



Poznań, dnia 10.12.2024 r.

**Dr hab. Anna Lewandowska-Andrałojć, prof. UAM**  
Zakład Chemii Fizycznej i Fotochemii  
Wydział Chemii, UAM  
Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8  
Poznań, 61-614  
[alewand@amu.edu.pl](mailto:alewand@amu.edu.pl)

**Recenzja**  
**rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Anny Baranowskiej**  
**pt. „Eksfoliowany grafitowy azotek węgla i jego kompozyty do fotokatalitycznego generowania wodoru”**

Podstawą formalną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Pani Prof. dr hab. Mirosławy El Fray Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Recenzja została opracowana zgodnie z Ustawą z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz.U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669) oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018 poz. 261).

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Darii Anny Baranowskiej została zrealizowana na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, ZUT w Katedrze Fizykochemii Nanomateriałów pod kierunkiem Pani dr hab. Beaty Zielińskiej, prof. ZUT. Przedstawiona do oceny praca doktorska poświęcona jest opracowaniu fotokatalizatorów do generowania wodoru bazujących na eksfoliowanym grafitowym azotku węgla oraz jego kompozytach. W ramach rozprawy przeanalizowano wpływ różnych strategii modyfikacji grafitowego azotku węgla na jego aktywność fotokatalityczną.

Kluczowym elementem pracy jest szczegółowa charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych materiałów, która umożliwiła autorce powiązanie właściwości katalizatorów (powierzchnia właściwa, absorpcja promieniowania, efektywność separacji par elektron-dziura, mobilność ładunków) z ich aktywnością. Takie podejście ma istotne znaczenie dla racjonalnego projektowania nowych fotokatalizatorów. Tematyka dysertacji doskonale wpisuje się w aktualny trend w badaniach nad wykorzystaniem energii słonecznej do produkcji wodoru jako paliwa. Przedstawione w pracy wyniki znacząco wzbogacają wiedzę w zakresie fotokatalizatorów stosowanych do generowania wodoru.

### Ogólna charakterystyka rozprawy

Na recenzowaną pracę składają się cztery artykuły naukowe, opublikowane w prestiżowych czasopismach (*Scientific Reports*, *Materials Research Bulletin* – 2 prace, *International Journal of Hydrogen Energy*) znajdujących się w bazie Journal Citation Reports posiadających wysoki współczynnik wpływu IF mieszczący się w przedziale 3,8 – 8,1. Nie ma wątpliwości, że dorobek ten, opublikowany w wiodących czasopismach naukowych, jest bardzo dobry ilościowo i jakościowo. Wszystkie prezentowane publikacje są wieloautorskie, a Pani Daria Baranowska występuje w nich jako pierwszy autor.

We wszystkich pracach Autorka wykonywała badania związane syntezą fotokatalizatorów, charakterystyką ich właściwości fizykochemicznych z wykorzystaniem licznych technik (SEM, XRD, FTIR, UV-vis DRS, PL, CA, EIS) oraz ich testowaniem w kierunku fotokatalitycznego generowania wodoru. Brała udział w dyskusji i interpretacji wyników, przygotowywała rysunki, uczestniczyła w powstawaniu manuskryptów i odpowiedzi na recenzje. Ponadto w dwóch pracach Doktorantka pełni rolę autora korespondencyjnego razem z promotorką, a w jednej z prac jest jedynym autorem korespondencyjnym. Biorąc pod uwagę oświadczenia współautorów nie mam wątpliwości co do wiodącej roli Pani Baranowskiej w powstanie prac będących podstawą recenzowanej pracy doktorskiej. W skład pracy doktorskiej wchodzi także nieopublikowane wyniki dotyczące heterostruktur opartych na gCN i MXenie ( $Ti_3C_2T_x$ ) i ich wykorzystanie do fotokatalitycznego generowania wodoru. Opracowanie uzupełniające i



podsumowujące całość badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej przygotowane jest niezwykle starannie. Przedstawiona do oceny dysertacja obok publikacji stanowiących jej podstawę, zawiera opracowanie, stanowiące jej integralną część. Opracowanie liczy 64 strony i składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, wykazu artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy, tabeli skrótów, krótkiego, ale niezwykle dobrze skonstruowanego wstępu przedstawiającego wodór jako paliwo oraz koncepcję fotokatalizacyjnego otrzymywania wodoru, starannie przygotowanej części literaturowej (10 stron). Szczególnie wartościowa w tej części jest Tabela 2, która zbiera dane literaturowe na temat katalizatorów opartych na grafitowym azotku węgla stosowanych do wytwarzania wodoru. W dalszej części pracy przedstawiono cel badawczy oraz drogę do jego realizacji, jednak jest on sformułowany dość ogólnie. W tym miejscu pracy brakowało mi bardziej szczegółowego rozwinięcia go, wykraczającego poza samą syntezę nowych efektywnych katalizatorów. W kolejnym punkcie Autorka omówiła publikacje stanowiące trzon rozprawy doktorskiej oraz wyniki badań nieopublikowanych. Następnie Pani Baranowska przedstawiła wnioski z przeprowadzonych badań. W kolejnych punktach rozprawy doktorskiej zawarta jest bibliografia (składając się z 85 pozycji), spis rysunków i tabel oraz kopie prac wchodzących w jej skład wraz z oświadczeniami współautorów. W ostatnim rozdziale Autorka opisała swój dodatkowy dorobek naukowy. Dorobek oceniam jako bardzo znaczący, a w przypadku tak młodego naukowca niezwykle imponujący. Należy podkreślić, że Pani mgr inż. Daria Baranowska jest współautorem 9 publikacji, poza tymi stanowiącymi pracę doktorską, o łącznym współczynniku wpływu IF równym 74,7, Autorka prezentowała wyniki swoich badań na licznych konferencjach i jako wykonawca brała udział w kilku projektach.

Zastosowana forma rozprawy doktorskiej jest adekwatna do jakości opublikowanego dorobku Doktorantki. Wyniki większości badań zostały już merytorycznie zweryfikowane przez ekspertów międzynarodowych, powołanych do recenzji artykułów, złożonych do redakcji czasopism o wysokiej randze naukowej.



### Ocena merytoryczna

Głównym celem pracy doktorskiej mgr inż. Darii Baranowskiej było opracowanie efektywnych strategii syntezy wydajnych katalizatorów do fotokatalitycznego generowania wodoru, opartych na grafitowym azotku węgla. Badania przeprowadzone w ramach rozprawy miały charakter kompleksowy, obejmując syntezę materiałów zgodnie z założonymi strategiami (jedną z czterech), szczegółową charakterystykę fizykochemiczną oraz ocenę aktywności fotokatalitycznej w procesie generowania wodoru. W pierwszej publikacji (P1) Doktorantka otrzymała fotokatalizatory oparte na eksfoliowanym grafitowym azotku węgla w procesie solwotermalnym w obecności trzech różnych cukrów: glukoza, fruktoza oraz sacharoza. Otrzymane materiały zostały poddane charakterystyce dzięki, której określono między innymi grubość płatków, zawartość procentową tlenu, powierzchnię właściwą, przerwę energetyczną. Dodatkowo dla próbki w obecności fruktozy Doktorantka zbadała wpływ czasu prowadzenia procesu solwotermalnego na właściwości uzyskanego materiału. W oparciu o przeprowadzone badania Autorka uzyskała materiał fructose-6h, który wykazywał 13-krotny wzrost produkcji wodoru w porównaniu do bulk-gCN. Wnikliwe badania właściwości optycznych i elektrochemicznych pozwoliły określić Doktorantce te właściwości materiału, które wpłynęły na jego większą aktywność: zwiększona powierzchnia aktywna, wzbogacona tlenem i węglem i obecność defektów azotowych, mniejsza zdolność do rekombinacji pary dziura-elektron i silniejsze właściwości redukujące. Warte docenienia jest również to, że Pani Baranowska przeprowadziła charakterystykę materiału odzyskanego po katalizie, co pozwoliło na określenie jego stabilności.

W drugim artykule Doktorantka przedstawiła metodę syntezy grafitowego azotku węgla o jednowymiarowej strukturze w postaci nanodrutów o długości 1–1,5  $\mu\text{m}$  i szerokości 0,1–0,5  $\mu\text{m}$ . Otrzymany materiał charakteryzował się ponadto większą powierzchnią wyjściową w porównaniu do ex-gCN i większą całkowitą objętością porów. Tak przygotowany materiał wykazał aktywność 4-krotnie większą niż materiał wyjściowy tj. eksfoliowany grafitowy azotek węgla. Dalsze badania przeprowadzone przez Doktorantkę wykazały, że jednowymiarowy gCN-1D charakteryzuje się zmniejszoną rezystancją oraz zwiększoną

wartością generowanych fotoprądów. Interesującym wynikiem była obserwacja zwiększonej aktywności materiału w kolejnych cyklach katalitycznych. Analiza gCN-1D po procesie katalitycznym ujawniła zmiany właściwości optycznych i elektrochemicznych w stosunku do materiału wyjściowego. Kluczowym wnioskiem z pracy P2 było wykazanie, że zmiana wymiarowości gCN skutecznie prowadzi do otrzymania materiału o zwiększonej aktywności w kierunku fotokatalitycznego wytwarzania wodoru.

W kolejnej pracy P3 Doktorantka podjęła się opisanie wpływu parametrów wygrzewania (temperatura i czas) w atmosferze wodorowej wstępnie eksfoliowanego grafitowego azotku węgla na jego właściwości fizykochemiczne i ich korelację z aktywnością fotokatalityczną do generowania wodoru. Bardzo systematyczne badania pozwoliły Doktorantce wykazać, że zarówno temperatura i czas wygrzewania mają istotny wpływ na aktywność materiałów. Dla materiału o zoptymalizowanych warunkach tj. temperatura 400<sup>0</sup>C i czas 4 h otrzymano 22,8 razy więcej wodoru niż dla wyjściowego ex-gCN. W oparciu o analizę wyników z różnych technik (DRS, PL, CA, EIS) stwierdzono, że materiał 400-4 charakteryzuje się 1) zwiększoną absorpcją światła w zakresie widzialnym 2) wydajnym transportem ładunku i zwiększoną separacją ładunku 3) organiczonym procesem rekombinacji.

W następnej części opracowania Pani Baranowska omawia bardzo ciekawe badania (praca P4), w których otrzymano i scharakteryzowano heterostrukturę opartą na mezoporowatym TiO<sub>2</sub> i gCN. Heterostruktura mTiO<sub>2</sub>-ex-gCN wykazała wyższą aktywność w porównaniu do materiałów wyjściowych zarówno dla reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru z wody oraz rozkładu Rodaminy B. Zwiększoną aktywność mTiO<sub>2</sub>-ex-gCN przypisano efektowi synergicznemu pomiędzy składnikami heterostruktury tj. 1) zwiększonej powierzchni właściwej 2) zwiększonej mobilności ładunków 3) poprawie separacji par elektron-dziura oraz 4) zmniejszonej szybkości rekombinacji nośników ładunku.

Ostatnią część opracowania stanowią nieopublikowane jeszcze wyniki badań nad heterostrukturami otrzymanymi z bulk gCN i Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> wyniku kalcynowania w atmosferze utleniającej. Autorka pracy wykazała, że temperatura kalcynacji mieszaniny ma istotny wpływ na strukturę otrzymanego produktu. Heterostruktura utworzona podczas wygrzewania

mieszaniny w temp 600<sup>0</sup>C wykazywała największą aktywność spośród wszystkich badanych w pracy doktorskiej materiałów. Zmierzona aktywność dla gCN:MXene\_600 wyniosła aż 37660,4  $\mu\text{mol/g H}_2$ .

Podsumowując, uważam, że omawiana rozprawa stanowi przykład starannie zaplanowanych i doskonale przeprowadzonych badań naukowych, które stanowią istotne źródło informacji dotyczących korelacji między właściwościami materiałów opartych na g-CN, a ich aktywnością katalityczną. Imponująca jest liczba zsyntetyzowanych, scharakteryzowanych i przetestowanych katalitycznie materiałów. Jestem pod dużym wrażeniem dogłębnej znajomości przez Doktorantkę różnorodnych technik badawczych, a także jej zdolności do precyzyjnego formułowania hipotez i wyciągania wniosków. Warto również podkreślić, że praca wyróżnia się nie tylko pod względem merytorycznym, lecz także została przygotowana z najwyższą starannością językową i redakcyjną.

Pod względem edytorskim rozprawa została zredagowana w sposób zwięzły, spójny i przejrzysty. Autorka w logiczny sposób ułożyła cały materiał przedstawiony w pracy. Rozprawa zawiera liczne rysunki i tabele, co znacząco ułatwia czytelnikowi jej odbiór i zrozumienie. Szczególnie podoba mi się podsumowanie wyników badań w postaci rysunku 14.

Autorka ułatwiła recenzję, przedstawiając kompleksowy opis dorobku publikacyjnego oraz informacje o udziale w projektach badawczych związanych z realizacją tematu. Świadczy to o zaangażowaniu Pani Baranowskiej w prace badawcze prowadzone przez Zespół, w którym realizowała swoją pracę doktorską.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej nasunęły mi się następujące pytania, do których proszę o ustosunkowanie się Doktorantki podczas publicznej obrony pracy doktorskiej:

- 1) Na str. 51 Autorka pisze „Analiza dyfraktogramów rentgenowskich (Rysunek 11a) potwierdziła, że wyjściowe bulk-gCN i MXene przedstawiają refleksy charakterystyczne dla grafitowego azotku węgla i  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ ”. Dyfraktogram dla MXenu wskazuje raczej na obecność materiału wyjściowego tj. fazy MAX oraz TiC. Brak jest widocznych charakterystycznych refleksów dla MXeny, gdyż XRD jest ucięte w strategicznym miejscu.

- 2) Czy Doktorantka badała wpływ pH na aktywność katalityczną? W np. w pracy P3 stosowano kwas mlekowy i trietanolaminę jako donor elektronów czy podczas badań uwzględniono zmianę pH przy użyciu tych dwóch donorów?
- 3) Jedną z kluczowych technik stosowanych w pracy w celu wyjaśnienia różnic aktywności pomiędzy materiałami była spektroskopia emisyjna. Analiza ilościowa pomiarów emisyjnych nie jest trywialna. Poprosiłabym o przedstawienie, w jaki sposób były wykonywane pomiary widm fluoresencji
- 4) Jakie związki referencyjne były stosowane do porównania aktywności katalitycznej modyfikowanych materiałów? Przykładowo czy gCN i MXene (Rys. 13b) były również podane kalcynacji w warunkach utleniających?
- 5) Czy opisane procesy syntezy modyfikowanego grafitowego azotku węgla są powtarzalne, czy materiały otrzymane w kolejnych partiach wykazują tę samą aktywność katalityczną (zwłaszcza w przypadku heterostruktur z MXenem)?
- 6) Jakie są, zdaniem Doktorantki, kolejne kroki w otrzymaniu materiałów o zastosowaniu aplikacyjne na dużą skalę?

### Konkluzja recenzji

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Darii Baranowskiej przedstawia oryginalne strategie modyfikacji grafitowego azotku węgla w celu opracowania aktywnych katalizatorów do generowania wodoru. Wyniki uzyskane w ramach realizacji pracy wnoszą istotne elementy nowości, co potwierdzają artykuły opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych. Mają one znaczącą wartość poznawczą oraz potencjał aplikacyjny. Pracę oceniam bardzo wysoko zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Darii Baranowskiej pt. „*Eksfoliowany grafitowy azotek węgla i jego kompozyty do fotokatalitycznego generowania wodoru*” spełnia z należytą starannością wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich i odpowiada wymogom Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. Dz.U. z 30 sierpnia



2018 r. poz. 1669 i stawiam wniosek o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę imponujący dorobek naukowy Pani mgr inż. Darii Baranowskiej, a przede wszystkim wysoką wartość merytoryczną rozprawy doktorskiej, wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o wyróżnienie pracy. Na szczególną pochwałę zasługują zarówno bogaty zakres przeprowadzonych badań doświadczalnych, jak i umiejętność interpretacji uzyskanych wyników z wykorzystaniem różnorodnych technik badawczych. W ramach monotematycznego cyklu publikacji poruszono istotne zagadnienia dotyczące syntezy, charakterystyki fizykochemicznej oraz zastosowania materiałów opartych na grafitowym azotku węgla w fotokatalizie. Wyniki tych badań mają dużą wartość poznawczą i przyczyniają się do głębszego zrozumienia korelacji między właściwościami materiałów, a ich aktywnością w procesie generowania wodoru. Mogą one stanowić podstawę do bardziej racjonalnego projektowania nowych, efektywnych fotokatalizatorów. Ponadto niezwykle bogaty całkowity dorobek publikacyjny Doktorantki, obejmujący łącznie aż 13 artykuły z listy *Journal Citation Reports*, świadczy o jej wyjątkowej pracowitości i zaangażowaniu w badania naukowe.

*alewandowska - Andrzej*