło do zwiększenia ilości generowanego wodoru pod wpływem światła widzialnego ($\lambda > 420$ nm) z 10,5 do 84,5 $\mu\text{mol/g}$

katalizatora po 4 godz. naświetlania, oraz do 105,4 $\mu\text{mol/g}$ katalizatora po dodaniu dodatkowo 0,5% wg. nanocząstek platyny.

Za najważniejsze osiągnięcia pracy doktorskiej uważam:

- wykazanie korzystnego wpływu wprowadzenia jonów erbu lub iterbu do kropek kwantowych Bi_2S_3 osadzonych na TiO_2 i otrzymanie w ten sposób materiałów o zwiększonej aktywności w świetle widzialnym oraz UV-Vis

- wykazanie, że duży wpływ na stabilność materiałów hybrydowych, zawierających bizmut w procesie fotokatalitycznego generowania wodoru z wody miał rodzaj zastosowanego elektrolitu

- wykazanie, że obecność dodatkowej fazy w kompozycie $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, tj. Bi_2O_3 poprawia transport ładunków pomiędzy półprzewodnikami i zapobiega ich rekombinacji, właściwość ta została także zauważona dla perowskitów $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ modyfikowanych Au, gdzie powstała dodatkowa faza Cs_3IO .

Układ pracy

Rozprawa doktorska pani mgr Magdaleny Miodyńskiej została przygotowana na podstawie cyklu trzech publikacji naukowych. Publikacje te zostały opublikowane w renomowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu międzynarodowym, tj. Applied Catalysis B: Environmental, Applied Surface Science oraz Catalysis Communications. We wszystkich wymienionych publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem i Jej wkład w powstanie tych publikacji był znaczący. Promotor rozprawy zapewniał opiekę merytoryczną, a inni współautorzy wykonali część badań, dotyczących charakterystyki materiałów, tj. np. XRD, XPS lub TEM.

Praca posiada układ klasyczny, z podziałem na część literaturową i doświadczalną. Zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów i symboli, wprowadzenie, część teoretyczną wraz z podsumowaniem, a następnie opisany jest cel i zakres pracy oraz omówione są po kolei wszystkie publikacje, wchodzące w skład rozprawy doktorskiej. W dalszej części pracy znajduje się spis literatury, opis dorobku naukowego Doktorantki oraz oświadczenia współautorów, dotyczące zakresu ich udziału w publikacjach, które zostały ujęte w rozprawie doktorskiej.

Doktorantka zwięźle i rzeczowo omówiła opublikowane artykuły w języku angielskim i dokonała podsumowania najważniejszych rezultatów otrzymanych badań.

Dorobek naukowy Doktorantki

Pani mgr Magdalena Miodyńska posiada bogaty dorobek naukowy, jest współautorem 12 publikacji naukowych, które ukazały się w renomowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu globalnym, większość z nich należy do grupy czasopism najwyżej punktowanych przez MNiSW, z liczbą punktów 100-200. Jedną z publikacji, która ukazała się w czasopiśmie Applied Catalysis B, pt. *"Urchin-like TiO₂ structures decorated with lanthanide-doped Bi₂S₃ quantum dots to boost hydrogen photogeneration performance"* została nagrodzona.

W swoim dorobku naukowym Doktorantka ma także jedno zgłoszenie patentowe.

Pani mgr Magdalena Miodyńska brała liczny udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych. Na uznanie zasługuje czynny udział Doktorantki w projektach naukowych, była 3 razy wykonawcą w projektach OPUS, w tym 2 razy stypendystą oraz raz kierownikiem projektu Preludium, które były finansowane przez NCN (Narodowe Centrum Nauki). Brała też udział w projekcie naukowym, finansowanym z Programu Horyzont Europa Unii Europejskiej w zakresie badań naukowych i innowacji oraz w projekcie finansowanym przez WFOŚ (Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska). Doktorantka może pochwalić się także tym, że w maju 2021 r. została laureatką w konkursie Prezydium Oddziału PAN w Gdańsku przeznaczonym dla młodych naukowców za oryginalne osiągnięcie badawcze opublikowane w roku poprzedzającym złożenie wniosku w kategorii „Nauk ścisłych i o Ziemi”. Doktorantka odbyła też dwutygodniowy staż naukowy na Uniwersytecie w Coimbrze w Portugalii.

Podsumowując aktywność naukową pani mgr Magdaleny Miodyńskiej należy podkreślić, iż jest Ona osobą bardzo ambitną i pracowitą, o czym świadczy bogaty dorobek naukowy, zaangażowanie w prace badawcze w wielu projektach naukowych, a także współpraca z przemysłem (z firmą BEWI - producentem okien PCV i aluminium oraz z firmą NanoSci) i innymi ośrodkami badawczymi.

Podsumowanie

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Magdaleny Miodyńskiej, napisana w oparciu o cykl trzech publikacji jest oryginalnym dziełem na temat syntezy i charakterystyki nowych materiałów fotokatalitycznych, zawierających związki bizmutu. Doktorantka wykazała bardzo dobrą znajomość zagadnień, związanych z budową, preparatyką i charakterystyką złożonych materiałów. Do zaprojektowania nowych materiałów wykorzystwała także metodę DFT oraz sztuczną inteligencję. Dobór materiałów i metody preparatyki był przez Doktorantkę świadomy i zgodny z obranym celem pracy. Nie zawsze

Doktorantce udało się osiągnąć założone cele cząstkowe, ale cele ostateczne zostały osiągnięte, tj. spreparowane zostały nowe materiały zawierające bizmut, które były aktywne w świetle widzialnym oraz uzyskano zwiększoną stabilność materiałów w procesie generowania wodoru poprzez zastosowanie odpowiedniego rodzaju elektrolitu.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr Magdaleny Miodyńskiej spełnia wymagania ustawowe, w związku z tym przedkładam wniosek o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wszystkie osiągnięcia Doktorantki, które uważam za ponadprzeciętne oraz wkład naukowy w rozwój dyscypliny nauki chemiczne, wnioskuję o wyróżnienie pracy.

Bożena Fryba