

Szczecin, 09.08.2023

**dr hab. inż. Beata Zielińska, prof. ZUT**  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Katedra Fizykochemii Nanomateriałów



RPLW/19089/2023 N  
Data : 2023-08-18

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**Pani mgr Eweliny Gacka**

**pt. „NIEKOWALENCYJNE NANOHYBRYDY TLENEK GRAFENU/BARWNIK:  
SYNTEZA, BADANIA SPEKTROSKOPOWE, STRUKTURALNE ORAZ OCENA  
ICH AKTYWNOŚCI FOTOKATALITYCZNEJ”**

**praca przygotowana pod kierunkiem naukowym Pani Promotor**

**Prof. UAM dr. hab. Anny Lewandowskiej-Andrałojć**

*Podstawą sporządzenia recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr Eweliny Gacka ubiegającej się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych jest uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM z dnia 23 czerwca 2023 r. oraz pismo Pana Dziekana Wydziału Chemii UAM, Prof. dr hab. Macieja Kubickiego z dnia 28 czerwca 2023 r. (nr L. dz. WCh/266/KZ/2023).*

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Eweliny Gacka pt. „*Niekowalencyjne nonohybrydy tlenek grafenu/barwnik: synteza, badania spektroskopowe, strukturalne oraz ocena ich aktywności fotokatalitycznej*” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem Pani Prof. UAM dr hab. Anny Lewandowskiej-Andrałojć. Tematyka pracy dotyczy wykorzystania nanohybryd barwników z tlenkiem grafenu w procesach fotokatalitycznych. Doktorantka postawiła sobie za cel uzupełnienie luki w wiedzy literaturowej dotyczącej oddziaływania światła z nanohybrydami typu barwnik/materiał grafenowy oraz określenia wpływu wielkości i grubości płatków tlenku grafenu na aktywność fotokatalityczną w kierunku otrzymywania wodoru.

Rozprawa doktorska została złożona w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów obejmującego trzy prace opublikowane w cenionych czasopismach naukowych (*The Journal of Physical Chemistry C* – IF: 4,189; *Physical Chemistry Chemical Physics* – IF: 3,430, *Scientific Reports* – IF: 4,996) o sumarycznym współczynniku oddziaływania IF wynoszącym 12,615 (liczba cytowań – 40). Rozprawa obejmuje 70 stron na które składają się następujące elementy: spis treści, streszczenie w języku polskim (5 stron), streszczenie w języku angielskim (5 stron), wykaz publikacji naukowych wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, wykaz stosowanych skrótów, wprowadzenie (30 stron), cel pracy i uzasadnienie tematyki badawczej (2 strony), omówienie publikacji będących podstawą rozprawy (11 stron), podsumowanie (2 strony), ankieta pozostałego dorobku naukowego oraz cytowana literatura. Jako załączniki do rozprawy dołączono: oświadczenia współautorów oraz kopie publikacji. Dorobek naukowy Pani mgr Eweliny Gacka jest bardzo dobry. Dane zawarte w punkcie „Ankieta pozostałego dorobku naukowego” wyraźnie wskazują na wyróżniającą aktywność naukową Doktorantki. Opublikowała 4 artykuły (nieuwzględnione w rozprawie doktorskiej) o dobrych współczynnikach oddziaływania IF (od 3,906 do 4,996). Jest współautorką jednej monografii naukowej. Ponadto prezentowała wyniki swoich badań na 5 konferencjach naukowych krajowych i międzynarodowych. Doktorantka była również wykonawcą w grantie pt. „*Synteza i charakterystyka nowych nanohybryd barwnik/tlenek grafenu/kompleks kobaltu o potencjalnym zastosowaniu do fotokatalizacyjnego wytwarzania wodoru*” (nr 2015/19/D/ST5/00682) finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki. Co istotne, swoje doświadczenie badawcze poszerzyła podczas miesięcznego stażu naukowego na Uniwersytecie Notre Dame, IN, USA, gdzie prowadziła badania nad utworzeniem ogniwa słonecznego z użyciem hybryd tlenek grafenu z porfirynami, pomiary fotoprądu.

Na uwagę i pozytywną ocenę zasługuje rozdział rozprawy pt. „*Wprowadzenie*”, który w ciekawy i zwięzły sposób zaznajamia czytelnika z realizowaną przez Doktorantkę tematyką badawczą. Na uwagę zasługują również dane przedstawione w Tabeli 1, która podsumowuje techniki spektroskopowe stosowane w literaturze do badania układów porfiryne/materiał grafenowy. Zestawienie to wyraźnie wskazuje obszary badawcze, które należy uzupełnić oraz potwierdza ważność stawianych przez Doktorantkę celi naukowych. Cennym jest również rozdział pt. „*Zasady pomiarów fluorescencji nanohybryd*”, w którym Doktorantka przytacza

najczęściej występujące „grzechy” przy wykonywaniu pomiarów fluorescencji nanohybryd zawierających barwniki oraz w zwięzły sposób podaje procedurę uniknięcia tych nieprawidłowości.

W pracy [P1] Doktorantka opisuje niekowalencyjne oddziaływanie *mezo*-tetrakis(4-hydroksyfenilo) porfiryny (TPPH) z tlenkiem grafenu w pH neutralnym, kwasowym i zasadowym. Zgodnie z oświadczeniem udział Kandydatki w powstawaniu tej pracy dotyczył syntezy hybrydy porfiryna/GO, jej charakterystyki spektroskopowej oraz udziału w pomiarach nanosekundowej i femtosekundowej absorpcji przejściowej. Ponadto przygotowała rysunki do manuskryptu. Przedstawione w pracy badania opierają się na tlenku grafenu otrzymanym metodą Hummersa. Uważam, że bazując na własnym materiale koniecznym jest przedstawienie jego pełnej charakterystyki z wykorzystaniem podstawowych technik, takich jak TEM, AFM, Raman. W artykule [P2] opisano oddziaływanie *mezo*-tetrakis(4-hydroksyfenilo) porfiryny cynku (ZnTPPH) ze światłem przed i po jej zaadsorbowaniu na powierzchni tlenku grafenu. Udział doktorantki w powstaniu tej pracy polegał na wykonaniu stacjonarnych pomiarów spektroskopowych (widma absorpcji i emisji), czasowo-rozdzielczych pomiarów spektroskopowych (TCSPC, nanosekundowa absorpcja przejściowa) oraz udziale w pomiarach femtosekundowej absorpcji przejściowej. Kandydatka podjęła się również interpretacji wyników oraz przygotowania pierwszej wersji manuskryptu. Na szczególne uznanie zasługuje wzbogacenie wyników eksperymentalnych opisanych w pracach [P1] i [P2] o obliczenia teoretyczne. Jednym z celów badawczych było zastosowanie otrzymanych nanohybryd TPPH-GO i ZnTPPH-GO w procesach fotokatalitycznych. Zagadnieniu temu poświęcony został jeden, krótki rozdział rozprawy doktorskiej pt. „*Próba zastosowania nanohybryd porfiryna-tlenek grafenu do konwersji energii słonecznej*”. Szkoda, że Doktorantka nie opisała bardziej dokładnie przeprowadzonych reakcji fotokatalitycznych. Następnie, ze względu na stwierdzenie braku aktywności katalitycznej otrzymanych hybryd TPPH-GO i ZnTPPH-GO w pracy [P3], Doktorantka podjęła się wyjaśnienia wpływu sonikacji na morfologię tlenku grafenu oraz wydajność procesu fotokatalitycznego otrzymywania wodoru. Na uznanie zasługuje fakt iż Kandydatka jest twórcą koncepcji tych badań, zaplanowała prace badawcze oraz opracowała metodę rozdzielania zawiesiny tlenku grafenu na frakcje. Ponadto wykonała pomiary UV-vis, AFM, SEM, przeprowadziła reakcje fotokatalityczne, opracowała wyniki

eksperymentalne oraz jest autorką pierwszej wersji manuskryptu. Uważam, że wśród stosowanych technik zabrakło podstawowej techniki badania nanomateriałów węglowych, jaką jest spektroskopia ramanowska.

Analizując treść rozprawy doktorskiej (łącznie z załączonymi kopiami artykułów) znalazłam pewne nieścisłości i błędy techniczne, które przedstawiam poniżej (nie muszą być one dyskutowane podczas obrony pracy doktorskiej):

- praca [P1], rysunek 1 – w podpisie do rysunku w nawiasach podano kolory krzywych TGA dla poszczególnych próbek, podczas gdy nazewnictwo próbek przedstawiono przy krzywych na rysunku; należy zdecydować się na jeden typ opisu badanych próbek zestawionych na rysunkach,
- w pracy [P3] - *“Here the variation in sonication time (1–80 min) of GO dispersion leads to obtain the suspensions, denoted as GO-s1–GO-s13, where GO-s1 was sonicated for just 1 min and GO-s13 was sonicated for 80 min”* – brak precyzyjnego określenia czasów sonikacji dla próbek GO-s5, GO-s7 oraz GO-s8; czytelnik jedynie domyśla się, że czas sonikacji dla tych próbek wynosił odpowiednio: 20, 40 i 60 minut,
- praca [P3], rysunki 6 i 7 – brak podanego czasu naświetlania; czy jest to 1 godzina jak dla rysunku 8?

Proszę natomiast Panią mgr Ewelinę Gacka o ustosunkowanie się do poniżej przedstawionych pytań i wątpliwości:

- 1) str. 8, rozdział 1 – *„ Uzyskany nowy materiał charakteryzowano różnymi technikami, m.in. analizą elementarną, spektroskopią w podczerwieni, analizą termogravimetryczną (TGA), które potwierdziły skuteczną niekowalencyjną funkcjonalizację arkuszy tlenu grafenu porfiryngą TPPH oraz określiły strukturę i morfologię otrzymanych nowych materiałów”* – czy opisane techniki określają pełną strukturę i morfologię uzyskanych materiałów?
- 2) praca [P1] – przedstawione w pracy badania opierają się na tlenku grafenu otrzymanym metodą Hummersa – brakuje podstawowej charakterystyki otrzymanego GO technikami takimi jak TEM, AFM, Raman. Czy otrzymany GO był charakteryzowany tymi technikami?

- 3) Doktorantka bardzo ogólnie piszę o badaniach dotyczących zastosowania nanohybryd TPPH-GO i ZnTPPH-GO do procesów fotokatalitycznych. W pracy zaznacza, że zostały przeprowadzone liczne próby bez precyzowania o jakie eksperymenty chodzi. Ponadto, we wstępie napisała, że obie hybrydy charakteryzowały się brakiem aktywności fotokatalitycznej, natomiast w Rozdziale 7.3. Doktorantka pisze, że hybrydy „nie wykazały znaczącej aktywności katalitycznej...”. Proszę o wyjaśnienie.
- 4) w pracy [P3] Doktorantka zastosowała trzy techniki charakterystyki różnych frakcji tlenku grafenu: mikroskopia sił atomowych (AFM), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz spektroskopia UV-Vis. Dlaczego nie przeprowadzono badań z zastosowaniem jednej z podstawowych technik badania materiałów węglowych, czyli spektroskopii Ramana?
- 5) w badaniach stosowano dwa rodzaje tlenku grafenu (GO-powder, 35 mesh, C/O atomic ratio = 2.5-2.6, Abalonyx oraz GO otrzymany metodą Hummersa) – dlaczego nie prowadzono badań dla jednego rodzaju GO?
- 6) str. 47, podrozdział 5.4.2 – „Typowy układ do fotokatalitycznego otrzymywania wodoru FOW składa się z barwnika, katalizatora i donora elektronów” – jest to typowy układ dla recenzowanej pracy; czy rozpatrując ogólnie procesy fotokatalitycznego generowania wodoru jest to układ „typowy”?

Podsumowując uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Eweliny Gacka jest rozprawą o dużej wartości merytorycznej. Wyżej podane komentarze oraz uwagi krytyczne, wynikają z obowiązku recenzenta, i nie wpływają na moją wysoką ocenę przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej. Opisanie w oświadczeniu aktywności wykonane przez Doktorantkę przy przygotowywaniu artykułów naukowych wchodzących w tematyczny cykl (np. opracowanie koncepcji badań, planowanie pracy, wykonanie doświadczeń/pomiarów, opracowanie danych eksperymentalnych czy przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu), zdecydowanie wskazują że Pani mgr Ewelina Gacka wykazała się umiejętnościami planowania badań eksperymentalnych, prowadzenia eksperymentów oraz co zdecydowanie trudniejsze analizowania uzyskanych wyników oraz wyciągania prawidłowych wniosków. Uważam, że Doktorantka osiągnęła założony w pracy cel badań.



---

Stwierdzam, że praca Pani mgr Eweliny Gacka pt. „*Niekowalencyjne nonohybrydy tlenek grafenu/barwnik: synteza, badania spektroskopowe, strukturalne oraz ocena ich aktywności fotokatalitycznej*” spełnia wszelkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Wniosuję zatem o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Berta Bielinska*