

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ

dr hab. inż. Anita Trenczek-Zajac, prof. AGH

Kraków, dn. 21.12.2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Anny Jakimińskiej

pt. „Processes of energy and electron transfer in photocatalytic systems containing metallic nanostructures”

Podstawą przyjaznych środowisku naturalnemu procesów redoks aktywowanych światłem jest fotokataliza heterogeniczna związana m.in. z zapobieganiem i eliminacją niekorzystnego wpływu działalności człowieka. Zastosowanie odpowiednio dobranych fotoaktywnych półprzewodników pozwala na konwersję energii słonecznej na energię chemiczną wodoru co przeciwdziała generowaniu zanieczyszczeń w procesie przetwarzania paliw kopalnych na energię. Innym przykładem może być fotokatalityczna degradacja zanieczyszczeń wody związkami organicznymi prowadząca do ich usunięcia. Konsekwencją absorpcji kwantu promieniowania o odpowiedniej energii, operując pewnym uproszczeniem, jest wzbudzenie par nośników ładunku, transport nośników ładunku do powierzchni półprzewodnika i, w konsekwencji, reakcje redoks z cząstkami zaadsorbowanymi na powierzchni półprzewodnika. Jednak istotą mechanizmu fotokatalitycznego jest ciąg reakcji prowadzących do oczekiwanych efektów. Szczególną rolę odgrywa tu transfer nośników ładunku oraz rodniki powstające i biorące udział w reakcjach redoks. W tym kontekście praca doktorska pani mgr Anny Jakimińskiej zatytułowana *Processes of energy and electron transfer in photocatalytic systems containing metallic nanostructures*, a dotycząca zagadnień związanych z przekazaniem energii i przeniesieniem nośników ładunku w układach półprzewodnik-nanostruktury metaliczne, doskonale wpisuje się w aktualne kierunki badawcze tej tematyki.

Rozprawa doktorska pani mgr Anny Jakimińskiej została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Promotorem pracy jest pan prof. dr hab. Wojciech Macyk. Praca została napisana w języku angielskim i bazuje na pięciu artykułach naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach w latach 2022-2023 oraz wynikach badań opisanych w sposób tradycyjny.



Rozprawa podzielona została na sześć rozdziałów. Pracę rozpoczyna streszczenie w języku angielskim i polskim, po którym zamieszczona została lista publikacji stanowiących część podstawy ubiegania się o stopień doktora, prac będących w recenzji lub w przygotowaniu (stan na dzień drukowania rzeczonyj rozprawy) oraz prac niezwiązanych z rozprawą, jak również lista konferencji, w których pani magister brała udział prezentując wyniki prac badawczych w formie prezentacji ustnej lub plakatu naukowego. Następnie zamieszczona jest lista skrótów nazw użytych w pracy. We wprowadzeniu w rozdziale pierwszym opisane zostały podstawy procesów fotokatalitycznych, struktury wybranych barwników ksantenowych oraz właściwości wybranych półprzewodników i nanostruktur metalicznych. W rozdziale drugim przedstawiony został cel rozprawy. Kolejny, trzeci rozdział stanowi pewnego rodzaju uzasadnienia podjęcia się przez Autorkę tematyki rozprawy oraz szczegółowe wprowadzenie do niej. Najważniejszą częścią rozprawy jest rozdział czwarty, w którym przedstawione zostały wyniki badań przeprowadzonych przez panią mgr Jakimińską. Składają się na niego dwa podrozdziały – podrozdział 4.1 dotyczący zdalnego wzbudzania układów fotokatalitycznych oraz podrozdział 4.2 poświęcony wpływowi nanostruktur metalicznych na aktywność fotokatalizatorów. W rozdziale piątym przedstawiono wnioski, w szóstym zebrana jest bibliografia, na którą składają się 141 prace. Dodatkiem A nazwane zostały trzy artykuły wraz z informacjami uzupełniającymi (tzw. *Supporting Information* lub *Supplementary data*) stanowiące w istocie podrozdziały 4.1.2, 4.2.3 i 4.2.4. Dodatek B to oświadczenia autorów i autorek załączonych prac.

Pracę można określić mianem hybrydowej ze względu na jej strukturę. Trzon pracy stanowią wyniki badań przedstawione w sposób tradycyjny oraz trzy artykuły naukowe:

Artykuł 1 – A. Jakimińska, M. Pawlicki, W. Macyk, *Photocatalytic transformation of Rhodamine B to Rhodamine-110: the mechanism revisited*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 433 (2022) 114176

Artykuł 2 – A. Jakimińska, K. Spilarewicz, W. Macyk, *Phototransformations of TiO₂/Ag₂O composites and their influence on photocatalytic water splitting accompanied by methanol photoreforming*. Nanoscale Adv. 5 (2023) 1926-1935

Artykuł 3 – A. Jakimińska, W. Macyk, *Photochemical transformations of AgCl in the context of its eventual photocatalytic applications*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 445 (2023) 115048

Zauważyć jednak należy, że dwa podrozdziały – 4.2.1 i 4.2.2 – w czasie pomiędzy wydrukowaniem rozprawy a przygotowaniem niniejszej recenzji, zostały opublikowane jako części dwóch artykułów:

A. Jakimińska, K. Spilarewicz, W. Macyk, *The new insights into plasmonic and non-plasmonic nanostructures influence on photocatalytic activity increment of titanium dioxide*. Nanoscale Adv. 22 (2023) 6038-6044 – data publikacji 4.10.2023

A. Jakimińska, W. Macyk, *How much is the plasmonic effect worth in photocatalysis? Mechanisms of photocatalytic activity enhancement in composites with metallic nanostructures*. J. Mater. Chem. A 41 (2023) 22267-22274 – data publikacji 21.09.2023

We wszystkich tych pracach mgr Jakimińska jest pierwszą autorką co świadczy o jej istotnym wkładzie w powstanie tych artykułów naukowych. Analiza danych bibliometrycznych powyższych prac wskazuje, że opublikowane zostały w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym znajdujących się w bazie JCR o współczynniku wpływu IF z przedziału 4,3 – 11,9 i sumarycznym IF = 25,9. Wraz z trzema pozostałymi pracami, których pani magister jest współautorką (czasopisma Materials, Mater. Sci. Semicond. Process., J. CO₂ Util.), potwierdzają wysoki poziom prowadzonych przez nią badań. Ponadto Doktorantka brała

Trzeci. Refer

udział w licznych konferencjach naukowych krajowych (3) i międzynarodowych (12), na których sześciokrotnie wygłaszała referaty. Z informacji zawartych w pracy wnioskować również można, o udziale mgr Jakimińskiej w realizacji dwóch projektów badawczych finansowanych ze środków Narodowego Centrum Nauki oraz o pobycie naukowym na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu, w grupie prof. dr. hab. Sebastiana Maćkowskiego.

Trzy artykuły stanowiące część rozprawy doktorskiej to prace dwu- lub trójautorskie, zatem w myśl obowiązującej Ustawy o Szkolnictwie Wyższym i Nauce należy traktować tę część rozprawy jako wyodrębnioną część pracy zbiorowej i dokonać oceny indywidualnego wkładu Autorki w jej przygotowanie. Jak już wspomniałam, w Dodatku B zebrane zostały zgodne oświadczenia współautorów i współautorek, które nie budzą zastrzeżeń. Na ich podstawie można stwierdzić, że udział mgr Jakimińskiej w pracach badawczych polegał przede wszystkim na przygotowaniu większości układów fotokatalitycznych, wykonaniu pomiarów fluorescencyjnych, spektrofotometrycznych, fotokatalitycznych oraz map IPCE (ang. Incident-Photon-to-Current Efficiency), udziale w analizie, interpretacji i dyskusji na temat wyników badań oraz w przygotowaniu manuskryptów.

Celem badań przeprowadzonych przez mgr Jakimińską było (i) zidentyfikowanie czynników wpływających na aktywność wybranych układów fotokatalitycznych, (ii) określenie wydajności transferu energii i nośników ładunku w układach zawierających struktury plazmoneczne, (iii) zbadanie możliwości prowadzenia zdalnego wzbudzenia w układach fotokatalitycznych.

Przechodząc do części merytorycznej, mgr Jakimińska rozpoczęła badania od określenia możliwości zastosowania barwników ksantenowych jako czujniki służące monitorowaniu rodników hydroksylowych w procesach fotokatalitycznych. Istotnym było z jednej strony wykazanie przydatności kwasu 2-[6-(4V-amino)-fenoksy-3H-ksanten-3-on-9-yl]benzoesowego (APF) przy niższych stężeniach niż kwas tereftalowy, z drugiej zaś, braku przydatności APF w pomiarach wysokich stężeń tych rodników. Autorka wykazała także niekorzystne z punktu widzenia analizy ilościowej reaktywnych form tlenu ROS (ang. Reactive Oxygen Species) uczulanie TiO_2 przez fluoresceinę. Kolejnym etapem, opisanym w Artykule 1, była weryfikacja mechanizmu transformacji rodamin B (RhB) do rodamin-110 (Rh-110). Autorka zastosowała TiO_2 otrzymane metodą solwotermalną i przeprowadziła analizę wykorzystując w tym celu liczne metody i techniki pomiarowe. Interesującym wnioskiem płynącym z tej części badań jest wykazanie wpływu długości światła użytego w procesie fotokatalitycznym na mechanizm transformacji RhB. Kolejne rozważania dotyczą badań nad zdalnym wzbudzeniem układów fotokatalitycznych APF/ TiO_2 /Ag. W badaniach tych wykorzystano polarytomy plazmonów powierzchniowych srebra przygotowanego w formie nanorurek oraz struktur typu core-shell, w których rdzeń stanowiły nanorurki Ag a powłokę TiO_2 . Analiza map fluorescencyjnych wykazała, że próby te zakończyły się sukcesem. Chcę tu zauważyć, że uważam za wielce ciekawą koncepcję rozdzielania miejsca oświetlenia od miejsca zachodzenia reakcji chemicznej. Struktury plazmoneczne były również obiektem badań nad ich wpływem na aktywność fotokatalityczną TiO_2 . Jedną z obserwacji dotyczących katalitycznych procesów aktywowanych światłem był brak poprawy fotoaktywności w kierunku hydroksylacji kwasu tereftalowego przy oświetlaniu światłem z zakresu widzialnego TiO_2 modyfikowanego srebrem, złotem i palladem w stosunku do TiO_2 niemodyfikowanego. Stwierdzony został również brak różnic pomiędzy wpływem plazmonecznych i nieplazmonecznych nanostruktur metalicznych na aktywność fotoelektrochemiczną anatazu. Autorka postulowała także zmianę potencjału redoks TiO_2 i poprawę separacji nośników ładunku na skutek obecności nanostruktur metalicznych na jego powierzchni oraz wpływ rozmiaru nanostruktur na dostępność stanów w pobliżu krawędzi pasma przewodnictwa TiO_2 . Dalsze badania, przedstawione w Artykule 2, dotyczyły transformacji

Twech-Zgace

zachodzącej w układzie $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ a polegającej na indukowanej światłem redukcji Ag_2O do metalicznego srebra, które, co istotne, osadza się na powierzchni TiO_2 w postaci nanocząstek. Prowadzone pomiary stężeń CO , CO_2 i H_2 w trakcie procesów fotokatalitycznych rozkładu wody i reformingu metanolu pozwoliły pani Jakimińskiej na zidentyfikowanie dominującego procesu oraz na postulowanie wspomaganego redukcją Ag_2O do Ag rozkładu metanolu. Część eksperymentalną zamyka Artykuł 3, w którym przedstawione zostały wyniki badań i wnioski dotyczące transformacji układu Ag/AgCl w szczególności zaś przyczyn aktywności wspomnianego układu. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że aktywność AgCl w procesach aktywowanych światłem powodowana jest transformacją AgCl w metaliczne Ag a nie, jak podają doniesienia literaturowe, właściwą aktywnością fotokatalityczną. Wnioski płynące z badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej zostały zebrane w rozdziale 5.

Po analizie zawartości merytorycznej publikacji stanowiących istotną część rozprawy doktorskiej stwierdzam, że stanowią one zbiór powiązany tematycznie zarówno ze sobą jak i z rozdziałami napisanymi w tradycyjnej formie. Tematem przewodnim i równocześnie częścią wspólną prac i rozdziałów są nanostruktury metaliczne i ich aktywność bądź przemiany w procesach aktywowanych światłem. W rozprawie doktorskiej zebrany został obszerny materiał badawczy, a poziom przeprowadzonych przez panią mgr Annę Jakimińską badań oceniam bardzo wysoko.

Analiza przedstawionych i omówionych przez panią mgr Annę Jakimińską wyników sprawia, że nasuwają się pewne pytania i komentarze. Poniżej zamieszczam te, na które proszę o udzielenie odpowiedzi.

1. W rozprawie zastosowano różne metody badawcze mające na celu określenie mechanizmu reakcji fotokatalitycznych. Jakże inne metody mogłyby zostać zastosowane?
2. W mojej opinii rysunek 16 nie został opisany a dane na nim zawarte przeanalizowane. Z kolei w przypadku rysunku 17 nie jest dla mnie jasne czego dotyczy – czy przedstawione krzywe zarejestrowano dla TiO_2 z APF czy bez?
3. Na stronie 37 opisana jest procedura przeprowadzania fluoresceiny w trzy różne formy protolityczne. Jakże odczynniki zostały użyte w celu zmiany pH roztworów fluoresceiny?
4. Badania nad możliwością rozdzielenia miejsca wzbudzenia/oświetlenia i miejsca zachodzenia reakcji fotokatalitycznej są wyjątkowo interesujące a równocześnie wydają się stanowić duże wyzwanie od strony technicznej. Dlatego chciałam zapytać jaka była długość nanodrutów srebra, a jaka średnica plamki światła na oświetlanej powierzchni. I drugie pytanie z tym związane, gdzie widziałaby Pani możliwość zastosowania zdalnej fotokatalizy?
5. Na stronach 43 i 44 opisane są zmiany obserwowane przez Autorkę na wykresach 28 i 29 ilustrujących intensywność fluorescencji w funkcji czasu. Autorka napisała „Results reveal a strong increase in the intensity of fluorescence around the nanostructures during the first 30 s of irradiation. Later the intensity decreases, which can be ascribed to the degradation of the formed fluorescein (Fig. 28).” podczas gdy z wykresu 28 wynika, że intensywność fluorescencji rośnie wraz z upływającym czasem. W odniesieniu do wykresu 29 jest napisane “In this case, the increase in the intensity lasts longer.”, jednak z wykresu wynika, że po 15 s intensywność fluorescencji zaczyna spadać.
6. Nie odnalazłam opisu czy analizy danych uzyskanych dla kanału 580/20, dla którego wyniki przedstawione są na rysunku 33.
7. Czy próbki opisane w podrozdziale 4.2.1 analizowane były pod kątem obecności Ag_2O ? Literatura tematu podaje, że jest to częste w przypadku osadzania srebra z wykorzystaniem światła.

Tweede - Zden

8. Metoda mapowania IPCE w funkcji długości fali i różnicy potencjałów nie jest metodą zbyt często spotykana w literaturze a również w rozprawie, w mojej opinii, nie jest tej metodzie poświęcone zbyt wiele miejsca. Chciałam zatem prosić o przedstawienie sposobu prowadzenia takich pomiarów. W jakiej postaci otrzymywane są, tak zwane, surowe dane, które poddawane są następnie, jak podejrzewam, przekształceniu?
9. W rozdziale 4.2.1 i Artykule 1 napisano, że w pomiarach spektroelektrochemicznych użytym elektrolitem był chloran(VII) litu. Czym był podyktowany ten wybór?
10. W jaki sposób przygotowywane były elektrody do pomiarów fotoelektrochemicznych? Czy zastosowana metoda dawała powtarzalne wyniki? Czy badana była trwałość elektrod w warunkach pomiarowych?
11. Co jest powodem dużej jak na TiO_2 wartości energii wzbronionej wynoszącej 3,5 eV w Artykule 1? Czy może mieć to związek z kwantowym efektem rozmiarowym? Czy został policzony rozmiar krystalitów TiO_2 ?
12. Redukcja tlenku srebra do metalicznych nanocząstek srebra wiąże się ze zdecydowaną zmianą morfologii materiałów. Widać to wyraźnie na obrazach SEM przedstawionych w Artykule 2 na rysunku 4. Fakt ten jest jednak pominięty przy analizie aktywności tych materiałów. Stąd moje pytania. Jaki wpływ na obserwowane zależności może mieć zmiana rozwinięcia powierzchni próbek, zmiana ilości dostępnych miejsc dla adsorpcji cząstek ulegających reakcjom redoks, zmiana ilości dostępnych miejsc aktywnych fotokatalitycznie?
13. W Artykule 2 napisano, że formowanie się nanocząstek srebra na powierzchni TiO_2 w procesie redukcji Ag_2O może być wspierane czy też ułatwane przez TiO_2 – „...the growth of metallic clusters during irradiation and formation of Ag nanoparticles. This process can be facilitated by P25.” Nie jest to dla mnie jasne.

Praca napisana została ścisłym, naukowym językiem, a tekst opracowany został starannie zarówno pod względem edytorskim, jak i merytorycznym. Doszukać się jednak można pewnych niedociągnięć spośród których wymienię te najbardziej dokuczliwe z perspektywy recenzentki:

- Dobór kolorów linii na wykresach lub słaba jakość druku kolorowego utrudniają, a w niektórych przypadkach całkowicie uniemożliwiają śledzenie toku rozumowania Autorki oraz interpretację przedstawionych na nich danych. Dotyczy to między innymi rysunków 20, 24, 43 i 45, w Artykule 1 rysunków 4, 5 i S2, w Artykule 2 rysunków S1 i S2, a w Artykule 3 rysunków 7 i S5.
- Niewielki rozmiar wykresów, zdjęć i czcionek przedstawionych na rysunku 20 znacznie utrudnia ich analizę.
- W odczuciu recenzentki brakuje rozdziału, w którym zawarty zostałby opis zastosowanych zaawansowanych czy też niestandardowych metod i procedur badawczych. Przykładem mogą być pomiary IPCE w funkcji długości fali i różnicy potencjałów czy pomiary spektroelektrochemiczne.

Pragnę jednak zaznaczyć, że nie wpływa to w żaden sposób na moją bardzo wysoką ocenę całości pracy. Doktorantka opanowała niełatwy warsztat badawczy a sposób prowadzenia analizy i wnioskowania świadczą w moim przekonaniu o dojrzałości naukowej Autorki.

Twardzi-Żele

Wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione walory recenzowanej pracy, mogę stwierdzić, że rozprawa doktorska pani mgr Anny Jakimińskiej spełnia wszystkie warunki postawione w artykułach 186 i 187 Ustawy o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. 2021, Poz. 478 z dnia 20 lipca 2018 roku wraz z późniejszymi zmianami) i zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom prowadzonych badań, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pani mgr Anny Jakimińskiej.

A. Trenczek-Zajac