

Szczecin, 22.09.2026

Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr. inż. Danieli Kujawy

” Synthesis and optical properties of carbon dots and their application in photodegradation of organic compounds and sensing”.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy syntezy kropek węglowych oraz badania ich właściwości do zastosowań w czujnikach molekularnych oraz w projektowaniu heterostruktur wykorzystywanych w fotokatalizie heterogenicznej. Głównym celem tej pracy było wyjaśnienie korelacji pomiędzy chemią powierzchni kropek węglowych, a mechanizmami luminescencji, co jest ważnym czynnikiem w dostosowywaniu funkcjonalności kropek węglowych do otrzymania materiałów o pożądanych właściwościach. Tematyka pracy jest bardzo rozwojowa, ze względu na coraz powszechniejsze wykorzystywanie kropek węglowych w wielu dziedzinach, jak np. do detekcji gazów i jonów metali, w optyce i elektronice, w procesach fotokatalitycznych i ogniwach słonecznych oraz w bioobrazowaniu medycznym. Kwantowe kropki węglowe mają kilka zalet w porównaniu z konwencjonalnymi półprzewodnikowymi kropkami kwantowymi, w tym mniejszą toksyczność, dobrą dyspersję w wodzie, wszechstronną funkcjonalizację powierzchni, dużą stabilność fotochemiczną, a przy tym niski koszt wytwarzania oraz szeroki zakres regulowania fotoluminescencji. Prekursory do otrzymywania kropek węglowych to proste i tanie związki organiczne, które mogą być także pozyskiwane z bioodpadów. Preparatyka kropek węglowych oparta jest głównie na metodach hydro i solwothermalnych, rzadziej na pirolizie lub ablacji laserowej.

W klasycznych kropkach kwantowych właściwości optyczne bardzo silnie zależą od rozmiaru nanokryształu i składu półprzewodnika, natomiast w kropkach węglowych emisję można regulować poprzez rozmiar rdzenia, stopień grafityzacji i utlenienia, rodzaj grup powierzchniowych oraz obecność defektów i heteroatomów, które tworzą stany powierzchniowe. Dlatego można otrzymywać kropki węglowe emitujące promieniowanie od UV poprzez światło widzialne aż do obszaru bliskiej podczerwieni.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska posiada układ klasyczny z podziałem na część teoretyczną i doświadczalną wraz z omówieniem wyników z publikacji. Na początku znajduje się abstrakt w języku angielskim i polskim, następnie podane są informacje na temat kariery naukowej Doktorantki, cel pracy oraz zastosowane skróty. Pracę kończy podsumowanie, spis bibliograficzny oraz oświadczenia współautorów o udziale w publikacjach.

Praca doktorska obejmuje zbiór 4 publikacji naukowych anglojęzycznych, w tym 3 z nich zostały już opublikowane, a czwarta publikacja została przedstawiona w formie manuskryptu gotowego do wysłania do recenzji. Artykuły opublikowane są w prestiżowych czasopismach naukowych, znajdujących się na liście JCR i są wysoko punktowane przez MNiSW (140 pkt każda z nich). We wszystkich tych publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem i zgodnie z przedstawionymi oświadczeniami o udziale w artykułach odpowiadała za koncepcję badań, syntezę materiałów, ich częściową charakterystykę, a także za redagowanie i finalną wersję manuskryptów. Doktorantka opracowała też i przedstawiła mechanizmy transferu ładunku w materiałach hybrydowych. Zatem można wnioskować, że miała dominujący wpływ na powstanie tych publikacji.

Aktywność naukowa Doktorantki nie ograniczała się wyłącznie do wykonania zaplanowanych badań w pracy doktorskiej, ale została poszerzona o prace badawcze w innych projektach, w których była wykonawcą, tj. Sonata, Lider lub Horizon 2020, łącznie było to 7 projektów naukowo-badawczych. Dodatkowe prace badawcze przyczyniły się do powstania kolejnych publikacji z udziałem Doktorantki. W sumie pani mgr inż. Daniela Kujawa posiada w dorobku naukowym 10 publikacji anglojęzycznych, jeden patent oraz kilka abstraktów konferencyjnych. Doktorantka odbyła 3 zagraniczne staże naukowe: w Niemczech, na Litwie i w Portugalii, co dodatkowo wzbogaciło Jej doświadczenie w pracy naukowo-badawczej.

Praca doktorska mgr inż. Daniela Kujawy obejmuje zagadnienia, związane z syntezą kropek węglowych, funkcjonalizacją ich powierzchni oraz określeniem ich właściwości fotooptycznych i fizycznych w różnym środowisku. Otrzymane wyniki dostarczają pogłębionej wiedzy na temat projektowania metod syntezy kropek węglowych w celu otrzymania pożądanych właściwości. Doktorantka skupiła uwagę na wykorzystaniu tych materiałów jako czujników pH oraz składników materiałów hybrydowych, wykorzystywanych w fotokatalizie heterogenicznej.

W pierwszej publikacji Doktorantka przedstawiła zachodzące mechanizmy transferu ładunku pomiędzy rdzeniem węglowym, a stanami powierzchniowymi kropek węglowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań wywnioskowała, że w materiałach otrzymanych w obecności silnych kwasów dominującym zjawiskiem zachodzącym po wzbudzeniu kropek

węglowych promieniowaniem z zakresu UV jest emisja związana z obecnością defektów powierzchniowych, które odpowiadały za wydłużone czasy fluorescencji. Jednakże wydłużony czas fluorescencji zaobserwowano nie tylko dla kropek węglowych modyfikowanych kwasami, ale także mocznikiem. Wy tłumaczono to wbudowaniem grup azotowych do struktury rdzenia i wytworzeniem stanów pośrednich wewnątrz przerwy wzbronionej lub stabilizacją stanów wzbudzonych. W kolejnym wniosku, dotyczącym pierwszej publikacji Doktorantka napisała, że wprowadzenie grup azotowych w środowisku zasadowym doprowadziło do pasywacji stanów nieradiacyjnych, kierując niemal całą energię na emisję fotonów, co skutkowało wysoką wydajnością kwantową, wynoszącą 80%. Taka wysoka wydajność kwantowa została otrzymana dla niemodyfikowanych kropek węglowych i tych funkcjonalizowanych rozpuszczalnikiem aprotycznym, tj. dimetyloformamidem. Jednakże dość dużą wydajność kwantową (65%) uzyskano także podczas modyfikacji kwasem cytrynowym, który nie zawierał grup azotowych. Jak można to wytłumaczyć?

Ciekawym wnioskiem z badań zaprezentowanych w publikacji 1 jest to, że czas fluorescencji kropek węglowych po wzbudzeniu oraz ich wydajność kwantowa są determinowane przez różne aspekty chemii powierzchni i dynamikę stanów wzbudzonych. Oznacza to, że wydłużony czas fluorescencji kropek węglowych nie koniecznie koreluje ze zwiększoną wydajnością kwantową.

Otrzymane wyniki z publikacji 1 były wykorzystane do prowadzenia dalszych badań w kierunku wykorzystania kropek węglowych jako sensorów spektralnych do detekcji zmiany pH i obecności grup hydroksylowych. Otrzymano liniową zależność zmian spektralnych kropek węglowych od zmiany pH środowiska. Wzrost alkalicznego pH powodował wzrost intensywności absorpcji, przesunięcie widma absorpcji w kierunku fal krótszych i wzrost intensywności luminescencji. Mechanizm, który za to odpowiadał to deprotonacja grup karboksylowych i hydroksylowych na powierzchni kropek węglowych, która powoduje modyfikację stanów elektronowych chromoforów i zmienia poziomy energetyczne stanów wzbudzonych. Podczas detekcji grup hydroksylowych w rozpuszczalniku zauważono odwrotną zależność, tj. przesunięcie widma absorpcji w kierunku podczerwieni wraz ze wzrostem ilości grup OH w rozpuszczalniku oraz wzrost pasma absorpcji w zakresie długości fali 330 nm. Określono mechanizm, który za to odpowiada, tj. stabilizacja stanów elektronowych poprzez wiązanie wodorowe i zmiany prawdopodobieństwa przejść $n \rightarrow \pi^*$. Dodatkowo za pomocą nowatorskiego podejścia rejestrowania widm w podczerwieni podczas reorganizacji powierzchni kropek węglowych w trakcie odparowania rozpuszczalnika udowodniono, że

metanol szybciej indukuje zmiany powierzchni niż etanol, ze względu na mniejszy rozmiar i zdolność głębszej penetracji do agregatów kropek węglowych.

Zdolność kropek węglowych do interakcji z otaczającym środowiskiem molekularnym, a w szczególności możliwość ich udziału w transporcie energii została wykorzystana w kolejnych dwóch artykułach, gdzie kropki węglowe posłużyły do modyfikacji TiO_2 oraz ZnO , tworząc hybrydowe struktury fotokatalityczne.

Doktorantka wykazała, że modyfikacja TiO_2 kropkami węglowymi wykazującymi właściwości fosforescencyjne może zwiększać jego aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji karbamazepiny w wodzie. Efekt ten został powiązany z obecnością stanów trypletowych w kropkach węglowych, które sprzyjają efektywniejszej separacji fotogenerowanych nośników ładunku i wydłużeniu ich czasu życia, a w konsekwencji zwiększeniu generowania reaktywnych form tlenu odpowiedzialnych za degradację karbamazepiny. Co ciekawe, efekt ten nie był obserwowany dla innych, fluorescencyjnych kropek węglowych. Za pomocą metod spektroskopowych Doktorantka określiła zachodzące efekty fluorescencji i fosforoscencji w kropkach węglowych i układach hybrydowych oraz wyjaśniła transport ładunku pomiędzy TiO_2 , a kropkami węglowymi użytymi w badaniach. Zastosowała wysokosprawną chromatografię cieczową oraz analizę ogólnego węgla organicznego do detekcji produktów pośrednich rozkładu karbamazepiny oraz określenia stopnia jego mineralizacji, co było kluczowe do pełnej analizy procesu fotokatalitycznego. Przetestowano układy hybrydowe zbudowane z TiO_2 i kropek węglowych dla dwóch różnych materiałów wyjściowych TiO_2 oraz dwóch różnych rodzajów kropek węglowych. Pozwoliło to na zbadanie, czy korzystny efekt fotokatalityczny zachodzi w każdym przypadku i okazało się, że jest on zależny zarówno od rodzaju TiO_2 , jak i rodzaju kropek węglowych i sposobu ich dystrybucji w matrycy TiO_2 . Do uzyskania poprawy aktywności fotokatalitycznej preferowany jest mezoporowaty TiO_2 o strukturze anatazu, dużej powierzchni właściwej oraz porowatości pozwalającej na inkorporację kropek węglowych wewnątrz porów. Zastosowane kropki węglowe powinny wykazywać efekt fosforoscencyjny.

W kolejnym etapie przeprowadzonych badań Doktorantka zastosowała różne metody syntezy materiałów hybrydowych ZnO z kropkami węglowymi. Otrzymane materiały testowane były do fotokatalitycznej degradacji naproksenu. Doktorantka wykazała, że poprzez odpowiedni dobór metody syntezy można otrzymać materiały fotokatalityczne o różnych zdolnościach do utleniania i redukcji. Za szczególnie interesujący wynik uważam syntezę materiału hybrydowego, który wykazywał dużą wydajność generowania H_2O_2 . Materiał ten

został otrzymany poprzez impregnację kropek węglowych na powierzchni ZnO i obróbkę hydrotermalną,

Podsumowując, Doktorantka w przedstawionej pracy wykazała się wiedzą na temat metod syntezy i funkcjonalizacji kropek węglowych oraz możliwości ich zastosowania w różnych procesach. Otrzymane materiały zostały bardzo dobrze scharakteryzowane za pomocą zaawansowanych technik analitycznych, tj. metody spektroskopowe i mikroskopowe, XRD, analiza BET i inne. Ocena wpływu właściwości otrzymanych struktur kropek węglowych na ich oddziaływanie z otoczeniem (zmiana pH środowiska, obecność grup hydroksylowych w rozpuszczalniku, interfejs z TiO_2 bądź ZnO) nie budzi wątpliwości.

Korzystając z roli recenzenta, chciałabym postawić kilka pytań do dyskusji przez Doktorantkę podczas publicznej obrony pracy:

- 1) Czy można stwierdzić, że defekty powierzchniowe w większych ilościach otrzymuje się głównie w wyniku modyfikacji kropek węglowych silnymi kwasami, jak np. kwasem siarkowym czy też zależą one raczej od natury chemicznej modyfikatora i sposobu jego oddziaływania z rdzeniem węglowym?
- 2) Czym sugerowała się Doktorantka przy wyborze metody preparatyki kropek węglowych do wykorzystania ich jako detektorów pH oraz grup hydroksylowych w rozpuszczalnikach?
- 3) Czy efekt zwiększonej aktywności fotokatalitycznej dla układu TiO_2 modyfikowanego kropekami kwantowymi może być obserwowany tylko w przypadku zastosowania kropek węglowych wykazujących właściwości fosforescencyjne?

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr inż. Danieli Kujawy spełnia warunki określone w Art. 187 Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. W związku z tym przedkładam wniosek o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Beata Fryba