



WYDZIAŁ  
CHEMII

Uniwersytet Łódzki

Łódź, dn. 16 grudnia 2024 r.

dr hab. Ireneusz Piwoński, prof. UŁ  
Katedra Technologii i Chemii Materiałów  
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

### RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Darii Baranowskiej pt.:

**„Eksfoliowany grafitowy azotek węgla i jego kompozyty  
do fotokatalitycznego generowania wodoru”**

wykonanej pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Beaty Zielińskiej, profesor ZUT i zrealizowanej  
w Katedrze Fizykochemii Nanomateriałów, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

#### Ocena wyboru tematyki badań

Tematyka recenzowanej pracy dotyczy zastosowania grafitowego azotku węgla do generowania wodoru. Celem pracy było wykorzystanie różnych metod jego modyfikacji oraz łączenia z innymi materiałami z zamiarem zwiększenia efektywności jego działania. Uwagę przyciągają w pierwszej kolejności dwa elementy - zastosowanie światła widzialnego jako czynnika wzbudzającego fotokatalizator oraz rezygnacja z kokatalizatorów metalicznych, zwłaszcza platyny, która jest powszechnie stosowana w tego typu procesach. W ten sposób wyłania się ambitny cel jaki postawiła przed sobą Doktorantka – wytworzenie taniego fotokatalizatora z możliwością jego aktywacji w zakresie światła widzialnego. Rola wodoru we współczesnym przemyśle jest bardzo duża - jest on bowiem wykorzystywany w wielu procesach rafineryjnych i petrochemicznych do produkcji cennych chemikaliów a także do produkcji energii. Obok dotychczasowych metod wytwarzania wodoru opartych na reformingu gazu ziemnego czy zgazowaniu węgla, coraz większą rolę odgrywają alternatywne metody jego otrzymywania, zwłaszcza te oparte na fotokatalitycznym rozkładzie wody. Z tego względu poszukiwanie nowych i wysoce aktywnych fotokatalizatorów do rozkładu wody jest niezwykle potrzebne a jednocześnie interesujące z naukowego punktu widzenia. W ten obszar doskonale wpisuje się praca doktorska Pani mgr inż. Darii Baranowskiej. Podjęty przez Doktorantkę temat pracy jest aktualny, oryginalny i o trudnym do przecenienia znaczeniu, mając na uwadze potencjalne długofalowe znaczenie wyników przedstawionych badań dla środowiska.



## Ocena merytoryczna dysertacji

Recenzowana praca stanowi zbiór tematycznie powiązanych publikacji w postaci cyklu czterech artykułów naukowych w czasopismach z listy JCR, takich jak: *Scientific Reports*, *International Journal of Hydrogen Energy* oraz *Materials Research Bulletin* (2 prace). Punktacja tych czasopism wynosi odpowiednio 140, 140 i 100 pkt, zaś współczynnik oddziaływania (*impact factor* - *IF*) wynosi odpowiednio: 5,0; 7,1; 5,3 oraz 5,4 zgodnie z rokiem wydania. Ponadto, piąta praca w formie manuskryptu, jest przygotowywana do wysłania do czasopisma. W sumie liczba punktów MNiSW wynosi 480 pkt, co w przeliczeniu na jedną pracę wynosi 120 pkt. Sumaryczny i średni współczynnik *IF* wynosi  $IF=22,9$  ( $IF_{sr}=5,73$ ). Wszystkie prace zostały opublikowane w czasopismach o utrzymującej się od wielu lat bardzo wysokiej punktacji ministerialnej i wysokim współczynniku wpływu. We wszystkich pracach, co jest bardzo istotne, Pani mgr inż. Daria Baranowska jest pierwszym autorem. Analiza oświadczeń współautorów wskazuje, że jej udział w wykonanych eksperymentach jest wiodący. Na uwagę zasługuje fakt, że te ostatnio opublikowane prace, zostały zauważone przez międzynarodowe środowisko naukowe, na co wskazują cytowania tych prac w ilości od 2 do 13 cytowań. Ponadto, Pani mgr inż. Daria Baranowska jest współautorką dziewięciu innych prac, niewchodzących w skład rozprawy doktorskiej oraz dwóch zgłoszeń patentowych. Otrzymała trzymiesięczny staż zagraniczny w ramach programu Erasmus+. Brała również udział w konferencjach naukowych oraz projektach badawczych, głównie jako wykonawca oraz stypendystka grantów rektora dla doktorantów szkoły doktorskiej w ZUT. Na uwagę zasługują recenzje innych prac naukowych wykonane przez Doktorantkę dla czasopism naukowych z listy JCR.

Załączonym publikacjom towarzyszy autoreferat, stanowiący naświetlenie problemu badawczego, który Doktorantka podjęła się rozwiązać, szczegółowe cele badawcze wraz z podsumowaniem każdej z prac i wysunięciem najważniejszych wniosków z nich płynących. Na uwagę zasługuje sumaryczne zestawienie katalizatorów, opartych na grafitowym azotku węgla, stosowanych do fotokatalitycznego generowania wodoru w postaci tabelarycznej (Tabela 2) i graficznej (Rys. 6). Stanowi ono zdecydowanie pozytywny element pracy, będący jednocześnie bardzo dobrym podsumowaniem przeglądu literatury, który Doktorantka wykonała bardzo dokładnie i rzetelnie.

W tej części pracy zabrakło natomiast wyraźnego wyeksponowania tezy lub hipotezy badawczej, która w klasycznych dysertacjach stanowi centrum dyskusji naukowej i którą, poprzez zaplanowane i wykonane eksperymenty, autor pracy stara się zweryfikować. Zauważyć jednak należy, że znajdują się one w publikacjach, będących podstawą rozprawy, a więc brak ten można potraktować jako niedopatrzenie edytorskie. Niemniej, autoreferat posłużył do przemyślanego wprowadzenia czytelnika w obszar poruszanej problematyki i finalnie bardzo dobrego umotywowania podjęcia prac badawczych.

Struktura pracy w pełni spełnia wymagania redakcyjne oraz merytoryczne stawiane dysertacjom realizowanym w formie cyklu powiązanych tematycznie publikacji. Cele pracy są bezpośrednio związane ze strategiami modyfikacji grafitowego azotku węgla, mają znaczenie poznawcze i aplikacyjne oraz są właściwie sformułowane. Podsumowując stwierdzam, że ta część pracy w mojej opinii jest bardzo dobrze opracowana.

Analizując omówienie prac w autoreferacie, to już opis pierwszej pracy dotyczący zastosowania cukrów do eksfoliacji grafitowego azotku węgla nie pozostawia wątpliwości, że Doktorantka stosuje



zaawansowane procedury badawcze, umożliwiające realizację postawionych celów.

Autorka przedstawiła wyniki eksperymentów, w których wykazała, że na skutek zastosowania glukozy, fruktozy i sacharozy do eksfoliacji grafitowego azotku węgla, to wykorzystanie fruktozy do eksfoliacji dało najwyższą ilość generowanego wodoru – 13-krotny wzrost w stosunku do objętościowego grafitowego azotku węgla. W kolejnej pracy Autorka przedstawia inny skuteczny sposób zwiększania ilości wygenerowanego wodoru poprzez zmianę wymiarowości struktury grafitowego azotku węgla z dwu- do jednowymiarowej. Wykazała, że ilość wygenerowanego wodoru wzrosła o 4 i 18 razy, odpowiednio w stosunku do eksfoliowanego i objętościowego grafitowego azotku węgla.

Podobny efekt wzrostu generowanego wodoru został uzyskany w trzeciej pracy, która prezentuje przemiany fizykochemiczne grafitowego azotku węgla wygrzewanego w atmosferze wodoru. Autorka przeprowadziła optymalizację procesu, w trakcie którego badała wpływ temperatury i czasu wygrzewania fotokatalizatora na jego aktywność względem generowania wodoru. Stwierdziła, że zdeponowanie warstwy węglowej na powierzchni grafitowego azotku węgla powoduje nawet 23-krotny wzrost generowanego wodoru w stosunku do referencyjnego, eksfoliowanego grafitowego azotku węgla.

Za najbardziej ciekawą uważam ostatnią pracę w cyklu, w której Autorka przedstawiła możliwość generowania wodoru przy zastosowaniu kompozytów grafitowego azotku węgla z mezoporowatymi sferami ditlenku tytanu. Badania te wykazały, że połączenie to jest niezwykle korzystne i prowadzi do dalszej poprawy wydajności badanych materiałów pod kątem generowanego wodoru. Zaobserwowany wzrost aktywności był aż 70-krotny.

W podobnych badaniach stanowiących podstawę kolejnej publikacji będącej w przygotowaniu, Autorka wykazała, że bardzo korzystnie na ilość wydzielanego wodoru wpływa połączenie grafitowego azotku węgla z fazą MXene. Połączenie to powodowało nawet ponad 1000-krotne zwiększenie wydajności wydzielonego wodoru. Rodzi się jednak pytanie, czy badania tego typu materiałów są na tyle zaawansowane, że Autorka może już wyjaśnić tak dużą różnicę w wydajności, w stosunku do innych eksperymentów? Zwłaszcza, że materiał referencyjny tj. objętościowy grafitowy azotek węgla, wykazywał również zwiększoną aktywność w stosunku do innych azotków objętościowych, wykorzystywanych jako materiał referencyjny w innych eksperymentach, co widać na rys. 14 w podsumowaniu. Tutaj nasuwa się również pytanie, czy zasadne byłoby przeprowadzenie badań w temperaturze poniżej 500°C, w celu zbadania jak aktywne jest połączenie grafitowego azotku węgla z „czystym” MXene-m i wyeliminowanie ewentualnego wpływu TiO<sub>2</sub> powstającego w materiale wygrzewanym w temp. 500°C i powyżej.

Lektura tych prac nie pozostawia wątpliwości, że procedury badawcze zostały wyjaśnione w jasny i precyzyjny sposób, począwszy od opisu pozyskiwania fotokatalizatora do badań, przez jego modyfikację i charakterystykę, aż po fazę samego eksperymentu generowania wodoru. Pracę wzbogaciłoby statystyczne opracowanie wybranych danych. Niemniej, jako element statystyki można potraktować skuteczność wydzielenia wodoru przez dany fotokatalizator w kolejnych cyklach jego pracy. Dobór metod badań obejmujących obserwacje mikroskopowe i spektroskopowe wraz z zastosowanym układem detekcji wodoru jest w pełni zasadny z punktu widzenia wyznaczonych celów pracy.

W części artykułów zawierających dyskusję wyników prac eksperymentalnych, Doktorantka szczegółowo omawia wyniki badań własnych na tle rezultatów innych autorów, wykazując się przy tym



odpowiednią dozą krytycyzmu, identyfikując jednocześnie możliwe przyczyny odnotowanych obserwacji. Podkreślić należy, że dyskusję przeprowadzono w oparciu o aktualną literaturę. Szczególną uwagę Doktorantka zwraca na potrzebę znalezienia rozwiązań optymalnych, które oparte są o różne metody modyfikacji fotokatalizatora, prowadzące do uzyskania jak największej aktywności fotokatalizacyjnej. Uważam to za prawidłowe podejście, mając na uwadze potencjalne aplikacje fotokatalizatora. We fragmentach dyskusji wskazano również mechanizmy stojące za zwiększeniem aktywności fotokatalizatora. Pewnym mankamentem jest brak wskazania potencjalnych obszarów dalszych badań oraz ograniczeń związanych z zastosowaniem grafitowego azotku węgla na szerszą skalę.

Autorka pracy w wielu miejscach podkreśla, że za podwyższoną aktywność odpowiadają takie czynniki jak: zwiększenie mobilności wygenerowanych nośników ładunku, efektywna separacja ładunków w materiale, zmniejszenie szybkości rekombinacji par elektron-dziura, zwiększona powierzchnia właściwa itp. Jednocześnie, Autorka wskazuje, że nie tylko eksfoliacja, ale również towarzyszące jej przemiany fizykochemiczne grafitowego azotku węgla (np. azotowe defekty powierzchniowe, wzbogacanie tlenem, zmiana wymiarowości, tworzenie nowych faz węglowych, itp.) wpływają na jego aktywność fotokatalizacyjną. Czy możliwe jest wskazanie, które z tych właściwości fizykochemicznych są elementem wiodącym w poprawie generowania wodoru?

Jeśli chodzi o szczegółowe kwestie wymagające przedyskutowania, to zastanawiam się, jak można wyjaśnić ujemne wartości na izotermie adsorpcji na wykresie 3 – pomiar BET – publikacja nr 1 z *Sci. Rep.* Uważam również, że określenie materiałów jako mezoporowate w pracach nr 1, 2, oraz w suplemencie pracy 3, jest zbyt daleko idące. Kształty izoterm wskazują raczej na materiał o niskiej porowatości, zaś wzrost adsorpcji zaadsorbowanego gazu przy wyższych wartościach ciśnienia względnego  $p/p_0$ , wskazuje raczej na adsorpcję azotu na zewnętrznej powierzchni materiału. Brak porowatości potwierdza również stosunkowo niska powierzchnia właściwa i mała objętość porów badanych materiałów.

Elementem wymagającym wyjaśnienia jest sposób wyznaczenia położenia pasm walencyjnych i przewodnictwa (VB i CB). Chodzi tu o jednostkę wyrażoną w [V] względem normalnej elektrody wodorowej (NHE), podczas gdy wartości potrzebne do ich wyznaczania otrzymane z technik XPS (VB) oraz UV-Vis ( $E_g$ ) wyrażone były w elektronowoltach [eV] ? Czy to jest tożsame, czy też było to jakoś przeliczane?

Czy była podjęta próba skorelowania pomiarów XRD i AFM w kontekście wyznaczenia ilości warstw azotku? W niektórych pracach literaturowych wykorzystuje się pik (002) z dyfraktogramów lub pomiary niskokątowe XRD do określenia odległości między płaszczyznami i w powiązaniu z wysokością warstwy azotku wyznaczoną z pomiarów AFM można oszacować ilość warstw w preparacie.

Czy był mierzony ilościowo ubytek stężenia substancji elektronodonorowej w eksperymencie fotokatalizacyjnego generowania wodoru? Autorka podaje, że „Dodawałam odpowiednią ilość substancji elektronodonorowej...” Tzn. ile?

Czy zasadne byłoby rozszerzenie bogatej palety technik badawczych np. o spektroskopię Ramana w celu potwierdzenia zmian strukturalnych (defektów, defragmentacji), zachodzących w materiale na skutek eksfoliacji?

W przypadku pomiarów AFM służących do określania rozmiarów mierzonych obiektów, ilość




podawanych przez Autorkę miejsc znaczących w nm jest zbyt duża w stosunku do czułości pomiaru.

Przedstawione uwagi w niczym nie umniejszają zdecydowanie pozytywnego odbioru pracy, zawierającej wiele cennych i nowatorskich rozwiązań. Za szczególnie cenne uważam pomiary mikroskopowe i spektroskopowe grafitowego azotku węgla po procesach generowania wodoru. Dzięki nim wiemy, czy następuje jego degradacja oraz czy może być użyty wielokrotnie. Badania przedstawiające ilości wydzielonego wodoru w kolejnych cyklach pracy fotokatalizatora są również bardzo cenne. Na podkreślenie zasługuje staranność edytorska i językowa rozprawy, zwłaszcza jej części opisowej. Recenzentowi udało się znaleźć jedynie nieliczne potknięcia edytorskie.

### Wnioski końcowe

Podsumowując, wysoko oceniam dokonania Doktorantki oraz jakość pracy doktorskiej Pani mgr inż. Darii Baranowskiej pod tytułem „*Eksfoliowany grafitowy azotek węgla i jego kompozyty do fotokatalitycznego generowania wodoru*” zrealizowanej pod opieką Pani Promotor dr hab. inż. Beaty Zielińskiej, prof. ZUT. W recenzowanej pracy Doktorantka dowiodła swyojej szerokiej wiedzy teoretycznej i praktycznej w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Dzięki umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w oparciu o właściwie dobrany zakres metod badawczych poprawnie sformułowała i finalnie rozwiązała oryginalny problem naukowy. Uzyskane wyniki badań zostały właściwie opracowane, zinterpretowane i opublikowane. Przedstawione w recenzji uwagi mają głównie charakter dyskusyjny, a nieliczne niedoskonałości są nieznaczące dla ogólnie bardzo wysokiej oceny osiągnięć naukowych Doktorantki.

W związku z powyższym stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ust. 1 i 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2022, poz. 574)* i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Darii Baranowskiej do publicznej obrony pracy doktorskiej. Jednocześnie, mając na uwadze szeroki zakres prac badawczych, który wymagał zastosowania nowych metod modyfikacji materiałów w obszarze inżynierii materiałowej, osiągnięcie założonych celów pracy, interdyscyplinarność rozprawy i jej istotne znaczenie aplikacyjne, a także opublikowanie rezultatów prac w wysoko punktowanych czasopismach, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.



Dr hab. Ireneusz Piwoński

