



Institute of Advanced Materials, I01/W03/D10

Wrocław, 20.07.2023

Recenzja pracy doktorskiej Darii Larowskiej-Zarych zatytułowanej „Non-covalent Functionalization of Graphene Oxide with Porphyrin Dyes”

1. Wstęp

Recenzowana praca została wykonana pod opieką promotora, prof. dr hab. Bronisława Marciniaka oraz promotor pomocniczej, dr hab. Anny Lewandowskiej-Andrałojć, prof. UAM. Prowadzone badania dotyczyły właściwości fotofizycznych i fotochemicznych skomplikowanych układów stanowiących połączenie dwóch składników: nanomateriału węglowego będącego pochodną grafenu i jednej z kilku wybranych do badań cząsteczek będących pochodnymi porfiryny.

Ten wybór obiektów badań ma oczywiście dobre uzasadnienie. Choć można mieć wątpliwości co do tego czy spełniły się początkowe (rozdmuchiwane przez doniesienia prasowe) oczekiwania co do wielkiej liczby potencjalnych zastosowań grafenu, bez wątpienia nanomateriały 2D wykazują wiele unikatowych właściwości, które nie są łatwe do uzyskania bądź wręcz nie istnieją w innych klasach materiałów. Tlenek grafenu (GO), czy też zredukowany tlenek grafenu (rGO) to materiały, które nie są aż tak niezwykle jak idealny, nie posiadający defektów grafen, jednak mają one wiele praktycznych zalet, dlatego decyzja by te właśnie materiały stanowiły obiekt badań jest zrozumiała. Z kolei porfiryny to dobrze znane cząsteczki makrocykliczne, o wielu funkcjach biologicznych i bardzo charakterystycznych właściwościach optycznych, które mogą być modyfikowane przez podstawienia oraz przez wprowadzenie do wnętrza makrocyklu skoordynowanych jonów (lub atomów) rozmaitych metali. Hybrydy otrzymane przez połączenie tych dwu klas materiałów mogą mieć wiele ciekawych zastosowań.

Jak zrozumiałem z mojej lektury pracy mgr Larowskiej-Zarych, tworzenie struktur hybrydowych materiału grafenowego z porfirynami nie jest procesem trudnym, ale sama synteza takich struktur to tylko mały krok w kierunku celu, jakim jest określenie potencjału takich materiałów dla praktycznych zastosowań wykorzystujących procesy fotofizyczne i fotochemiczne. Natomiast zrozumienie tych procesów wymaga rozlicznych badań eksperymentalnych, których interpretacja może też wymagać wsparcia ze strony obliczeń teoretycznych.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Wrocław University of Science
and Technology

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434

2. Rozprawa doktorska

Rozprawa doktorska mgr Larowskiej-Zarych to opracowanie liczące 188 stron, 9 rozdziałów, w tym lista odnośników literaturowych licząca 179 pozycji, 104 rysunki, 14 schematów i 19 tabel. Praca jest napisana po angielsku i zaopatrzona w streszczenia w językach angielskim i polskim. Rozdział pierwszy podaje cel pracy, który jest sformułowany dość ogólnie jako poszukiwanie nowych materiałów funkcjonalnych, zawierających grafen, przy czym aplikacją o której się wspomina jest fotokataliza, zaś proces fizyczny, który może tu mieć duże znaczenie to fotoindukowany transfer elektronu. Rozdział drugi to wstęp i omówienie literatury przedmiotu (około 25 stron). W podrozdziale 2.1 omówione są materiały grafenowe, w podrozdziale 2.2 porfiryny, podrozdział 2.3 wprowadza informacje o niekowalentnej funkcjonalizacji grafenu porfirynami, zaś podrozdział 2.4 dotyczy zastosowań takich materiałów w fotokatalizie. Zawartość tego rozdziału jest pomocna w zrozumieniu dalszych części rozprawy, choć stopień szczegółowości zawartej w nim informacji jest bardzo różny dla poszczególnych podrozdziałów: podrozdziały 2.3 i 2.4 podsumowują stan wiedzy dotyczącej hybrydowych materiałów podobnych do tych stanowiących obiekt badań opisanych w rozprawie, natomiast 2.2 i szczególnie 2.1 podają głównie raczej dobrze znane informacje ogólne. Tak więc na przykład 2.2 omawia skrótowo spektroskopię porfiryn, natomiast danych o spektroskopii materiałów grafenowych podano niewiele.

Rozdział trzeci to ponowne, tym razem bardziej szczegółowe sformułowanie celu pracy: autorka zauważa, że w doniesieniach literaturowych często wspomina się o wygaszaniu fluorescencji molekuł organicznych poprzez ich oddziaływania ze strukturami grafenowymi. Nie jest jednak pewne jaki jest mechanizm tego wygaszania, np. czy następuje transfer energii czy przeniesienie elektronu, a jest to oczywiście bardzo istotne dla rozmaitych zastosowań, na przykład dla fotokataliz. Tak więc cel pracy został sformułowany w pięciu punktach:

- synteza i scharakteryzowanie nanohybrydowych połączeń porfiryn z GO i rGO
- korelacja struktury porfiryn (anionowa, neutralna, kationowa, bez metalu, z metalem) z jej oddziaływaniem ze strukturami grafenowymi
- porównanie właściwości optycznych wolnych porfiryn i połączeń hybrydowych
- zbadanie wpływu stopnia utlenienia grafenu na właściwości zaadsorbowanych porfiryn
- zbadanie wpływu pH na tworzenie materiałów hybrydowych.

Rozdział czwarty (24 strony) opisuje szczegóły eksperymentalne tj. materiały i metody. Użyto dwóch różnych materiałów grafenowych: GO i rGO oraz sześć różnych porfiryn, w tym porfirynę zawierającą cynk. Natomiast opis metod eksperymentalnych ujmuje pomiary absorpcji, emisji, w tym pomiary czasoworozdzielcze, analizę elementarną, TGA, AFM, TEM oraz pomiary fotoelektrochemiczne. Mam tu pewne uwagi co do stopnia zaawansowania opisów samych technik i aparatury używanej przez doktorantkę i jej wyborów dotyczących tego co umieścić w tym rozdziale. Otóż stoję na stanowisku, że praca doktorska powinna, według znanych zasad, zawierać wystarczająco dużo informacji o użytych technikach by umożliwić powtórzenie wyników przez osobę posiadającą odpowiednie kwalifikacje (np. w prawie patentowym jest to sformułowane tak: „... *in detail to enable a person skilled in the art*

to reproduce it without unreasonable experimentation”). Tak więc jest rzeczą niezbędną by podać szczegóły dotyczące użytej aparatury, parametrów wielkości fizycznych istotnych dla eksperymentów, w wielu przypadkach niezbędne jest też podanie granic błędu eksperymentalnego. Natomiast za zbyt liczne uważam opisywanie podstaw fizycznych eksperymentów, gdy są one dobrze znane, stanowią, nazwijmy to „wiedzę podręcznikową”, czy też bardzo uproszczonych schematów standardowych instrumentów. Tak więc, w mojej opinii znaczna część podrozdziału 4.2 (np. rysunki 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 i towarzyszący tekst) mogłaby zostać pominięta, natomiast widzę potrzebę przedstawienia dyskusji zawartych w podrozdziałach 4.3.1-4.3.3. Z kolei opisy technik czasowo-rozdzielczych w 4.3 i 4.4 są dość pobieżne, na przykład nie podano w jaki sposób dokonuje się dekonwolucji, jak definiuje się średni ważony czas życia, jakie są podstawowe mechanizmy powstawania sygnałów w femtosekundowej spektroskopii (ground state bleaching, excited state absorption, stimulated emission). Rys. 19 dotyczy pewnego specyficznego procesu, a nie jest ogólną zasadą działania femto-TA. Może warto też było wspomnieć o roli tzw. „świergotania” (*chirp*) w pomiarach przy użyciu femtosekundowego superkontinuum.

Rozdział piąty, zawierający wyniki prac doktorantki jest oczywiście najciekawszą częścią rozprawy. W sposób konsekwentny i logiczny zostały tam zaprezentowane wyniki badań przeprowadzonych dla wspomnianych powyżej układów, tj samych materiałów grafenowych, samych molekuł porfiryn i dla otrzymanych adduktów. Jestem pod wrażeniem ogromu pracy włożonej w otrzymanie wyników przedstawionych w tej części rozprawy i ich interpretację. Nie będę streszczał najważniejszych wyników, doktorantka przedstawiła takie streszczenie w rozdziale szóstym, a także w rozdziałach siódmym i ósmym. Patrząc na wyniki z ogólniejszej perspektywy, część z nich potwierdza przypuszczenia jakie można było mieć już na początku badań. Tak więc na pewno istnieją różnice między oddziaływaniami porfiryna-grafen dla rozmaitych partnerów tych oddziaływań, na przykład dla różnego stopnia utlenienia grafenu, dla różnego ładunku elektrycznego cząsteczki czy też raczej jonu porfiryny, dla różnych wartości pH. Zmiany w widmach absorpcyjnych dla pasm Soretta i pasm Q wyraźnie o tym świadczą. Na pytanie, które zostało zadane na samym początku rozprawy, a więc czy wygaszanie fluorescencji porfiryny ma charakter statyczny czy dynamiczny, doktorantka odpowiedziała jednoznacznie. Pomiarzy TCSPC nie pokazują zmian czasu życia stanu wzbudzonego porfiryny, a więc wygaszanie ma charakter statyczny. Na inne pytania, dotyczące roli agregacji cząsteczek porfiryny, odpowiedź nie jest już tak jednoznaczna. W większości przypadków takiej agregacji nie stwierdzono, ale w przypadku anionowej porfiryny agregacja ma miejsce. Zadaniem doktorantki była też ocena przydatności nowych hybrydowych materiałów jako fotokatalizatorów. Pomiarzy fotoprądu generowanego w układzie elektrochemicznym potwierdziły istnienie fotoindukowanego przeniesienia elektronu, wskazują na to również pomiary typu pompa-sonda. Niemniej jednak przedstawione wyniki mają charakter wstępny i niezbędne byłoby w przyszłości bardziej ilościowe podejście dla określenia zalet któregośkolwiek z badanych układów w porównaniu z innymi istniejącymi systemami. Podkreślić warto, że doktorantka wykluczyła generacje tlenu singletowego jako

etapu pośredniego procesu fotoutleniania, sugerując ważną rolę innych reaktywnych postaci tlenu. Ma to znaczenie dla projektowania podobnych układów fotokatalitycznych.

3. Ocena rozprawy

Rozprawę doktorską mgr Larowskiej przeczytałem z dużą przyjemnością. Praca napisana jest dobrą angielszczyzną, niemal bez usterek edycyjnych. Moich uwag krytycznych co do zawartości rozdziału czwartego nie należy traktować jako obniżających moją ocenę pracy, którą uważam za jedną z najlepszych, jakie miałem ostatnio okazję oceniać. Doktorantka wykazała się wiedzą, przede wszystkim z dziedziny spektroskopii, która pozwoliła jej na poprawną interpretację wyników pomiarów i wyciągnięcie istotnych wniosków. Nie mam zastrzeżeń co do jakości prezentacji, doceniam tu użycie licznych wykresów, które przedstawiają uzyskane wyniki. Zestawiając materiał przedstawiony w rozprawie z zastanym stanem wiedzy widać jasno elementy nowości i oryginalności, wynikające zarówno z szerokiego zestawu badanych układów porfiryna-grafen jak i z zastosowania licznych technik eksperymentalnych. Fakt opublikowania znacznej części wyników w poważnych czasopismach naukowych jest tu dowodem na wysoką ich jakość. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa spełnia wszelkie ustawowe i zwyczajowe kryteria by stać się podstawą nadania doktorantce stopnia doktora nauk chemicznych. Uważam też, że spełnione są wszystkie wymogi, by praca ta została w odpowiedni sposób wyróżniona i o takie wyróżnienie będę wnioskować (*vide* Załącznik).

4. Drobne uwagi techniczne

Zamieszczam tu kilka drobnych uwag i korekt.

Str. 5 i Tabela 1: „*The distances between carbon atoms are 0.0142 nm*” – W rzeczywistości jest to o rząd więcej : 0.142 nm.

Str. 12 „*The HOMOs were ...*” : Źle sformatowane symbole orbitali i odnośnik literaturowy.

Str. 29 Rys. 8 A: Słabo czytelny diagram.

Str. 38 Równanie (2): mam tu zastrzeżenia co do postulowanych jednostek intensywności światła. Choć równanie (2) będzie działać przy dowolnie wybranych jednostkach, intensywność zazwyczaj wyraża się w W/m^2 lub W/cm^2 .

Str. 59, *Transient photocurrent* : Brak informacji o użytej intensywności światła i jego widmie, aktywnej powierzchni elektrody itd.

Str. 62: *Consistent with....* – odniesienie do rysunku 28B, który nie istnieje.

Str. 86: *The degradation* : mam zastrzeżenia co do kinetyki reakcji, która jest tu postulowana. Reakcje fotochemiczne mogą być formalnie rzędu pierwszego, zerowego itd. względem stężenia jednego z substratów, ale trudno postulować taki rząd gdy, jak w tym przypadku mamy do czynienia ze skomplikowanym mechanizmem. Ponieważ mierzona zmiana stężenia barwnika jest mała, odróżnienie rzędów kinetyki na podstawie analizy samych krzywych stężenie-czas jest niemożliwe. Pomógłby tu pomiar przy różnych stężeniach początkowych barwnika. Zamiast stałej szybkości reakcji wolałbym jednak tu informacje o wydajności kwantowej procesu.

Str. 88: *charge-separed states* : oczywiście charge-separated

Str. 126: *The photocurrent response...* : Porównania amplitudy otrzymanego fotoprądu powinny być prowadzone w warunkach jednakowej absorpcji światła przy określonej długości fali dla wszystkich próbek. Nie jest dla mnie pewne, czy takie warunki były spełnione. Podobnie jak w przypadku badań fotokatalizy, najlepszym parametrem byłaby tu wydajność kwantowa generacji par nośników ładunku.

Str. 127: *A higher degree of orbital mixing can be expected, which should manifest itself in the density of the excited state:* nie wiem co oznacza w tym wypadku „density”

Str. 141: Brak dwóch odnośników literaturowych

Str. 162: *Ponadto wykazano....* : powtórzone zdanie.

M. Samoz

Załącznik

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Darii Larowskiej-Zarych zatytułowanej „Non-covalent Functionalization of Graphene Oxide with Porphyrin Dyes”

Wnioskuje o wyróżnienie pracy doktorskiej Darii Larowskiej-Zarych ze względu na wysoki poziom naukowy rozprawy oraz duże znaczenie otrzymanych wyników, zarówno pod względem poznawczym jak i pod względem potencjału aplikacyjnego badanych układów hybrydowych.

Praca doktorska jest napisana bardzo dobrze, niemal bez żadnych usterek redakcyjnych. Jestem pod wrażeniem ogromu pracy, jaki doktorantka włożyła w badania licznych układów (dwa typy materiałów grafenowych : tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu oraz sześć różnych porfiryn) przy zastosowaniu licznych technik eksperymentalnych, w tym czasowo-rozdzielczych pomiarów spektroskopowych prowadzonych kilkoma różnymi technikami, w szczególności time-correlated single-photon counting (TCSPC) i pump-probe przy wykorzystaniu femtosekundowego superkontinuum.

Otrzymane wyniki zostały starannie zinterpretowane, przy czym doktorantka wykazała się dużą wiedzą w dziedzinie spektroskopii. Wyniki są jednoznaczne: w badanych układach hybrydowych o niekowalentnym wiązaniu cząsteczki barwnika do powierzchni grafenu występuje bardzo szybki zanik bezpromienisty wzbudzenia na cząsteczce barwnika, a więc fluorescencja barwnika jest wygaszana. Brak zmian w czasie życia fluorescencji barwnika w roztworze (tj. układzie gdzie istnieją wolne cząsteczki barwnika obok tych związanych z grafenem) wskazuje na statyczny charakter wygaszania fluorescencji. Z kolei mechanizm oddziaływania stanu wzbudzonego porfiryny z grafenem obejmuje transfer ładunku, o czym świadczą wyniki badań fotoprądu i indukowanej absorpcji. Osobnym zagadnieniem była kwestia agregacji porfiryn, co okazało się być istotne dla porfiryny o charakterze anionowym. Badania fotoutlenienia przy zastosowaniu otrzymanych układów hybrydowych wskazują na pośrednią rolę reaktywnych postaci tlenu, ale nie tlenu singletowego, a innych typów ROS. Wykazano więc potencjał zastosowania takich układów hybrydowych jako fotokatalizatorów.

Biorąc po uwagę ustalenia Dziekana Wydziału Chemii UAM, zawarte w Zarządzeniu nr 3/2021 dotyczącego procedury wyróżniania rozpraw doktorskich na Wydziale Chemii UAM stwierdzam co następuje:

- 1) Mgr Daria Larowska-Zarych jest współautorką trzech prac opublikowanych w uznanych czasopismach, związanych z tematyką pracy doktorskiej. Prace te zostały opublikowane w czasopismach o następujących parametrach wg bazy danych Scopus:
 - a) Scientific Reports : klasyfikowane na poziomie 92% wg Scopus w 2022
 - b) J. Phys. Chem C: klasyfikowane na poziomie 79 % wg Scopus w 2022, 85% w 2021 i 86% w roku publikacji tj 2020
 - c) ChemPhysChem: klasyfikowane na poziomie 73 % wg Scopus w 2022

2) Doktorantka jest pierwszym autorem w dwóch pracach (b i c)

Wymienione trzy prace zostały już dostrzeżone przez innych badaczy, doktorantka podaje 53 cytowania tych publikacji. W tej sytuacji, gdy praca wymieniona w podpunkcie b) jest na granicy założonych w zarządzeniu ram (dwa górne decyle zestawu czasopism), w 2022, ale znacznie powyżej granicy w 2021 i roku publikacji 2020, a praca wymieniona w podpunkcie a) jest w pierwszym decylu (> 90%), sędzę, że warunki stawiane przez Zarządzenie nr 3/2021 można uważać za spełnione.

Wniosuję więc o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Darii Larowskiej-Zarych.

M. Samoz