



Bydgoszcz, 29 sierpnia 2023

dr hab. inż. Beata Jędrzejewska, prof. PBS

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr Eweliny Gackiej
z tytułem „Niekowalencyjne nanohybrydy tlenek grafenu/barwnik: synteza, badania
spektroskopowe, strukturalne oraz ocena ich aktywności fotokatalitycznej”

Podstawę formalną do opracowania niniejszej recenzji stanowi pismo Prof. dr hab. Macieja Kubickiego, Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 28 czerwca 2023 r. z prośbą o opracowanie opinii wspomnianej powyżej rozprawy doktorskiej zgodnie z uchwałą Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM, która na posiedzeniu w dniu 23 czerwca 2023 r. powołała mnie na recenzenta.

Podstawowe informacje o recenzowanej rozprawie doktorskiej

Przedłożona do oceny rozprawa Pani mgr Eweliny Gackiej, stanowiąca podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne, została wykonana w Zakładzie Chemii Fizycznej i Fotochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod opieką promotora Pani dr hab. Anny Lewandowskiej-Andrałojć, profesora UAM. Ma ona formę spójnego tematycznie cyklu trzech wieloautorskich artykułów opublikowanych w latach 2019-2021 w czasopismach naukowych z wykazu ministerialnego o wysokim współczynniku oddziaływania IF, tj.: J. Phys. Chem. C (IF: 4.189), Phys. Chem. Chem. Phys. (IF: 3.430), Sci. Rep. (IF: 4.996). Całkowita liczba cytowań tych artykułów na dzień 19 maja 2023 r. wg bazy Scopus wynosi 40, a sumaryczne punkty MEiN – 380. Indywidualny wkład kandydatki określony w oparciu o przedłożone oświadczenia współautorów jest różny, raczej wysoki i wynosi odpowiednio: 30%, 60% i 60%, przy czym należy podkreślić, że Pani mgr Gacka w każdej z tych prac jest pierwszym autorem. Ten fakt oraz zakres zaangażowania w opublikowane wyniki badań określony w oparciu o przedstawione oświadczenia wskazują na postęp Doktorantki w kontekście opracowania koncepcji badań i ich realizacji oraz analizy i opisu otrzymanych wyników z każdą kolejną pracą. Niemniej wartością dodaną przedłożonej do oceny rozprawy byłby artykuł będący efektem w pełni samodzielnej (choć nadzorowanej i napisanej przy współudziale Promotora) pracy eksperymentalnej Doktorantki.

Z formalnego punktu widzenia przedłożona do oceny rozprawa doktorska to przewodnik po opublikowanych artykułach, który mieści się na 70 stronach maszynopisu. Został skonstruowany według klasycznego wzorca i zawiera spis treści, 5-cio stronnicowe streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz publikacji naukowych wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, wykaz stosowanych skrótów, wprowadzenie teoretyczne, jasno określony cel pracy wraz z uzasadnieniem podjętej tematyki badawczej,

omówienie wyników badań – przewodnik po publikacjach, podsumowanie oraz spis cytowanej literatury (97 pozycji). Ponadto w dalszej części rozprawy umieszczone są oświadczenia współautorów i teksty artykułów naukowych wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej wraz z suplementami. W mojej opinii przedstawiona rozprawa doktorska jest kompletna i logiczna, a jej układ – prawidłowy.

Do pracy załączona została także ankieta pozostałego dorobku naukowego Doktorantki, spełniająca rolę informacyjną. Jej analiza wskazuje, że na całkowity dorobek naukowy Pani mgr Eweliny Gackiej składa się 7 artykułów opublikowanych zgodnie z listą MEiN w czasopiśmie za 140 (5 prac) i 100 (2 prace) punktów i sumarycznym IF wynoszącym 30,639. Prace te były łącznie cytowane 86 razy wg bazy Scopus (dane na dzień 19.05.2023), indeks Hirscha – 5. Autorka dysertacji jest również współautorem rozdziału w monografii naukowej. Ponadto Pani mgr Gacka prezentowała wyniki badań na 5 konferencjach zajmując na jednej z nich drugie miejsce w konkursie na najlepszą prezentację posterową. Brała także aktywny udział w realizacji projektu badawczego w charakterze wykonawcy. Cały dorobek Pani mgr Gackiej w moim odczuciu jest bardzo dobry na tym etapie kariery.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Przedmiotem rozprawy doktorskiej Pani mgr Eweliny Gackiej jest synteza, badania spektroskopowe i strukturalne oraz ocena aktywności fotokatalitycznej niekowalencyjnych nanohybryd tlenek grafenu/barwnik. Wybrany temat jest bardzo ważny zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i aplikacyjnych.

Wprowadzenie do pracy, które zostało opracowane na podstawie przeglądu literaturowego w sposób logiczny i kompetentny, składa się z czterech rozdziałów tematycznych. W pierwszym z nich Doktorantka charakteryzuje podstawowe właściwości spektroskopowe, fizyko-chemiczne i elektrochemiczne dwóch grup barwników, tj. porfiryn i barwników ksantenowych, które dzięki dużej zdolności zarówno do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego, jak i przeniesienia energii/elektronu wykazują szeroki potencjał aplikacyjny. Zwięźle przedstawia możliwości wykorzystania tych grup barwników w różnych obszarach, ze szczególnym uwypukleniem zastosowania w fotokatalizie uzasadniając w ten sposób wybór porfiryny i eozyny jako sensybilizatorów w procesie fotokatalitycznego generowania wodoru. Kolejny rozdział dotyczy opisu właściwości oraz sposobów funkcjonalizacji tlenku grafenu barwnikami organicznymi, gdyż może on pełnić rolę mediatora w procesach katalitycznych, którego zadaniem jest wydajna separacja ładunku i jego dalszy transport. Trzeci rozdział poświęcony jest niekowalencyjnym nanohybrydom tlenek grafenu/barwnik. W rozdziale tym Doktorantka zwraca uwagę, że badania nad poznaniem dróg dezaktywacji stanu wzbudzonego barwnika przed i po połączeniu z tlenkiem grafenu, jak i próba zaobserwowania procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu w nanohybrydzie, są niezbędne do scharakteryzowania nowego nanomateriału i zdefiniowania jego potencjalnego zastosowania. Ponadto opisuje podstawy teoretyczne procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu oraz metody spektroskopowe stosowane w celu scharakteryzowania oddziaływań cząsteczek barwnika z arkuszami tlenku grafenu. Prezentuje także istniejący stan wiedzy w zakresie badań spektroskopowych niekowalencyjnych nanohybryd porfiryna/materiał grafenowy. Interesujące wydaje się zestawienie tabelaryczne ujawniające braki w danych literaturowych będące jednocześnie uzasadnieniem podjętej tematyki badawczej. W ostatnim rozdziale Doktorantka omawia opublikowane badania dotyczące wykorzystania niekowalencyjnych nanohybryd porfiryny z materiałem grafenowym do fotokatalitycznego otrzymywania wodoru oraz wpływu morfologii (różnej grubości i wielkości) tlenku grafenu na wydajność

tego procesu wskazując na brak doniesień literaturowych w tym zakresie. Przedstawia również aparaturę wykorzystaną do badania morfologii tlenku grafenu i fotokatalitycznego wytwarzania wodoru. Przedstawiony w tej części dysertacji materiał został przygotowany starannie, a także stanowi dobre uzasadnienie i wprowadzenie do podjętych przez Doktorantkę badań.

Po dokonaniu przeglądu literaturowego Doktorantka sformułowała w prosty i przejrzysty sposób podstawowe cele pracy wraz z racjonalnym uzasadnieniem wyboru realizowanej tematyki badawczej. Synteza niekowalencyjnych nanohybryd porfiryna/tlenek grafenu w oparciu o *mezo-tetrakis(4-hydroksyfenilo)porfirynę* i jej kompleks z jonami cynku (II), zbadanie wpływu pH oraz określenie drogi dezaktywacji stanu wzbudzonego porfiryny bez i w obecności tlenku grafenu stanowiło cel podstawowy rozprawy. Kolejnym ważnym celem było przebadanie możliwości zastosowania otrzymanych nanohybryd w fotokatalizie oraz ocena wpływu morfologii tlenku grafenu na wydajność fotokatalitycznego otrzymywania wodoru.

W ostatniej części dysertacji Doktorantka przedstawia syntetyczny opis uzyskanych wyników badań wraz z ich dyskusją i podsumowaniem. Badania naukowe, wchodzące w skład rozprawy doktorskiej, Pani mgr Gacka rozpoczęła od otrzymania niekowalencyjnej nanohybrydy *mezo-tetrakis(4-hydroksyfenilo)porfiryny* z tlenkiem grafenu oraz określenia oddziaływania między nimi w środowisku o pH kwaśnym, neutralnym i zasadowym. Wykazała, że obniżenie pH mieszaniny tych dwóch indywidualności do 3 zwiększa siłę oddziaływania między nimi przesuując równowagę w stronę tworzenia nanohybrydy, natomiast w środowisku zasadowym występujące oddziaływanie odpychające uniemożliwia jej tworzenie. Zamiarem kolejnej pracy eksperymentalnej, zatytułowanej „*Interaction of light with a non-covalent zinc porphyrin–graphene oxide nanohybrid*”, było określenie drogi dezaktywacji stanu wzbudzonego cząsteczki *mezo-tetrakis(4-hydroksyfenilo)porfiryny* cynku przed i po jej zaadsorbowaniu na powierzchni tlenku grafenu z zastosowaniem stacjonarnych i czasowo-rozdzielczych metod spektroskopowych. W ostatniej publikacji zatytułowanej „*Effect of graphene oxide flakes size and number of layers on photocatalytic hydrogen production*” Doktorantka przedstawia badania, które miały na celu określenie morfologii tlenku grafenu i jej wpływu na efektywność fotokatalitycznego otrzymywania wodoru. Do scharakteryzowania otrzymanych dyspersji tlenku grafenu wykorzystwała m.in. mikroskop sił atomowych (AFM) i skaningowy mikroskop elektronowy (SEM). Na podstawie wykonanych badań wykazała wpływ wielkości i liczby warstw płatków tlenku grafenu na fotokatalityczną produkcję wodoru w układzie fotokatalitycznym zawierającym eozynę Y jako sensybilizator. Stwierdziła, że zbyt długa sonikacja badanego układu ma negatywny wpływ na efektywność produkcji wodoru.

Merytoryczną część rozprawy zamyka rozdział *Podsumowanie*, w którym Doktorantka przedstawia kluczowe wnioski z przeprowadzonych przez siebie eksperymentów.

Do najważniejszych wyników pracy doktorskiej Pani mgr Eweliny Gackiej zaliczam:

- wykazanie zależności między strukturą porfiryny a siłą oraz charakterem interakcji z materiałem grafenowym w zależności od pH
- zbadanie występowania procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu ze wzbudzonej cząsteczki porfiryny na arkusz grafenu w nanohybrydach oraz mechanizmu wygaszania fluorescencji porfiryn przez tlenek grafenu
- określenie wpływu grubości i wielkości płatków grafenu na wydajność fotokatalitycznego otrzymywania wodoru

- przedstawienie prostej metody monitorowania stopnia rozwarstwienia płatków tlenku grafenu podczas sonikacji jego zawiesiny oraz procedury badań emisji barwników w obecności materiałów grafenowych, a także poprawną interpretację wygaszania fluorescencji obejmującą korekcję na efekt filtra wewnętrznego.

W odniesieniu do całości ocenianej dysertacji mogę stwierdzić, że przeprowadzone badania wymagały od Doktorantki dobrej znajomości problematyki dotyczącej niekowalencyjnych nanohybrzyd barwnik/tlenek grafenu oraz stosowania szerokiego wachlarza nowoczesnych metod badawczych do oceny ich właściwości spektroskopowych i fotofizycznych oraz morfologii tlenku grafenu. Nowatorstwo oraz poprawność merytoryczna badań została zweryfikowana na etapie recenzji przed opublikowaniem wyników w czasopiśmie o wysokich współczynnikach oddziaływania. Przy ogólnie wysokim odbiorze dysertacji nie sposób było uniknąć pewnych nieścisłości, skrótów myślowych czy błędów redakcyjnych, np.:

- brak konsekwencji oznaczania stosowanych jednostek stężenia molowego (M vs. $\text{mol} \times \text{dm}^{-3}$)
- częściej stosowanym skrótem dla procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu jest PET a nie FPE
- na str.19 jest napisane: „Barwniki to związki ... posiadające przynajmniej jeden chromofor i układ sprzężonych wiązań wielokrotnych” – układ sprzężonych wiązań wielokrotnych jest chromoforem wg teorii barwności
- wiązanie koordynacyjne we wzorach strukturalnych przedstawia się zazwyczaj strzałką a nie linią przerywaną (Rys. 2)
- opisując schemat przedstawiony na Rys. 13 (str. 35) Doktorantka napisała, że po procesie PET tworzy się para rodnikojonów, natomiast na schemacie mamy parę jonów, analogiczna uwaga dotyczy schematu przedstawionego na Rys. 24 str. 55

Jednak w żadnym stopniu te przykładowe, drobne uchybienia nie obniżają wartości merytorycznej całej rozprawy.

Ponadto w trakcie lektury recenzowanej rozprawy doktorskiej nasunęły mi się następujące pytania:

1. Z lektury pracy wynika, że tlenek grafenu był otrzymywany z grafitu w procesie utleniania a nanohybrdy poprzez adsorpcję fizyczną cząsteczek barwnika na powierzchni tlenku grafenu; czy wszystkie badania były wykonane na tej samej partii materiału, proszę o komentarz odnoście powtarzalności syntezy, np. czy zawsze taka sama ilość cząsteczek barwnika jest adsorbowana na powierzchni tlenku grafenu?
2. Czy Doktorantka opierając się na zdobytej wiedzy oraz dotychczasowym doświadczeniu widzi możliwość zastosowania innych grup barwników do otrzymywania nanohybrzyd barwnik/tlenek grafenu i ich zastosowania w fotokatalizie?
3. Jakie kierunki dalszych badań, które mogłyby stanowić kontynuację (bądź nie) prac badawczych ujętych w pracy doktorskiej, są wg Doktorantki godne uwagi?

Podsumowanie

Przetawiona rozprawa doktorska wnosi wiele istotnych wartości poznawczych do aktualnej wiedzy zarówno z fotochemii, jak i chemii materiałowej. Pani mgr Ewelina Gacka zrealizowała założone cele badawcze i uzyskała interesujące wyniki naukowe wnoszące istotny wkład do fotochemii dwuwymiarowych materiałów warstwowych i ich możliwości zastosowania w procesie fotokatalitycznego wytwarzania wodoru. Autorka rozprawy wykazała się wysokim poziomem dojrzałości naukowej, znajomością literatury dotyczącej tematu badań oraz różnych technik eksperymentalnych, co potwierdza, że może prowadzić samodzielnie badania naukowe.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawowe określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. 2018, poz. 1668) i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o dopuszczenie Pani mgr Eweliny Gackiej do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.



dr hab. inż. Beata Jędrzejewska

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechniki Bydgoskiej