

Warszawa, 23.09.2023

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Gacka pt. „Niekowalencyjne nanohybrydy tlenek grafenu/barwnik: synteza, badania spektroskopowe, strukturalne oraz ocena ich aktywności fotokatalitycznej”

Fotokataliza stanowi unikalną klasę przemian chemicznych. Wykorzystuje ona energię fotonów do napędzenia reakcji, które są trudne, a czasem wręcz niemożliwe do przeprowadzenia w ciemności. Fotokataliza, wykorzystywana w reakcjach wymagających termodynamicznie, takich jak sztuczna fotosynteza, umożliwia opracowanie zrównoważonych rozwiązań w zakresie magazynowania energii słonecznej na dużą skalę. Pomimo długotrwałych badań w tej dziedzinie, istniejące zastosowania układów fotokatalitycznych są ograniczone do badań fundamentalnych w skali laboratoryjnej. Główną przyczyną powolnego postępu jest brak odpowiednich materiałów fotokatalitycznych do zastosowań na dużą skalę. W celu uzyskania wydajnej absorpcji światła, jak również wydajnego rozdziału i transferu ładunku, zbadano wiele typów materiałów fotokatalitycznych, wliczając konwencjonalne półprzewodniki, jak również opracowano nowe materiały fotoelektroniczne, takie jak plazmonowe nanocząstki metaliczne, kropki kwantowe i materiały 2D.

Wydajna fotokataliza ma ogromne znaczenie w wielu procesach technologicznych związanych ze zrównoważonym środowiskowo przekształcaniem energii słonecznej w paliwo i inne chemikalia. W tym kontekście, opracowanie nowatorskich materiałów hybrydowych dla wydajnej konwersji energii słonecznej w energię chemiczną ma kolosalne znaczenie, a fundamentalne zbadanie procesów transferu energii i ładunku w tych materiałach oraz określenie procesów limitujących fotokatalizę jest niezbędne dla uzyskania szybkiego postępu w tym zakresie. W nurt fundamentalnych badań mechanistycznych nad fotokatalizą doskonale wpisuje się rozprawa doktorska Pani mgr Eweliny Gacka pt. „Niekowalencyjne nanohybrydy tlenek grafenu/barwnik: synteza, badania spektroskopowe, strukturalne oraz ocena ich aktywności fotokatalitycznej”. Praca została wykonana pod opieką Pani Prof. Anny Lewandowskiej-Andrałojć na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Podjęty przez Doktorantkę temat jest niezmiernie ważny, gdyż określenie procesów i szlaków przeniesienia ładunku pomiędzy wzbudzonym fotosensybilizatorem, a katalizatorem reakcji chemicznej jest niezbędne dla uzyskania całościowo wysokiej wydajności procesu fotokatalitycznego.

Efektywne rozdzielanie ładunku stanowi ważne wyzwanie, któremu należy sprostać, zanim takie systemy fotokatalityczne będą mogły znaleźć zastosowanie praktyczne. W tym celu określenie procesów limitujących poszczególne etapy fotokatalizy jest niezbędne dla opracowania wydajnych i stabilnych materiałów fotokatalitycznych. Prezentowana praca po raz pierwszy dostarczyła kompleksowych informacji na temat zarówno właściwości spektroskopowych nanohybryd fotokatalitycznych na bazie tlenku grafenu (GO) oraz organicznych fotosensybilizatorów (porfiryn i barwników ksantenowych), jak również na określeniu związku pomiędzy właściwościami spektroskopowymi a morfologią i strukturą tych interesujących hybrydowych materiałów fotokatalitycznych. Należy podkreślić, że miarodajne zbadanie mechanizmu przeniesienia energii/elektronu z wzbudzonej cząsteczki fotosensybilizatora na arkusz GO było możliwe dzięki zastosowaniu przez Doktorantkę szeregu metod spektroskopii stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej z zachowaniem najwyższych standardów pomiarowych.

Cele i nowatorski charakter rozprawy

Doktorantka postawiła sobie jako nadrzędny cel zbadanie właściwości fotooptycznych i fotokatalitycznych dwóch typów niekokwalencyjnych nanohybryd porfiryna-tlenek grafenu w zależności od pH dla funkcjonalizacji, jak również morfologii płatków GO. W badaniach Doktorantka utworzyła dwa typy niekwalencyjnych nanohybryd na bazie GO funkcjonalizowanego *mezo-tetrakis(4-hydroksyfenylo)porfiryń* (TPPH) lub jej pochodną z cynkiem (ZnTPPH). Cele ogólne i szczegółowe rozprawy, jak również opis nowatorskiego charakteru rozprawy zostały jasno i przekonująco określone przez Doktorantkę w rozdziale VI.

Opis formalny rozprawy

Rozprawa została zredagowana w języku polskim (zaopatrzona angielskim streszczeniem) na 145 stronach maszynopisu, w formie zbioru trzech tematycznie powiązanych prac oryginalnych, opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych z listy JCR. We wszystkich pracach Doktorantka jest pierwszym autorem publikacji. Do każdej z prac załączone zostały oświadczenia współautorów, które poświadczają o znaczącym wkładzie Doktorantki w każdej pracy. Rozdziały VII-XI (opis publikacji będących podstawą rozprawy, podsumowanie najważniejszych osiągnięć naukowych rozprawy, ankieta pozostałego dorobku naukowego, literatura oraz załączniki, w tym oświadczenia współautorów i kopie publikacji tworzących rozprawę) poprzedzone są obszernym (30 stronicowym) wstępem (rozdział V) oraz syntetycznym wypunktowaniem głównych i szczegółowych celów pracy (rozdział VI). We wstępie, w ciekawy i przejrzysty sposób wprowadzone zostały zagadnienia będące przedmiotem pracy w tym: opis struktury i właściwości fizyko-chemicznych składników budulcowych fotoaktywnych nanohybryd porfiryn i GO, szlaki przeniesienia energii i ładunku w ww. nanohybrydach, opis metodologii spektroskopii stacjonarnej, czasowo-rozdzielczej i przejściowej zastosowanej w rozprawie do zbadania ww. procesów oraz opis znanych właściwości ww. nanohybryd w fotokatalizie (fotokatalityczna produkcja wodoru i degradacja barwników). We wstępie Doktorantka opisała dodatkowo metodologię syntezy i badania morfologii GO z zastosowaniem zaawansowanych technik mikroskopowych, takich jak AFM, czy SEM, które użyła w niniejszej rozprawie. Rozdziały VII i VIII przedstawiają syntetyczne podsumowanie osiągnięć opisanych w poszczególnych pracach wchodzących w skład rozprawy oraz dyskutują najważniejsze rezultaty, konkluzje i proponowane mechanizmy, zbierając je w koncepcyjnie logiczną całość.

Z najważniejszych osiągnięć badawczych rozprawy warto wymienić:

1. Udowodnienie, że pH mieszaniny porfiryny i GO wpływa na siłę oddziaływań elektrostatycznych między obydwoma komponentami nanohybryd dzięki sprotonowaniu pierścienia porfirynowego TPPH. Pokazanie, iż zarówno oddziaływania π - π jak i elektrostatyczne mogą zwiększyć siłę oddziaływania między obydwoma komponentami, wpływając tym samym na długoterminową stabilność fotokatalitycznego układu.
2. Pokazanie, iż wprowadzenie atomu cynku do pierścienia porfirynowego TPPH prowadzi do osłabienia siły oddziaływania cząsteczki porfiryny z GO.
3. Określenie mechanizmu wygaszania fluorescencji porfiryn TPPH i ZnTPPH przez GO poprzez statyczne wygaszanie emisji porfiryn oraz pokazanie, iż same nanohybrydy nie wykazują fluorescencji.
4. Opracowanie miarodajnej metodologii badań emisji barwników w obecności materiałów grafenowych z uwzględnieniem odpowiednio dobranej długości fali wzbudzenia oraz poprawną interpretację jej wygaszania obejmującą korekcję na efekt filtra wewnętrznego. Metodologia ta pozwala na uniknięcie artefaktów prowadzących do mylnej interpretacji mechanizmu transferu energii pomiędzy fotouczulaczami a materiałami grafenowymi.
5. Udowodnienie mechanizmu fotoindukowanego przeniesienia elektronu ze wzbudzonej cząsteczki porfiryny na arkusz GO w nanohybrydach TPPH-GO i ZnTPPH-GO poprzez zastosowanie czasowo-rozdzielczych pomiarów absorpcji przejściowej.
6. Wykazanie wpływu grubości i wielkości płatków GO na wydajność fotokatalitycznego otrzymywania wodoru, a mianowicie pokazanie, że wydajność układu fotokatalitycznego jest największa, gdy płatki tlenku grafenu są monowarstwowe, a ich powierzchnia jest jak największa.

Otrzymane wyniki mają istotne znaczenie dla projektowania układów opartych na materiale grafenowym o potencjalnym wykorzystaniu w fotokatalizie i innych obszarach.

Ciekawe spostrzeżenia do dalszej dyskusji:

1. Jestem ciekawa opinii Doktorantki na temat możliwości stabilizacji rozdziału ładunku pomiędzy stanem singletowym fotoaktywowanej porfiryny TPPH i Zn TPPH przez GO.
2. Jaka jest opinia Doktorantki na temat możliwości zwiększenia przepływu elektronów z TPPH i ZnTPPH do GO? Czy badany był np. proces produkcji fotoprądów przez utworzenie i zbadanie produkcji fotoprądów przez fotoelektrody z nanohybrydami TPPH/GO przy różnych potencjałach?
3. Jaka jest opinia Doktorantki na temat przyczyn braku fotokatalitycznej aktywności wydzielania wodoru wytworzonych przez nią nanohybryd pomimo udowodnienia przeniesienia elektronu pomiędzy stanami singletowymi obu typów porfiryn a GO?
4. Jakie są, zdaniem Doktorantki, warunki, aby wytworzone przez nią nanohybrydy znalazły zastosowania aplikacyjne na dużą skalę?

Konkluzja

Formułując konkluzję chciałabym stwierdzić, iż Pani mgr Ewelina Gacka przedstawiła bardzo wartościową rozprawę doktorską, opierającą się na wynikach szczegółowo zaprojektowanych przez przeprowadzonych z wyjątkową precyzją i starannością pomiarów. Badania te wymagały wiedzy i umiejętności praktycznych zarówno w zakresie syntezy materiałowej jak i zaawansowanych pomiarów spektroskopowych, wliczając stacjonarną i czasowo-rozdzielczą spektroskopię absorpcyjną i emisyjną. Wyniki badawcze uzyskane w ramach projektu doktoranckiego zostały opublikowane w trzech oryginalnych publikacjach naukowych. Ponadto Doktorantka jest współautorem innych, licznych prac i doniesień konferencyjnych prezentujących wyniki realizacji projektów badawczych, w ramach których kształtowała Ona i doskonaliła swój warsztat badawczy.

Moim zdaniem, przedstawiona przez Panią mgr Ewelinę Gacka rozprawa doktorska zawiera rozwiązania interesujących, aktualnych i ważnych problemów naukowych, wnosi do nauko światowej istotny postęp, spełniając tym samym wymagania stawiane w postępowaniach doktorskich, czyniąc zadość warunkom określonym w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r., poz. 478 z późniejszymi zmianami). W związku z powyższym, uprzejmie wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Eweliny Gacka do dalszych etapów postępowania doktorskiego, w szczególności do publicznej obrony.

Biorąc pod uwagę ogrom włożonej pracy przy realizacji projektu doktorskiego, jak również rangę i interdyscyplinarność uzyskanych wyników badawczych, chciałabym postawić wniosek o uznanie przedmiotowej rozprawy doktorskiej jako wyróżniającej.

dr hab. Joanna Kargul, prof. ucz.