



prof. dr hab. Ryszard Czajka  
e-mail: [ryszard.czajka@put.poznan.pl](mailto:ryszard.czajka@put.poznan.pl)  
tel.: 61-6653234

Poznań, 14 listopada 2022 r.

## RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

magistra Łukasza Bodka

**pt. „Adsorpcja barwników organicznych na powierzchniach rutyli i anatazu”**

W dobie walki z procesem globalnego ocieplenia spowodowanego używaniem paliw kopalnych do produkcji energii elektrycznej i kryzysu energetycznego spowodowanego sytuacją polityczną w Europie, gwałtownie wzrosło zainteresowanie alternatywnymi odnawialnymi źródłami energii (OZE). Najważniejszą część rynku OZE stanowią ogniwa fotowoltaiczne, głównie bazujące na krzemie. Pojawiają się jednak nowe materiały, np. cienkie warstwy perowskitów czy tlenki metali „uczulanych” ultracienkimi warstwami samoorganizujących się molekuł związków organicznych. Liczba publikacji i patentów rośnie z każdym kolejnym rokiem.

W swoich badaniach Doktorant skoncentrował się na badaniu barwnikowych ogniw słonecznych bazujących na stabilnych powierzchniach dwóch odmian polimorficznych dwutlenku tytanu, rutyli i anatazu, z udziałem samoorganizujących się warstw porfiryń cynkowych, ftalocyjanin cyny oraz kwasu antraceno-9-karboksyłowego (AnCA). Celem tych prac była charakteryzacja interfejsu pomiędzy molekułami barwnika a powierzchnią ditlenku tytanu, wyjaśnienie mechanizmu adsorpcji molekuł barwnika, oddziaływań międzymolekularnych, oddziaływania molekuł z podłożem, etc. Ostatecznie, jak zawsze, chodzi o znalezienie optymalnych struktur źródeł fotowoltaicznych, o jak największych wydajnościach.

Praca doktorska została przygotowana w formie zestawu czterech publikacji wydrukowanych w czasopiśmie z listy JCR, poprzedzonych rozszerzonym

streszczeniem (lub przewodnikiem) w języku polskim, składającym się z 7 podrozdziałów, bibliografii, wykazem dorobku naukowego Doktoranta oraz trzech załączników (kopie artykułów wchodzących w skład rozprawy, przedruk zgłoszenia patentowego i zestawu szczegółowych oświadczeń współautorów).

Praca doktorska w tej formie, zgodnej z przepisami nowej Ustawy, ułatwia pracę recenzenta chociażby poprzez fakt, że opiera się o prace opublikowane w recenzowanych czasopismach o obiegu międzynarodowym, w szczególności, gdy czasopisma wykazują się wysokim Impact Factor, a oświadczenia współautorów wskazują wyraźnie na dominującą rolę Doktoranta w ich powstaniu. W przypadku niniejszej pracy doktorskiej artykuły zostały opublikowane – 1 artykuł w Applied Surface Science (obecnie IF=7,392), 2 artykuły w The Journal of Physical Chemistry (5-letni IF=4,129) oraz 1 w The Beilstein Journal of Nanotechnology (obecnie IF=3,272). Doktorant był drugim współautorem w pierwszym artykule i pierwszym współautorem w pozostałych trzech. Ponieważ w formularzach recenzji w ww. czasopismach są m.in. pytania o oryginalność badań i elementy nowości oraz wpływ na rozwój nauki, przyjmuję, że praca doktorska spełnia wszystkie wymogi w tym zakresie.

Zgodnie z tytułem rozprawy, publikacje dotyczą wyników badań nad mechanizmem adsorpcji wybranych molekuł organicznych na powierzchniach anatazu i rutyłu ( $\text{TiO}_2$ ). Dobór molekuł do badań był motywowany poszukiwaniem możliwości ich samoorganizacji na wybranych powierzchniach  $\text{TiO}_2$ , co zazwyczaj prowadzi do efektywnej funkcjonalizacji podłoża i to na relatywnie dużych powierzchniach. Takie układy są zazwyczaj preferowane w przypadku ew. produkcji przemysłowej.

Generalnie, badania nad ogniwami słonecznymi „uczulanymi” barwnikami (ang. skrót: DSSC) są prowadzone od ponad 30 lat. Dzięki tym badaniom, powstają ogniwa fotowoltaiczne o coraz wyższej efektywności. Pojawiają się także inne rozwiązania np. konstrukcje hybrydowe krzemu z perowskitami. Jestem ciekawy opinii Doktoranta, które rozwiązania są bardziej perspektywiczne?

Zbiór opublikowanych artykułów poprzedza obszerne streszczenie czy raczej przewodnik po zbiorze artykułów tworzących pracę doktorską. Przewodnik zawiera motywację, opis problemu badawczego, zarys kontekstu naukowego, opis metod wytwarzania i charakteryzacji uzyskanych nanostruktur i złączy, zarys teoretycznych modeli strukturalnych i możliwych oddziaływań międzymolekularnych. Następnie, po obszerniejszym zrelacjonowaniu wyników badań i dyskusji wyników, przewodnik kończy

podsumowanie z wnioskami. Jednak przed obszerną bibliografią Doktorant zaprezentował, moim zdaniem bardzo ważny, oryginalny aspekt technologiczny poświęcony nanoszeniu cieczy związków organicznych na podłoża w systemie próżniowym. Mam nadzieję, że oryginalność tego rozwiązania będzie potwierdzona przyznaniem patentu przez Urząd Patentowy RP.

Treść przewodnika jest skondensowana, napisana jasno i zakończona wnioskami, z których jednoznacznie wynika, że główne cele, skoncentrowane na wytworzeniu prototypowych układów molekularnych na podłożach  $\text{TiO}_2$ , jako platformy do wytwarzania ogniw fotowoltaicznych, zostały osiągnięte.

Przechodząc do krótkiej charakterystyki artykułów wchodzących do ocenianej pracy doktorskiej, stwierdzam, że w pierwszej pracy, opublikowanej w roku 2018 w Applied Surface Science, Doktorant badał mechanizm adsorpcji cząsteczek porfiryny cynkowej na powierzchni anatazu. W pracy wykazano, że przy niskim pokryciu powierzchni (dziesiąte części monomolekularnej warstwy (ML)) cząsteczki porfiryny cynkowej tworzą molekularne łańcuchy wzdłuż jednego z preferowanych brzegów romboidalnych tarasów „typu B”. W przypadku pokryć rzędu 1 ML cząsteczki porfiryny cynkowej zaczynają tworzyć regularne 2-wymiarowe wyspy z domenami o różnej chiralności. Doktorant w analizowanej publikacji jest drugim współautorem, ale Jego udział jest porównywalny z udziałem pierwszego autora, co wynika z odpowiednich oświadczeń innych współautorów. W kontekście kolejnych prac wchodzących w skład rozprawy, odnoszę wrażenie, że udział Doktoranta w realizacji tych badań na powierzchni anatazu był świetnym wprowadzeniem do dalszych prac badawczych na powierzchniach rutyłu -  $\text{TiO}_2(011)$  i  $\text{TiO}_2(110)$ . Na podstawie układu współautorów kolejnych publikacji, funkcji autora korespondencyjnego i odpowiednich oświadczeń współautorów przyjmuję, że te prace badawcze, analiza wyników i redakcja manuskryptów były głównie osiągnięciem Doktoranta.

W dwóch artykułach opublikowanych w The Journal of Physical Chemistry doktorant badał adsorpcję cząsteczek ftalocyjaniny cyny oraz procesy samoorganizacji tych cząsteczek na dwóch różnych powierzchniach rutyłu (011) i (110). W pierwszej pracy odkryto tworzenie się współmiernych struktur porządkujących się w formie dwóch domen, odbijających się zwierciadlanie względem kierunku [01-1] dla małych pokryć (pon. 1 ML). Z kolei po wygrzaniu próbek w temperaturze 225 °C zaobserwowano przejście do struktur niewspółmiernych, naśladujących strukturę odpowiedniego kryształu molekularnego.

Dzięki dokładnej analizie wyników eksperymentalnych, uzyskanych za pomocą różnych technik wchodzących w skład tzw. skaningowej mikroskopii próbnikowej (UHV STM, ncAFM, KPFM), wydedukowano, że w przypadku małych pokryć cząsteczki porfiryny adsorbują w pozycji stojącej, ale zgiętej w ten sposób, że atom cyny jest najbliżej podłoża. Z kolei w fazie „B” molekuly są ustawione prostopadle do podłoża. Dodatkowo, dzięki pomiarom z użyciem KPFM wyznaczono wartość momentu dipolowego cząsteczek w fazie „A” i ustalono, że molekuly adsorbują z momentem dipolowym skierowanym w kierunku do podłoża. W drugiej pracy, do analizy wyników związanych z adsorpcją tych samych cząsteczek, ale na ścianie [110] rutyłu, dołączono wyniki obliczeń teoretycznych metodą DFT oraz kolejnej techniki eksperymentalnej – rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS).

W tym miejscu nie będę powtarzać najważniejszych wyników zawartych w tej pracy, natomiast włączenie kolejnej techniki eksperymentalnej (XPS) i współpracy z teoretykami uważam za bardzo ważny etap rozwoju naukowego Doktoranta.

Podobnie w ostatniej z prac wchodzących do rozprawy doktorskiej, Doktorant wprowadził nowe techniki badawcze takie, jak dyfrakcję nisko-energetycznych elektronów (LEED) oraz termicznie programowaną desorpcję (TPD). Dzięki temu uzyskał nowe narzędzia badawcze, umożliwiające bardziej zaawansowaną dyskusję wyników eksperymentalnych i ich końcową interpretację. W pracy opisano adsorpcję innego rodzaju cząsteczki, w porównaniu do poprzednio użytych barwników organicznych. Celem tych badań było sprawdzenie czy grupa karboksylowa w cząsteczce kwasu antaceno-9-karboksylowego na powierzchni rutyłu (110) pozwala na efektywną adsorpcję (kotwiczenie) dużo mniejszych cząsteczek niż poprzednio badane ftalocyjaniny czy porfiryny. Wyniki badań potwierdziły stawiane wstępnie tezy. Wykazano m.in. preferowane kierunki dyfuzji molekuł na powierzchni rutyłu, ustalono preferowane miejsca adsorpcji oraz współmierną strukturę powierzchniową typu „herringbone” z rekonstrukcją c-(2x2), wskazano stabilizujące oddziaływania typu  $\pi$ - $\pi$  utrzymujące zorientowane pionowo molekuly badanego kwasu karboksylowego i na koniec zbadano mechanizm desorpcji molekuł w funkcji temperatury podłoża. Moim zdaniem, tym ostatnim artykułem Doktorant wykazał się wzorowo opanowanym warsztatem eksperymentalnym, sięgnął po kolejne techniki badawcze, znakomicie opracował wyniki badań, dobrał i opisał ilustracje.

W pracy doktorskiej pojawiło się także zestawienie wszystkich osiągnięć naukowych Doktoranta. Z tego zestawienia wynika, że Doktorant jest współautorem 3 innych artykułów, niewchodzących do ocenianej pracy doktorskiej, opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR. Ponadto prezentował komunikaty naukowe w formie plakatów oraz wystąpień ustnych podczas konferencji krajowych i zagranicznych. Był także realizatorem 3 grantów wewnętrznych na UJ oraz jednego grantu OPUS, którym kierował Promotor pracy doktorskiej. Uważam, że ten dorobek jest znaczący i charakteryzuje Doktoranta, jako aktywnego i systematycznie rozwijającego się młodego naukowca. Uważam, że Doktorant znakomicie wykorzystał warunki stworzone przez promotora oraz międzynarodową i krajową współpracę promotora dr hab. Bartosza Sucha, prof. UJ. W mojej ocenie oraz z punktu widzenia nowych uregulowań prawnych dotyczących przewodów doktorskich, uważam ocenianą pracę doktorską za bardzo dobrą.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz.882) – przedstawiony zbiór publikacji, w których udział Doktoranta był dominujący lub znaczący, reprezentuje merytorycznie bardzo wysoki poziom zarówno w zakresie przedstawionych wyników eksperymentalnych, jak i dyskusji wyników. Prace te zawierają oryginalne rozwiązania zagadnienia naukowego, są bardzo dobrze zredagowane, a treści w nich zawarte wskazują, że wiodący autor (Doktorant) jest bardzo dobrym eksperymentatorem, który opanował kilka, wzajemnie się uzupełniających technik badawczych oraz potrafi przeprowadzić wnikliwą dyskusję wyników korzystając z obliczeń i modeli teoretycznych.

Wniosuję o dopuszczenie mgr. Łukasza Bodka do publicznej obrony pracy doktorskiej przed Radą Dyscypliny Nauki Fizyczne na Uniwersytecie Jagiellońskim.



.....  
*Ryszard Czajka*