Kraków, 21 sierpnia 2026

dr hab. inż. Jolanta Pulit-Prociak, prof. PK
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków

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

przygotowanej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

Praca doktorska Pani mgr inż. Danieli Kujawy została zrealizowana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu pod opieką naukową dr. hab. Pawła Głuchowskiego, prof. INTiBS PAN.

Kropki węglowe (carbon dots, CDs) należą obecnie do najbardziej intensywnie rozwijających się grup nanomateriałów węglowych. Wynika to z ich unikalnych właściwości optycznych, łatwości syntezy, wysokiej stabilności chemicznej oraz stosunkowo niskiej toksyczności. Dzięki możliwości kontrolowania ich składu chemicznego oraz funkcjonalizacji powierzchni materiały te znajdują coraz szersze zastosowanie w takich obszarach, jak optoelektronika, bioobrazowanie, sensoryka, kataliza czy ochrona środowiska. Jednym z najważniejszych współczesnych wyzwań środowiskowych jest narastające zanieczyszczenie wód trudno usuwalnymi mikrozanieczyszczeniami organicznymi, takimi jak farmaceutyki, pestycydy czy produkty przemysłowe, które nie są skutecznie usuwane w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków. W związku z tym rozwój nowoczesnych technologii środowiskowych wiąże się z koniecznością projektowania materiałów o wysokiej aktywności fotokatalitycznej, zdolnych do efektywnego wykorzystania energii promieniowania w procesach degradacji trwałych zanieczyszczeń organicznych. Osiągnięcie tego celu zależy nie tylko od opracowania nowych materiałów, ale przede wszystkim od zrozumienia zależności pomiędzy sposobem otrzymywania materiałów, ich strukturą, właściwościami optycznymi oraz mechanizmami odpowiedzialnymi za generowanie reaktywnych form tlenu.

Powyższe przesłanki w pełni uzasadniają wybór tematyki podjętej w rozprawie doktorskiej. Charakter przeprowadzonych badań jednoznacznie odpowiada dyscyplinie nauki chemiczne. Jednocześnie problematyka rozprawy wpisuje się w aktualne kierunki badań z zakresu nanotechnologii i inżynierii materiałowej, łącząc badania podstawowe dotyczące mechanizmów luminescencji kropek węglowych z oceną ich potencjalnych zastosowań praktycznych.

Cele rozprawy zostały sformułowane jasno, a ich zakres jest dobrze dostosowany do podjętej problematyki badawczej oraz umożliwia kompleksową ocenę właściwości i potencjalnych zastosowań badanych

materiałów. Głównym celem rozprawy było wyjaśnienie zależności pomiędzy charakterem chemicznym powierzchni kropek węglowych a ich właściwościami fotofizycznymi oraz określenie mechanizmów oddziaływań zachodzących na granicy faz w układach sensorowych i hybrydowych. Cel ten realizowano poprzez zbadanie wpływu warunków syntezy i modyfikacji powierzchni na mechanizmy luminescencji oraz właściwości spektroskopowe kropek węglowych, analizę mechanizmów odpowiedzi sensorowej na zmiany pH i obecność grup hydroksylowych, opracowanie hybrydowych układów CDs/TiO_2 i CDs/ZnO oraz ocenę wpływu sposobu tworzenia granicy faz na transport ładunku i energii, aktywność fotokatalityczną oraz skuteczność degradacji trwałych zanieczyszczeń organicznych. Realizacja tych celów wymagała przeprowadzenia kompleksowej charakterystyki materiałów z wykorzystaniem wielu metod fizykochemicznych i spektroskopowych oraz powiązania uzyskanych wyników z ich właściwościami funkcjonalnymi. Sformułowane cele rozprawy są zgodne z aktualnymi wyzwaniami naukowymi dotyczącymi projektowania nowoczesnych materiałów funkcjonalnych przeznaczonych do zastosowań środowiskowych i fotokatalitycznych. Zakres wykonanych badań oceniam jako bardzo dobrze uzasadniony przede wszystkim z poznawczego, ale równie i aplikacyjnego punktu widzenia. Podjęte zagadnienia mają istotne znaczenie dla lepszego zrozumienia zależności pomiędzy budową chemiczną i strukturą powierzchniową kropek węglowych a ich właściwościami optycznymi i aktywnością fotokatalityczną, a uzyskane wyniki mogą stanowić cenne wskazówki przy projektowaniu nowych materiałów o pożądanych właściwościach użytkowych.

Podstawę rozprawy doktorskiej stanowi cykl czterech powiązanych tematycznie opracowań naukowych, w tym trzech artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach międzynarodowych oraz jednego manuskryptu przygotowanego do złożenia do publikacji. Całość została uzupełniona syntetycznym opracowaniem przedstawiającym aktualny stan wiedzy, cele i zakres badań, zastosowaną metodykę badawczą oraz podsumowanie najważniejszych wyników i ich znaczenia naukowego. Taka forma rozprawy zapewnia jej spójność merytoryczną i umożliwia czytelnikowi prześledzenie logicznego toku prowadzonych badań.

Praca doktorska liczy 178 stron. Rozprawę uzupełniają streszczenia (w językach polskim i angielskim), wykaz skrótów, spis literatury oraz bogaty materiał ilustracyjny obejmujący 10 rysunków i 8 tabel, które ułatwiają interpretację prezentowanych wyników. Bibliografia rozprawy została dobrana bardzo starannie i świadczy o dobrym rozeznaniu Doktorantki w aktualnym stanie wiedzy dotyczącym kropek węglowych. Obejmuje ona 156 pozycji literaturowych i zawiera zarówno klasyczne publikacje stanowiące fundament rozwoju tej dziedziny, jak i liczne prace opublikowane w latach 2025-2026, co wskazuje, że została ona zaktualizowana do momentu zakończenia przygotowywania rozprawy. Dobór literatury należy uznać za właściwy i adekwatny do zakresu prowadzonych badań. Nie budzi również zastrzeżeń liczba cytowań własnych publikacji Doktorantki, co jest naturalną konsekwencją przygotowania rozprawy w formie cyklu publikacji naukowych. Cytowania te stanowią jedynie część obszernej bibliografii i nie zaburzają jej obiektywnego charakteru.

Część literaturowa stanowi obszerne, starannie opracowane i dobrze uporządkowane wprowadzenie do tematyki rozprawy. Obejmuje ona zagadnienia związane z klasyfikacją oraz metodami syntezy zero-wymiarowych nanomateriałów węglowych, możliwościami ich modyfikacji strukturalnej i powierzchniowej, a także charakterystyką ich właściwości fizykochemicznych i optycznych. Szczególną uwagę Doktorantka poświęca mechanizmom odpowiedzialnym za emisję promieniowania oraz wpływowi chemii powierzchni, obecności grup funkcyjnych i sposobu modyfikacji powierzchni na właściwości fotoluminescencyjne kropek węglowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że przegląd literatury nie ogranicza się jedynie do przedstawienia aktualnego stanu

wiedzy, lecz pozwala zidentyfikować najważniejsze problemy naukowe wymagające dalszych badań. Doktorantka wskazuje, że pomimo intensywnego rozwoju badań nad kropkami węglowymi nadal nie opracowano jednoznacznego modelu wyjaśniającego zależności pomiędzy chemią powierzchni, strukturą oraz właściwościami fotofizycznymi tych nanomateriałów. W dalszej części przeglądu literatury Doktorantka omawia zastosowania kropek węglowych w układach fotokatalitycznych. Omawia aktualny stan wiedzy dotyczący materiałów hybrydowych opartych na kropkach węglowych i półprzewodnikach, zwracając uwagę na zagadnienia związane z transferem ładunku, rekombinacją nośników oraz generowaniem reaktywnych form tlenu. Przegląd ten stanowi merytoryczne uzasadnienie dla podjęcia badań nad materiałami hybrydowymi opartymi na kropkach węglowych i półprzewodnikach, których celem jest wyjaśnienie mechanizmów oddziaływań na granicy faz oraz ich wpływu na właściwości fotokatalityczne. Następnie Doktorantka przedstawia mechanizmy wykorzystywane w sensorach fluorescencyjnych, takie jak transfer energii i elektronów oraz opisuje wpływ środowiska chemicznego na właściwości emisyjne kropek węglowych. Omawia znaczenie oddziaływań zachodzących pomiędzy powierzchnią kropek węglowych a analitem, wyjaśniając, w jaki sposób prowadzą one do zmian odpowiedzi fotoluminescencyjnej wykorzystywanej w analizie chemicznej. Omówienie tych zagadnień w części literaturowej jest zasadne, gdyż stanowi ono dobre wprowadzenie do badań własnych przedstawionych w dalszej części rozprawy. Przyjęty układ części literaturowej pozwala czytelnikowi stopniowo zapoznać się z najważniejszymi zagadnieniami stanowiącymi podstawę do realizacji badań eksperymentalnych. W mojej ocenie część teoretyczna została opracowana na wysokim poziomie merytorycznym i świadczy o bardzo dobrej znajomości aktualnego stanu wiedzy przez Doktorantkę. Stanowi ona spójne i logiczne wprowadzenie do problematyki podejmowanej w dalszych rozdziałach rozprawy.

Część eksperymentalna rozprawy rozpoczyna się od opisu zastosowanych procedur syntezy oraz charakterystyki wykorzystanych metod badawczych i aparatury pomiarowej. Następnie przedstawiono wyniki badań wraz z ich analizą i dyskusją. Zasadniczą część rozprawy stanowią cztery spójne tematycznie opracowania naukowe, odzwierciedlające kolejne etapy realizacji programu badawczego. Poszczególne prace dotyczą kolejno: wpływu modyfikatorów kwasowych i zasadowych na właściwości optyczne kropek węglowych, opracowania metod otrzymywania kropek węglowych o wysokiej czułości na zmiany pH i obecność grup hydroksylowych, zastosowania kropek węglowych do modyfikacji właściwości fotokatalitycznych materiałów opartych na TiO_2 oraz wpływu inżynierii granicy faz w hybrydowych układach CDs/ZnO na ich aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym. Taki układ części eksperymentalnej zapewnia logiczną ciągłość badań - od poznania zależności pomiędzy warunkami syntezy a właściwościami kropek węglowych, poprzez analizę ich właściwości sensorycznych, aż do opracowania i oceny zaawansowanych materiałów hybrydowych do zastosowań fotokatalitycznych.

W badaniach opisanych w publikacji P1 zastosowano syntezę hydrotermalną typu *bottom-up* z wykorzystaniem PTDA (dibezwodnika kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego) jako prekursora rdzenia węglowego oraz szeregu modyfikatorów o charakterze kwasowym, zasadowym i aprotycznym. Wykazano, że dobór modyfikatora wpływał na skład chemiczny powierzchni kropek węglowych, prowadząc odpowiednio do zwiększenia udziału grup tlenowych (hydroksylowych i karboksylowych) albo grup aminowych i amidowych. Analiza widm absorpcji, wzbudzenia i emisji oraz czasów życia fluorescencji pozwoliła rozróżnić dwa dominujące mechanizmy emisji: rekombinację z udziałem powierzchniowych stanów pułapkowych oraz transfer ładunku. W próbkach otrzymanych w obecności silnych kwasów dominowały stany pułapkowe związane z tlenowymi

grupami powierzchniowymi, czemu towarzyszyło wydłużenie czasu życia fluorescencji. Z kolei modyfikacja związkami zawierającymi azot sprzyjała pasywacji centrów rekombinacji bezpromienistej i zwiększeniu udziału procesów transferu ładunku, co umożliwiło uzyskanie wydajności kwantowej fluorescencji do 80%. Najważniejszym osiągnięciem pracy było zatem wykazanie bezpośredniej zależności między chemią powierzchni CDs, mechanizmem emisji i parametrami fotofizycznymi oraz wskazanie, że właściwości luminescencyjne można kontrolować już na etapie syntezy poprzez odpowiedni dobór modyfikatora.

W publikacji P2 zbadano wpływ środowiska chemicznego na właściwości optyczne kropek węglowych otrzymanych metodą pirolizy z kwasu cytrynowego i mocznika. Wykazano, że zmiany stopnia protonacji powierzchni oraz oddziaływania poprzez wiązania wodorowe bezpośrednio wpływają na widma absorpcji i emisji oraz intensywność luminescencji CDs. Stwierdzono, że w szerokim zakresie pH (1-14) wzrost zasadowości powoduje zwiększenie intensywności absorpcji i emisji oraz przesunięcie widm emisji w kierunku krótszych długości fali. Ponadto wykazano wysoką czułość kropek węglowych na obecność grup hydroksylowych w rozpuszczalnikach organicznych, co wiązano z tworzeniem wiązań wodorowych i zmianami stanów elektronowych. Istotnym osiągnięciem było również zastosowanie spektroskopii FTIR do monitorowania zmian struktury powierzchni CDs podczas odparowywania rozpuszczalników, co potwierdziło dynamiczny charakter ich powierzchni. Uzyskane wyniki wykazały, że właściwości optyczne kropek węglowych są ściśle związane z ich stanem powierzchniowym, co wskazuje na ich potencjał jako czułych nanomateriałów sensorycznych.

Publikacja P3 podaje opis opracowania hybrydowego materiału fotokatalitycznego łączącego TiO_2 z kropkami węglowymi w celu zwiększenia aktywności fotokatalitycznej półprzewodnika. Wykazano, że skuteczność otrzymanych materiałów zależy od właściwości strukturalnych matrycy TiO_2, w szczególności od rozwinięcia powierzchni właściwej i struktury porów, które determinują stopień dyspersji kropek węglowych. Stwierdzono, że zastosowanie fosforescencyjnych kropek węglowych (PhCDs) umożliwia wydłużenie czasu życia nośników ładunku, ograniczenie rekombinacji elektron-dziura oraz rozszerzenie zakresu absorpcji w kierunku światła widzialnego. Skuteczność opracowanego materiału potwierdzono w procesie fotokatalitycznej degradacji karbamazepiny, uzyskując wyższą efektywność niż dla niemodyfikowanego TiO_2. Wyniki badań wykazały, że integracja TiO_2 z fosforescencyjnymi kropkami węglowymi stanowi skuteczną strategię zwiększania aktywności fotokatalitycznej materiałów w zakresie światła widzialnego.

W opracowaniu P4 opracowano hybrydowe materiały CDs@ZnO otrzymane z zastosowaniem pięciu różnych strategii modyfikacji powierzchni ZnO kropkami węglowymi. Wykazano, że sposób tworzenia złącza międzyfazowego decyduje o właściwościach strukturalnych i optycznych materiałów oraz wpływa na mechanizm transferu nośników ładunku. Badania spektroskopowe wykazały, że obecność kropek węglowych zwiększa absorpcję promieniowania w zakresie światła widzialnego, natomiast analiza luminescencji potwierdziła skuteczną separację ładunków oraz pasywację głębokich stanów defektowych w ZnO. Stwierdzono również, że odpowiedni dobór metody modyfikacji umożliwia selektywne promowanie procesów redukcji lub utleniania poprzez kontrolę generowanych reaktywnych form tlenu. Skuteczność opracowanych materiałów potwierdzono w procesie fotokatalitycznej degradacji naproksenu, wykazując najwyższą aktywność materiałów otrzymanych metodą impregnacji hydrotermalnej. Uzyskane wyniki dowodzą, że precyzyjne projektowanie złącza międzyfazowego w układach CDs@ZnO pozwala świadomie kształtować właściwości redoks i aktywność fotokatalityczną materiałów.

Uwagi dyskusyjne

Przedstawione poniżej uwagi mają przede wszystkim charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy. Ich celem jest zwrócenie uwagi na wybrane kwestie, które w mojej ocenie mogą stanowić przedmiot merytorycznej dyskusji lub doprecyzowania.

- Ze względu na kluczową rolę chemii powierzchni w interpretacji właściwości optycznych i fotokatalitycznych badanych materiałów, wartościowym uzupełnieniem zastosowanych metod badawczych byłaby spektroskopia XPS, która pozwoliłaby bezpośrednio określić skład oraz stany chemiczne pierwiastków obecnych na powierzchni kropek węglowych i materiałów hybrydowych. Brak wyników XPS nie przekreśla jednak wysokiej wartości rozprawy, ponieważ zastosowano inne komplementarne techniki, takie jak FTIR, XRD, spektroskopia absorpcyjna i luminescencyjna.
- W publikacji P1 oraz opracowaniu P4 dobór ilości stosowanych reagentów stanowił jeden z kluczowych parametrów procesu. W P1 wszystkie modyfikatory chemiczne zastosowano w ilości 10% wagowych względem prekursora, natomiast w P4 do funkcjonalizacji 100 mg ZnO użyto 0,5 ml APTES. Jakie przesłanki zadecydowały o wyborze właśnie takich ilości reagentów? Czy wynikały one z wcześniejszej optymalizacji, danych literaturowych, czy też z innych założeń eksperymentalnych? Czy można przypuszczać, że zmiana ich ilości mogłaby wpłynąć na właściwości otrzymanych materiałów?
- W opisie publikacji P2, na stronie 41, Autorka określa opracowaną metodę otrzymywania kropek węglowych z kwasu cytrynowego, mocznika i wodorotlenku sodu na drodze 5-godzinnej pirolizy w temperaturze 260°C jako metodę ekologiczną i skalowalną. O ile zastosowanie łatwo dostępnych, stosunkowo bezpiecznych prekursorów oraz ograniczenie liczby etapów syntezy przemawia za wykorzystaniem określenia „*green*", o tyle sam proces pirolizy, prowadzony w podwyższonej temperaturze przez kilka godzin, wiąże się z istotnym zużyciem energii i nie jest powszechnie zaliczany do metod zielonej syntezy. W związku z tym określenie całego procesu jako ekologicznego wydaje się wymagać bardziej wyważonego uzasadnienia. Ponadto w pracy nie przedstawiono wyników potwierdzających skalowalność procesu, takich jak syntezy prowadzone w większej skali czy analiza wpływu zwiększenia skali na wydajność i właściwości otrzymanych materiałów. Proszę o wyjaśnienie, jakie przesłanki skłoniły Autorkę do określenia opracowanej metody jako ekologicznej i skalowalnej oraz czy rozważano wpływ energochłonności etapu pirolizy na ocenę procesu z punktu widzenia zasad Zielonej Chemii.
- Opis procedury syntezy kropek węglowych podany w publikacji P2 wymaga doprecyzowania. Podano jedynie, że kwas cytrynowy, mocznik i wodorotlenek sodu zmieszano w stosunku 1 : 1 : 0,4 w roztworze wodnym, jednak nie określono, czy są to stosunki molowe, masowe czy objętościowe. Ponadto nie podano ilości reagentów, stężenia ani objętości zastosowanego roztworu. Informacje te są istotne z punktu widzenia odtwarzalności procedury eksperymentalnej i jednoznacznej interpretacji warunków syntezy.
- W publikacji P3 do syntezy fosforyzujących kropek węglowych zastosowano aż piętnastokrotny nadmiar kwasu borowego w stosunku do źródła węgla (kwasu cytrynowego). Jakie przesłanki zadecydowały o wyborze właśnie takiego stosunku reagentów? W pracy Dinga i wsp., na podstawie której otrzymano fosforescencyjne kropki węglowe, analizowano szeroki zakres ilości kwasu borowego i wykazano, że zastosowana proporcja zapewnia korzystne właściwości materiału. Jednakże, czy zastanawiała się Pani, czy w przypadku przedstawionych w rozprawie badań ten sam stosunek reagentów jest również odpowiedni? Ponadto, czy Pani

zdaniem zmniejszenie ilości kwasu borowego mogłoby pozwolić na uzyskanie materiału o porównywalnych właściwościach fosforescencyjnych, przy jednoczesnym ograniczeniu zużycia reagentów i zwiększeniu efektywności procesu?

- W publikacji P3 nie podano wartości pH roztworu podczas fotokatalitycznej degradacji karbamazepiny ani informacji, czy parametr ten był monitorowany w trakcie procesu. Biorąc pod uwagę, że pH może zmieniać się w czasie prowadzenia fotokatalizy oraz wpływa na ładunek powierzchniowy TiO_2, stopień jonizacji karbamazepiny i generowanie reaktywnych form tlenu, czy uważa Pani, że mogło ono mieć istotny wpływ na skuteczność procesu?

- Opis syntezy ZnO w opracowaniu P4 nie określa postaci chemicznej zastosowanego octanu cynku, tj. czy użyto związku bezwodnego, czy jego dihydratu. Informacja ta ma bezpośredni wpływ na ilość molową prekursora oraz stechiometryczne zapotrzebowanie na NaOH (dla 5 g bezwodnego octanu cynku teoretyczna objętość 2 M NaOH wynosi około 27,25 ml, natomiast dla dihydratu około 22,78 ml). Podano jedynie, że roztwór NaOH dodawano do uzyskania pH 7-8, nie podając rzeczywiście zużytej objętości zasady. Ponadto tak szeroko określony zakres końcowego pH budzi pewne wątpliwości z punktu widzenia odtwarzalności procedury, ponieważ wzrost pH o jedną jednostkę odpowiada około dziesięciokrotnemu wzrostowi aktywności jonów OH^- (i jednocześnie dziesięciokrotnemu spadkowi aktywności jonów H^+). W konsekwencji końcowe warunki strącania mogą być odmienne, co potencjalnie wpływa na przebieg procesu oraz właściwości otrzymanego prekursora $Zn(OH)_2$. Uzupełnienie opisu o postać zastosowanego prekursora, końcową objętość dodanego roztworu NaOH oraz dokładniejszą wartość końcowego pH zwiększyłoby przejrzystość i odtwarzalność przedstawionej procedury.

- W kilku miejscach opracowania P4 Autorka określa wybrane materiały mianem „optymalnych" lub odnosi się do „optymalizacji" właściwości fotokatalitycznych. W mojej ocenie użycie takiego sformułowania jest zbyt daleko idące. Przedstawione badania polegały na porównaniu kilku wariantów przygotowania materiałów i wskazaniu próbki o najkorzystniejszych właściwościach spośród analizowanych. Nie stanowi to jednak optymalizacji w ścisłym znaczeniu tego pojęcia. Proces optymalizacji wymaga np. zaplanowania eksperymentów z wykorzystaniem metod Design of Experiments (DoE) oraz zastosowania odpowiednich narzędzi statystycznych, umożliwiających jednoczesną analizę wpływu wielu czynników i wyznaczenie rzeczywistych warunków optymalnych. W przedstawionej pracy wybrano najlepszy spośród badanych wariantów, jednak nie przeprowadzono procesu optymalizacji w ujęciu metodycznym.

- Przeprowadzone badania TEM stanowią wartościowy element charakterystyki otrzymanych materiałów i pozwalają na ocenę ich morfologii. Dla pełniejszego potwierdzenia przedstawionych wniosków wskazane byłoby jednak uzupełnienie analiz o mapowanie EDS, które umożliwiłoby zweryfikowanie rozmieszczenia pierwiastków oraz dostarczenie dodatkowych informacji wspierających ocenę dystrybucji fazy węglowej względem ZnO (opracowanie P4).

- Rozprawa koncentruje się przede wszystkim na właściwościach fizykochemicznych i optycznych otrzymanych kropek węglowych, natomiast nie porusza zagadnienia wydajności procesu ich otrzymywania. Jakie znaczenie, Pani zdaniem, miałaby ocena wydajności syntezy oraz wpływu zastosowanych modyfikatorów na efektywność procesu otrzymywania kropek węglowych w kontekście dalszego rozwoju i ewentualnego skalowania opracowanej metody?

- W rozprawie zastosowano dwa szerokoprzerwowe półprzewodniki tlenkowe: TiO_2 oraz ZnO. Proszę wyjaśnić, jakie przesłanki zdecydowały o ich wyborze jako układów modelowych. Czy podstawowe znaczenie

miały ich właściwości fizykochemiczne i możliwość badania mechanizmów transferu ładunku w heterostrukturach CDs-TiO_2 oraz CDs-ZnO, czy też wybór był związany przede wszystkim z zakładanym kierunkiem zastosowania otrzymanych materiałów?

- Rozprawa obejmuje kilka powiązanych kierunków badań, począwszy od kontroli mechanizmów emisji kropek węglowych poprzez modyfikację ich chemii powierzchni, opracowanie sensorów optycznych, aż po projektowanie materiałów hybrydowych o kontrolowanych właściwościach fotokatalitycznych. Które z tych osiągnięć uważa Pani za najważniejszy oryginalny wkład do rozwoju wiedzy oraz dlaczego?

Uwagi redakcyjne

Mam świadomość, że przygotowanie rozprawy doktorskiej stanowiło ogromne wyzwanie, a uniknięcie wszelkich niedoskonałości nie jest możliwe. Rolą i obowiązkiem recenzenta jest jednak wskazanie dostrzeżonych nieścisłości również redakcyjnych.

- Na Rysunku 1 („*Comparison of the main subcategories of carbon quantum dot materials*") skrót „GQDs" został umieszczony dwukrotnie. Jest to drobna nieścisłość redakcyjna, która może prowadzić do niejednoznacznej interpretacji przedstawionego schematu.
- W wykazie skrótów nie uwzględniono skrótu *APTES*. Dodatkowo skrót ten został po raz pierwszy użyty na stronie 42, podczas gdy jego rozwinięcie pojawia się dopiero na stronie 109. W przyszłych opracowaniach warto zwrócić uwagę na konsekwentne wyjaśnianie skrótów przy ich pierwszym użyciu oraz uwzględnianie ich w wykazie skrótów.
- Fragment Rysunku 5 („*Summary of the synthesis, functionalization and impregnation processes of CDs materials described in research papers*"), przedstawiający schematycznie procedury opisane m.in. w opracowaniu P4 sugeruje, że APTES zastosowano również w metodzie adsorpcji elektrostatycznej, podobnie jak w przypadku impregnacji klasycznej i hydrotermalnej. Nie jest to jednak zgodne z opisem eksperymentalnym, z którego wynika, że APTES wykorzystano wyłącznie w wariantach impregnacji klasycznej i hydrotermalnej, natomiast adsorpcję elektrostatyczną prowadzono bez jego udziału. Schemat jest więc w tym zakresie niejednoznaczny i może wprowadzać czytelnika w błąd.
- Pewna nieścisłość redakcyjna widnieje również w podpisie pod Rysunkiem 7 („*Absorption spectra (a) and a graphical presentation of the relationship between absorption intensity and pH (c) for carbon dots. Emission spectra under 330 nm excitation for carbon dots in solvents with different pH. Reprinted with permission from [155]*"). Podpis zamieszczony w rozprawie nie przypisuje jednoznacznie opisów do wszystkich paneli rysunku. Wskazano jedynie, że panel (a) przedstawia widma absorpcji, a panel (c) zależność intensywności absorpcji od pH, pomijając opis paneli (b) i (d). Przedstawiają one odpowiednio widma emisji oraz zależność intensywności emisji od pH, jednak dla zachowania przejrzystości i spójności podpis powinien jednoznacznie opisywać wszystkie elementy ilustracji.
- W rozprawie występują drobne niekonsekwencje redakcyjne dotyczące zapisu jednostki liczby falowej. Obok poprawnego zapisu „cm^{-1}" pojawia się również forma „cm-1". Warto ujednolicić sposób zapisu jednostek w całym tekście.
- W rozprawie występuje niejednolity sposób zapisu nazw i oznaczeń grup funkcyjnych. Przykładowo, stosowane są określenia „hydroxyl groups", „hydroxyl (–OH) groups" oraz „OH groups". Ujednolicenie sposobu zapisu zwiększyłoby spójność i przejrzystość rozprawy.

Przy ocenie przedłożonej rozprawy doktorskiej należy również uwzględnić dotychczasowy dorobek naukowy Doktorantki, który - biorąc pod uwagę etap rozwoju kariery naukowej - zasługuje na bardzo wysoką ocenę. Dorobek ten cechuje się dużą spójnością tematyczną oraz wyraźnie zarysowanym kierunkiem rozwoju, koncentrującym się na badaniach nad funkcjonalnymi nanomateriałami, w szczególności kropkami węglowymi oraz materiałami przeznaczonymi do zastosowań fotonicznych, sensorowych i fotokatalitycznych. Łącznie Doktorantka jest współautorką jedenastu publikacji naukowych i jednego zgłoszenia patentowego, obejmujących tematykę funkcjonalnych nanomateriałów, materiałów luminescencyjnych, fotokatalizy, materiałów do zastosowań optycznych i elektronicznych oraz funkcjonalnych powłok ochronnych. Świadczy to o szerokich kompetencjach eksperymentalnych oraz umiejętności prowadzenia badań z wykorzystaniem różnorodnych metod fizykochemicznych. Na uwagę zasługuje również aktywność projektowa Doktorantki. Uczestniczyła Ona jako wykonawca w licznych projektach finansowanych przez NCN, NCBR oraz programy Horyzont 2020, zdobywając doświadczenie zarówno w projektach krajowych, jak i międzynarodowych. Dorobek uzupełniają zagraniczne staże naukowe realizowane w Niemczech, na Litwie i w Portugalii, aktywny udział w konferencjach naukowych oraz działalność organizacyjna i popularyzatorska. Analiza całokształtu osiągnięć wskazuje na systematyczny rozwój naukowy Doktorantki, a przedstawiony dorobek świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu do samodzielnej pracy naukowej i daje podstawy, aby oczekiwać dalszego dynamicznego rozwoju kariery naukowej.

Z punktu widzenia technologa chemika szczególnie doceniam fakt współautorstwa Doktorantki w zgłoszeniu patentowym. Choć zgłoszenie to nie stanowi głównego elementu rozprawy, której charakter jest wyraźnie podstawowy, świadczy o dostrzeganiu potencjału aplikacyjnego uzyskanych wyników oraz o podejmowaniu działań zmierzających do ich praktycznego wykorzystania.

Ocena indywidualnego wkładu mgr inż. Danieli Kujawy w powstanie publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej

Na podstawie przedstawionych deklaracji Autorki i oświadczeń współautorów stwierdzam, że indywidualny wkład Doktorantki w powstanie publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej był znaczący i nie budzi żadnych zastrzeżeń. We wszystkich pracach Pani mgr inż. Daniela Kujawa uczestniczyła w opracowaniu koncepcji badań, planowaniu eksperymentów oraz doborze metod syntezy i modyfikacji materiałów. Samodzielnie realizowała procesy otrzymywania kropek węglowych oraz materiałów hybrydowych, przygotowywała próbki do badań, wykonywała znaczną część pomiarów spektroskopowych oraz uczestniczyła w analizie wyników uzyskanych z zastosowaniem technik spektroskopowych, dyfrakcyjnych i mikroskopowych. W publikacjach dotyczących materiałów hybrydowych Doktorantka była ponadto odpowiedzialna za zaproponowanie mechanizmów transferu energii i ładunku, co świadczy o umiejętności krytycznej analizy i syntezy uzyskanych wyników oraz samodzielnym formułowaniu hipotez naukowych wyjaśniających obserwowane zjawiska. We wszystkich publikacjach uczestniczyła również w opracowaniu wyników, przygotowaniu ich wizualizacji, planowaniu struktury manuskryptów, redagowaniu zarówno wstępnych, jak i końcowych wersji artykułów, a w przypadku trzech opublikowanych prac także w przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów. Tak szeroki zakres odpowiedzialności jednoznacznie wskazuje, że Doktorantka była głównym wykonawcą badań stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej oraz odgrywała wiodącą rolę zarówno na etapie eksperymentalnym, jak i podczas opracowywania wyników i przygotowania publikacji.

Ocena końcowa

W mojej ocenie 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" stanowi oryginalne i wartościowe rozwiązanie problemu naukowego z zakresu nauk chemicznych. Przedstawione badania dowodzą bardzo dobrego przygotowania Doktorantki zarówno w zakresie projektowania i prowadzenia eksperymentów, jak i wykorzystania nowoczesnych metod charakterystyki kropek węglowych oraz krytycznej analizy uzyskanych wyników. Na szczególne podkreślenie zasługuje umiejętność zaplanowania kompleksowej ścieżki badawczej, obejmującej otrzymywanie, charakterystykę oraz ocenę właściwości funkcjonalnych kropek węglowych i materiałów hybrydowych, a także konsekwentne dążenie do wyjaśnienia mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane zjawiska. Wysoko oceniam również zdolność Doktorantki do integrowania i krytycznej interpretacji wyników uzyskanych z zastosowaniem wielu komplementarnych technik badawczych, co pozwoliło na przedstawienie spójnego obrazu zależności pomiędzy strukturą, chemią powierzchni, właściwościami fotofizycznymi oraz aktywnością funkcjonalną badanych materiałów. Przeprowadzone badania świadczą o dojrzałości naukowej Doktorantki, jej umiejętności samodzielnego prowadzenia badań oraz właściwej interpretacji uzyskanych rezultatów. Uwzględniając wartość naukową rozprawy, przedstawiony dorobek Doktorantki oraz poziom przeprowadzonych badań, stwierdzam, że rozprawa **spełnia** wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2024.1571 t.j. z dnia 24.10.2024 r.). W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Danieli Kujawy do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dyscyplinie nauki chemiczne.

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
tel. +48 12 628 2701, wiitch@pk.edu.pl

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN o **wyróżnienie** 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".

Uzasadnieniem wniosku jest wysoki poziom naukowy rozprawy, jej oryginalność oraz kompleksowy charakter przeprowadzonych badań. Praca obejmuje spójny i ambitny program badawczy, łączący syntezę i funkcjonalizację kropek węglowych, ich wieloaspektową charakterystykę z wykorzystaniem nowoczesnych technik badawczych oraz ocenę właściwości optycznych, sensorycznych i fotokatalitycznych otrzymanych materiałów. Na szczególne podkreślenie zasługuje umiejętność zintegrowania wyników uzyskanych różnymi metodami analitycznymi w celu wyjaśnienia zależności pomiędzy strukturą, chemią powierzchni i właściwościami funkcjonalnymi badanych układów. Przedstawione wyniki stanowią istotny wkład w rozwój badań nad funkcjonalnymi nanomateriałami oraz wykazują wyraźny potencjał aplikacyjny w zakresie materiałów przeznaczonych do zastosowań fotokatalitycznych i sensorycznych. W mojej ocenie zarówno poziom merytoryczny rozprawy, jak i dojrzałość naukowa Doktorantki w pełni uzasadniają przyznanie Jej wyróżnienia.

Jolanta Pulit-Prociak