UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE

prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy
Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
✉ macyk@chemia.uj.edu.pl
☎ (+48)126862494
💻 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

Kraków, 30.9.2026

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Danieli Kujawy pt. „Synthesis and optical properties of carbon dots and their application in photodegradation of organic compounds and sensing”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Danieli Kujawy powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu pod kierunkiem dr. hab. Pawła Głuchowskiego, prof. INTiBS PAN. Rozprawa została przygotowana w formie tematycznie spójnego zbioru trzech prac naukowych opublikowanych i manuskryptu przygotowanego do publikacji. Jej tematyka koncentruje się wokół syntezy, modyfikacji powierzchniowej i właściwości optycznych kropek węglowych (*carbon dots*, CDs), a także możliwości wykorzystania tych materiałów w sensoryce molekularnej oraz fotokatalizie heterogenicznej.

Tematyka rozprawy jest aktualna i dobrze wpisuje się w jeden z ważnych nurtów współczesnej chemii materiałów funkcjonalnych i nanomateriałów. Kropki węglowe są interesującą klasą nanostruktur ze względu na możliwość modyfikowania ich właściwości optycznych poprzez zmianę składu chemicznego, struktury oraz właściwości powierzchni. Są to materiały wykazujące ciekawe właściwości spektroskopowe, w szczególności związane z ich fluorescencją, a w niektórych przypadkach także fosforescencją. Jednocześnie ich zastosowanie w fotokatalizie stwarza możliwość modyfikowania fizykochemicznych właściwości półprzewodników.

Głównym celem rozprawy było określenie zależności pomiędzy chemią powierzchni kropek węglowych a mechanizmami ich luminescencji, a następnie wykorzystanie tej wiedzy do projektowania funkcjonalnych układów hybrydowych przeznaczonych do zastosowań fotokatalitycznych. Cel ten został sformułowany w sposób logiczny i znalazł odzwierciedlenie w kolejnych etapach pracy. Doktorantka zajęła się kolejno wpływem środowiska syntezy i modyfikatorów chemicznych na właściwości optyczne CDs, ich zachowaniem w układach sensorowych, zastosowaniem CDs w hybrydowych fotokatalizatorach na bazie TiO_2 oraz wpływem sposobu organizacji granicy faz w układach CDs@ZnO na ich właściwości fotokatalityczne.

Rozprawa ma strukturę bazującą na czterech powiązanych tematycznie, ale niezależnych publikacjach. Po streszczeniach i przedstawieniu dorobku naukowego Autorki zamieszczono opis celów i zakresu badań, następnie obszerny rozdział dotyczący podstaw naukowych, opis metod eksperymentalnych, wyniki i ich dyskusję oraz podsumowanie. Część

prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy, Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
✉ macyk@chemia.uj.edu.pl, ☎ (+48)126862494, 💻 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

literaturowa obejmuje historię rozwoju nanomateriałów 0D na bazie węgla, metody ich syntezy, możliwości modyfikacji struktury i powierzchni, właściwości fizykochemiczne, zastosowania fotokatalityczne oraz zastosowania w sensoryce. Taki zakres wprowadzenia jest uzasadniony szerokim zakresem tematycznym rozprawy i pozwala czytelnikowi zrozumieć zarówno fotofizyczne podstawy działania kropek węglowych, jak i znaczenie ich modyfikacji w układach hybrydowych. We wprowadzeniu brakuje mi ilustracji i schematów, które lepiej wyjaśniałyby omawiane zagadnienia, na przykład przeniesienia ładunku w heterostrukturach. Główna część rozprawy to cztery krótkie, 2-4-stronicowe wprowadzenia do artykułów z opisem wkładu autorskiego w ich powstanie oraz pełne teksty artykułów wraz z materiałami uzupełniającymi (*supporting information*). Całość pracy wieńczy krótkie, dwustronicowe podsumowanie.

Rozprawa obejmuje cztery główne etapy badawcze. Pierwszy z nich, opublikowany w *Applied Surface Science*, dotyczy wpływu modyfikatorów kwasowych, zasadowych i aprotycznych na właściwości spektroskopowe kropek węglowych. Drugi, opisany w *Journal of Materials Chemistry C*, poświęcono wykorzystaniu CDs jako materiałów czułych na zmiany pH oraz obecność grup hydroksylowych w rozpuszczalnikach organicznych. Trzeci etap badań, opublikowany w *Dalton Transactions*, dotyczy hybrydowych materiałów CDs/TiO_2 (z rozróżnieniem kropek wykazujących zjawisko fluorescencji i fosforescencji) oraz ich zastosowania w fotodegradacji karbamazepiny. Wreszcie czwarty rozdział obejmuje inżynierię międzyfazową układów CDs@ZnO i analizę wpływu sposobu połączenia obu komponentów na procesy utleniania i redukcji zachodzące podczas fotokatalizy.

Pierwsza część badań stanowi dobre wprowadzenie do zasadniczego problemu rozprawy, czyli zależności pomiędzy chemią powierzchni CDs a ich właściwościami luminescencyjnymi. Doktorantka systematycznie analizowała wpływ różnych modyfikatorów stosowanych podczas syntezy hydrotermalnej. Szczególną uwagę poświęciła rozróżnieniu mechanizmów emisji związanych z powierzchniowymi stanami pułapkowymi oraz procesami przeniesienia ładunku. Na uwagę zasługuje szeroki zakres wykorzystanych metod spektroskopowych. Analiza widm absorpcji, wzbudzenia i emisji została uzupełniona o badania czasów życia luminescencji oraz analizę FTIR, pozwalającą powiązać obserwowane właściwości optyczne z obecnością określonych grup funkcyjnych na powierzchni kropek węglowych. W środowisku kwaśnym obserwowano stabilizację powierzchniowych stanów pułapkowych, podczas gdy zastosowanie warunków zasadowych i modyfikatorów zawierających azot prowadziło do zmian mechanizmu emisji związanych z przeniesieniem ładunku. W rezultacie uzyskano materiały o wydajności kwantowej luminescencji sięgającej 80%. Lektura tej części rozprawy budzi istotną wątpliwość. W przypadku nanomateriałów węglowych przypisanie określonego pasma emisji do konkretnego typu stanu powierzchniowego zazwyczaj wymaga potwierdzenia opartego na wielu przesłankach. Samo współwystępowanie zmiany składu powierzchni, położenia pasm oraz czasu życia luminescencji nie musi jeszcze dowodzić, że zmienił się dominujący mechanizm emisji. W mojej ocenie właśnie ten aspekt mógłby być w rozprawie dyskutowany bardziej krytycznie. Szczególnie interesujące byłoby rozważenie, czy proponowany model pozostaje jednoznaczny

prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy, Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
✉ macyk@chemia.uj.edu.pl, ☎ (+48)126862494, 💻 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

w sytuacji, gdy na powierzchni CDs jednocześnie obecnych jest wiele różnych grup funkcyjnych oraz kilka rodzajów stanów elektronowych.

Drugi nurt badań stanowi naturalne rozwinięcie pierwszego. Skoro właściwości optyczne nanocząstek zależą silnie od chemii ich powierzchni, uzasadnione jest wykorzystanie zmian zachodzących na powierzchni pod wpływem oddziaływania z analitem. Doktorantka wykazała wysoką czułość otrzymanych materiałów na zmiany pH w szerokim zakresie od 1 do 14 (dlaczego nie od 0 do 14?), a także na obecność grup hydroksylowych w rozpuszczalnikach organicznych. Interesująca jest interpretacja mechanizmu odpowiedzi sensorowej jako zjawiska zachodzącego na granicy faz, obejmującego protonację i deprotonację grup powierzchniowych, tworzenie i zrywanie wiązań wodorowych oraz lokalne zmiany organizacji powierzchni nanocząstek. Wartość tej części pracy polega na pokazaniu, że funkcjonalność CDs nie wynika wyłącznie z właściwości ich rdzenia węglowego, ale w istotnym stopniu z chemii powierzchni oraz jej interakcji z otoczeniem. Szeroki, liniowy zakres odpowiedzi na pH jest niewątpliwą zaletą materiału, ale sama liniowość sygnału nie rozstrzyga jeszcze o mechanizmie tej odpowiedzi. Niezrozumiałe jest stwierdzenie, że intensywność pasma absorpcji rośnie proporcjonalnie do liczby dostępnych grup hydroksylowych w rozpuszczalniku – czy chodzi o liczbę grup -OH na gram rozpuszczalnika, czy na cząsteczkę? Z czego miałaby wynikać taka zależność liniowa (czyli ilościowa)?

Trzeci artykuł dotyczy zastosowania kropek węglowych jako komponentów hybrydowych fotokatalizatorów. Doktorantka wykorzystała wysokoporowaty TiO_2 jako matrycę oraz kropki fluorescencyjne i fosforescencyjne. Istotnym elementem pracy jest porównanie dwóch materiałów TiO_2 różniących się strukturą porowatą. W przypadku bardziej rozwiniętej struktury porowatej możliwe było efektywne wprowadzenie kropek do porów, podczas gdy mniejsza powierzchnia właściwa i węższe pory drugiego materiału sprzyjały agregacji CDs na jego powierzchni. Za szczególnie interesujące uważam wykorzystanie fosforescencyjnych kropek węglowych. W przeciwieństwie do prostego rozszerzenia zakresu absorpcji światła, obecność stanów o dłuższym czasie życia może sprzyjać bardziej efektywnemu wykorzystaniu procesów transferu energii oraz ograniczeniu rekombinacji nośników ładunku. Zastosowanie takich materiałów pozwoliło nieco zwiększyć efektywność degradacji karbamazepiny w porównaniu z fotodegradacją na niemodyfikowanym dwutlenku tytanu.

W tym miejscu pojawia się jednak pytanie o relację pomiędzy obserwowaną aktywnością a proponowanym mechanizmem. Wzrost wydajności degradacji jest dobrze udokumentowany, natomiast wykazanie, że wynika on konkretnie z określonego kierunku transferu elektronów lub energii wymaga bardziej bezpośrednich dowodów. W badaniach tego typu wygaszanie fotoluminescencji, wydłużenie czasu życia czy zmiana aktywności fotokatalitycznej są ważnymi przesłankami, lecz nie zawsze pozwalają jednoznacznie ustalić kierunek transportu ładunku. Z dużą dozą ostrożności podchodziłbym do wyników testów z wykorzystaniem różnego rodzaju zmiataczy reaktywnych form tlenu, gdyż charakteryzują się one niską selektywnością. Na przykład, azydek jest zarówno wygaszaczem tlenu singletowego, jak i zmiataczem rodników hydroksylowych. Kwas askorbinowy wygasza anionorodniki

prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy, Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
✉ macyk@chemia.uj.edu.pl, ☎ (+48)126862494, 💻 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

ponadtlenkowe, ale jednocześnie jest wydajnie utleniany przez rodniki HO•. Przedstawiona analiza mechanizmów nie uwzględnia również potencjałów redoks postulowanych reaktywnych stanów, które niekoniecznie mogłyby umożliwiać generowanie poszczególnych reaktywnych form tlenu. Nieprawdziwe jest również stwierdzenie zamieszczone na stronie 83 mówiące, że poszerzony na światło widzialne zakres absorpcji materiałów potwierdza rozszerzenie aktywności (w domyśle – fotokatalitycznej) na ten zakres. Absorpcja światła jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym do zajścia reakcji fotokatalitycznej.

Czwarta część badań, przedstawiona w manuskrypcie przygotowanym do zgłoszenia (na dzień przygotowania recenzji publikacja ta nie znajduje się jeszcze w dostępnych bazach, z wyjątkiem danych zdeponowanych w repozytorium Zenodo), dotyczy wpływu sposobu wytwarzania granicy faz pomiędzy CDs a ZnO na właściwości strukturalne, optyczne i fotokatalityczne otrzymywanych materiałów hybrydowych. Analizie poddano pięć sposobów modyfikacji, w tym prostą i hydrotermalną impregnację, zastosowanie APTES oraz adsorpcję elektrostatyczną kontrolowaną przez pH. Wyniki wskazują, że sama obecność CDs nie jest wystarczającym warunkiem uzyskania korzystniejszych właściwości fotokatalitycznych. Znaczenie ma sposób związania obu komponentów, ich rozmieszczenie oraz lokalne właściwości interfejsu. Przetestowano fotogenerowanie różnych aktywnych form tlenu oraz degradację naproksenu w warunkach naświetlania światłem widzialnym i całym światłem lampy ksenonowej. Testy w świetle widzialnym wykazały, że w przeciwieństwie do niemodyfikowanego tlenku cynku materiały hybrydowe fotodegradują naproksen.

W tej części rozprawy szczególnie interesujące jest twierdzenie, że architektura heterozłącza może być wykorzystana do selektywnego promowania procesów utleniania lub redukcji. Jest to koncepcja atrakcyjna, ale wymagająca dużej ostrożności interpretacyjnej. W układach zawierających jednocześnie półprzewodnik, fazę węglową i organiczny łącznik molekularny liczba możliwych ścieżek przeniesienia ładunku jest duża. Zatem przypisanie obserwowanej aktywności konkretnemu mechanizmowi powinno być poparte nie tylko zmianami widmowymi, ale również odpowiednio dobranymi eksperymentami kontrolnymi. Przykładowo, hipoteza Doktorantki wskazuje na duże znaczenie stosunkowo niskoenergetycznych, długożyjących stanów wzbudzonych. Pozostaje to jednak w sprzeczności z możliwością generowania przez te stany wielu reaktywnych form tlenu. W mojej ocenie rzetelna analiza mechanizmów to najważniejszy obszar, który powinien zostać przedyskutowany podczas obrony.

Jednym z mocnych punktów rozprawy jest szeroki i dobrze dobrany warsztat eksperymentalny. Doktorantka wykorzystuje metody pozwalające charakteryzować materiały zarówno pod względem strukturalnym i morfologicznym, jak i spektroskopowym oraz fotokatalitycznym. Szczególne znaczenie mają pomiary absorpcji, wzbudzenia i emisji, czasy życia luminescencji, FTIR, XRD oraz metody pozwalające śledzić generowanie reaktywnych form tlenu. W badaniach fotokatalitycznych zastosowano również analizy chromatograficzne oraz oznaczenia TOC. W sytuacjach, w których dyskutowany jest określony model mechanistyczny, brakuje jednak zastosowania innych metod (na przykład elektrochemicznych), które weryfikowałyby stawiane hipotezy. W recenzowanej pracy nie jest

prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy, Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
✉ macyk@chemia.uj.edu.pl, ☎ (+48)126862494, 💻 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

to wada dyskwalifikująca, lecz raczej naturalny kierunek dalszego rozwoju badań. Na pozytywną ocenę zasługuje również dorobek naukowy Doktorantki związany z tematyką rozprawy.

Istotnym elementem oceny jest deklarowany udział Doktorantki w pracach. Obejmuje on m.in. konceptualizację, syntezę CDs, przygotowanie materiałów hybrydowych, pomiary spektroskopowe, analizę danych, opracowanie graficzne wyników, przygotowanie manuskryptów oraz formułowanie mechanizmów. W przypadku pracy dotyczącej CDs@ZnO zakres udziału obejmuje również planowanie metod impregnacji oraz analizę wpływu sposobu przygotowania granicy faz na właściwości materiału. Zakres ten wskazuje na znaczący i w dużej mierze samodzielny udział Doktorantki w realizacji badań stanowiących podstawę rozprawy. Warto również odnotować aktywność naukową Doktorantki poza bezpośrednim zakresem rozprawy, obejmującą udział w projektach badawczych, prezentacje konferencyjne oraz współpracę naukową. Dorobek ten jest spójny z profilem badawczym rozprawy i wskazuje na funkcjonowanie Doktorantki w środowisku badawczym zajmującym się materiałami funkcjonalnymi i nanostrukturami.

Lektura rozprawy skłania mnie do przedstawienia następujących komentarzy oraz pytań do dyskusji podczas obrony:

1. Jakie są, zdaniem Doktorantki, najbardziej bezpośrednie dowody eksperymentalne pozwalające rozróżnić emisję z powierzchniowych stanów pułapkowych od emisji z udziałem innych stanów w badanych CDs?
2. Czy szeroka odpowiedź na pH w zakresie 1-14 może zostać opisana za pomocą jednego modelu równowagi powierzchniowej, czy też konieczne jest przyjęcie kilku niezależnych procesów protonacji i deprotonacji? Czy rzeczywiście wpływ rozpuszczalnika należy wiązać z liczbą grup hydroksylowych, czy może z innymi parametrami, na przykład polarnością rozpuszczalnika?
3. Jaki eksperyment uznałaby Doktorantka za najbardziej rozstrzygający dla potwierdzenia proponowanego kierunku przeniesienia elektronów pomiędzy CDs i TiO_2?
4. Czy wzrost aktywności fotokatalitycznej jest przede wszystkim wynikiem zwiększenia absorpcji światła, poprawy separacji ładunków, czy też zmiany powierzchniowej chemii reakcji? Czy możliwe jest ilościowe rozdzielenie tych efektów?
5. Degradacja związków organicznych w procesach fotokatalitycznych jest zwykle reakcją zachodzącą według modelu Langmuira-Hinshelwooda, co w przybliżeniu odpowiada kinetyce przedstawionej na rysunkach w trzeciej części rozprawy oraz w czwartej na rysunku 13b. Jak zatem można wytłumaczyć aktywność CDs@ZnO w świetle widzialnym, przedstawioną na rysunku 13a, z którego widać, że szybkość reakcji rośnie, a nie maleje wraz ze zmniejszającym się stężeniem naproksenu?
6. Zaprezentowane w rozprawie diagramy energetyczne przedstawiono w odniesieniu do energii stanu podstawowego. Nie uwzględniają one potencjałów redoks krawędzi pasm ani stanów pułapkowych. Czy możliwe jest przedstawienie danych, np. z rysunku 10,

prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy, Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
✉ macyk@chemia.uj.edu.pl, ☎ (+48)126862494, 💻 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

w formie uwzględniającej rzeczywiste potencjały redoks i wyjaśniającej możliwość generowania poszczególnych reaktywnych form tlenu?

7. W rozprawie pojawia się pewna liczba błędów i nieścisłości, spośród których wymienię kilka:
   a) Reakcje opisane równaniami na s. 32 zachodzą jednocześnie tylko na bardzo nielicznej grupie fotokatalizatorów tlenkowych.
   b) Zamiast „*absorption intensity*" należy stosować dobrze zdefiniowaną absorbancję.
   c) Widma na rysunku S6 na s. 82 z „pióropuszami" powinny zostać zarejestrowane w sposób pozwalający uniknąć tych artefaktów.
   d) Tlenek tytanu posiada przerwę prostą; przekształcenie Tauca powinno uwzględniać ten fakt.
   e) Widma na rysunkach S3 i S4 (s. 105) z pewnością nie przedstawiają „*reflectance intensity*".
   f) Diagram na rysunku 9b (s. 96) sugeruje, że przewodnik ma dużą przerwę wzbronioną, a w przypadku izolatora maleje ona do zera. W rzeczywistości jest dokładnie odwrotnie.
   g) Niezrozumiałe lub błędne są zdania i sformułowania: "…*where the potential difference between the conduction and valence bands drives directional electron transfer from the valence band of the CDs to the conduction band of the acceptors*" (s. 29); "*semiconductor photoinduction*" (półprzewodnikowa fotoindukcja, s. 31); "*Electrons accumulate in the more reducing component, whereas holes migrate to the more oxidizing one*" (s. 35); "*Alcohols compete more strongly than water for hydrogen bonding with the -COOH/-OH groups*" (s. 39).

Powyższe pytania mają w większości charakter dyskusyjny. Uważam je za istotne przede wszystkim dlatego, że dotyczą granicy pomiędzy obserwacją eksperymentalną a jej interpretacją mechanistyczną. W przypadku tak złożonych materiałów jak kropki węglowe oraz ich heterostruktury właśnie ostrożne rozdzielenie tych dwóch poziomów opisu ma szczególne znaczenie.

Podsumowując, przedstawiona rozprawa doktorska stanowi spójne i wartościowe opracowanie poświęcone kropkom węglowym, ich właściwościom optycznym oraz zastosowaniom w sensoryce i fotokatalizie. Jej istotną zaletą jest połączenie badań podstawowych nad chemią powierzchni i mechanizmami luminescencji z badaniami materiałów hybrydowych, w których CDs pełnią funkcje wykraczające poza proste rozszerzenie zakresu absorpcji światła. Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki uważam systematyczne wykazanie wpływu warunków syntezy i modyfikacji powierzchni na właściwości optyczne CDs, opracowanie materiałów o szerokiej odpowiedzi sensorowej na pH i grupy hydroksylowe, wykazanie możliwości wykorzystania fosforescencyjnych CDs do modyfikacji aktywności TiO_2 oraz pokazanie znaczenia struktury granicy faz w układach CDs@ZnO. Jednocześnie za szczególnie wartościowe uważam przesunięcie akcentu z prostego pytania o efekt dodania nanomateriału węglowego do półprzewodnika w kierunku

prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy, Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
✉ macyk@chemia.uj.edu.pl, ☎ (+48)126862494, 💻 www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

projektowania właściwości całego interfejsu. Taki sposób myślenia może być istotny dla dalszego rozwoju hybrydowych materiałów fotokatalitycznych. Niżej oceniam stopień jednoznaczności niektórych interpretacji mechanistycznych. W kilku miejscach korzystne byłoby dodatkowe zweryfikowanie hipotez lub bardziej ostrożna interpretacja obserwacji eksperymentalnych.

Uważam, że wyniki zawarte w rozprawie Pani mgr inż. Danieli Kujawy stanowią oryginalny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej chemii powierzchni kropek węglowych, ich właściwości luminescencyjnych oraz zastosowania w układach sensorowych i fotokatalitycznych.

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Danieli Kujawy pt. „*Synthesis and optical properties of carbon dots and their application in photodegradation of organic compounds and sensing*" spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr inż. Danieli Kujawy do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.