



prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel. +48 61 665 3720, fax +48 61 665 3649  
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 29.01.2017 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Maruszewskiej-Szewczyk**

z tytułu

***„Barwniki azometinowe i heterocykliczne pochodne pirolu – synteza,  
właściwości i zastosowanie”***

opracowana na zlecenie Pani Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej.

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Maruszewskiej-Szewczyk została zrealizowana w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników, pod kierunkiem dra hab. Radosława Podsiadłego.

Ograniczenia wynikające z wyczerpywania się naturalnych surowców energetycznych, rosnąca świadomość społeczna, jak i postęp technologiczny implikują rozwój badań nad wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii i ich transferem do zastosowań przemysłowych, jak i codziennego życia. Jednym z takich kierunków są nowe źródła energii bazujące na układach fotowoltaicznych. Znane są liczne konstrukcje fotoogniw, jednak istotne znaczenie stanowią ogniwa fotowoltaiczne sensybilizowane barwnikami (z ang. *Dye-Sensitized Solar Cells – DSSCs*). Nad tego typu materiałami prowadzone są badania w licznych ośrodkach naukowych zagranicznych, jak również w Polsce. Świadczą o tym przytoczone dane statystyczne (baza SCOPUS z dn. 29.01.2017 r.). I tak dla zagadnienia *photovoltaic cells* stwierdzono 196 177 doniesień publikacyjnych, z kolei dla frazy *Dye-Sensitized Solar Cells* czy *DSSCs*: 84 435 rekordów. Nie bez znaczenia są badania skoncentrowane na konstruowaniu ogniw słonecznych wykorzystujących kropki kwantowe (*quantum dot solar cells*) – 44 741 publikacji, czy ich wytwarzanie w oparciu o nieorganiczne, nanokrystaliczne materiały (*perovskite solar cells*: 14 019 doniesień literaturowych oraz *nanocrystalline solar cells*: 62 564 artykułów). Ta olbrzymia ilość danych źródłowych świadczy o istotności problemu, którym w swoich badaniach zajęła się Pani mgr inż. Anna Maruszewska-Szewczyk. Wartym

podkreślenia jest fakt, że komponenty na bazie zaawansowanych barwników organicznych są konkurencyjne i nadal stanowią alternatywę do innych rozwiązań technicznych. Uważam więc, że tematyka podjęta przez Doktorantkę jest aktualna, oryginalna, a co najważniejsze istotna z punktu widzenia rozwoju nauki i techniki.

Doktorantka, dokonując rzetelnej weryfikacji aktualnego stanu wiedzy, jak i nieporuszonych dotychczas kwestii, sformułowała złożony cel i zakres pracy, który obejmował m.in.:

- ✓ określenie wpływu położenia i ilości grup hydroksylowych w strukturze modelowych barwników azometinowych na efektywność procesu adsorpcji barwników na powierzchni tlenku tytanu(IV),
- ✓ optymalizację metod syntezy nowej grupy barwników opartych o szkielet 2-fenylazometino-5-fenylazopirołu,
- ✓ wykorzystanie barwników azometinowych, jako sensybilizatorów w układach DSSC.

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na 118 stronach maszynopisu, co dowodzi o jej syntetycznym opracowaniu. Pierwszy element pracy to *Streszczenie*, a kolejny *Wykaz skrótów i symboli*. Dalsze rozdziały stanowią *Wprowadzenie*, *Cel i zakres pracy* oraz *Przegląd literaturowy*. Następnie Doktorantka zawarła *Badania własne*, *Część doświadczalną*, a także *Podsumowanie* i *wnioski*. Całość pracy wieńczą: *Dorobek naukowy* i *Bibliografia*. Struktura pracy nie jest klasyczna, jest typowa dla prac naukowych (w tym doktorskich), gdzie elementy eksperymentalne zamieszcza się na końcu dysertacji. Dziwi nieco brak streszczenia w języku angielskim, które wprowadzić nie jest obligatoryjne, ale powszechne.

W części literaturowej dysertacji Pani mgr inż. Anna Maruszewska-Szewczyk wprowadziła czytelnika do tematyki ogniw fotowoltaicznych, przybliżając ich genezę rozwoju, jak i ogólną zasadę działania. Kluczowy element tej części rozprawy dotyczy opisu ogniw fotowoltaicznych sensybilizowanych barwnikami (DSSCs). Doktorantka scharakteryzowała barwniki metaloorganiczne (kompleksy rutenu, osmu, jak również Fe, Pt czy Cu). Zwróciła także uwagę na barwniki organiczne wolne od metalu (D- $\pi$ -A), które odznaczają się ogromną różnorodnością struktur, wysokimi współczynnikami ekstynkcji molowej, prostotą syntezy oraz relatywnie niskimi kosztami produkcji. Wymienić tu można barwniki kumarynowe, indolinowe, tetrahydrochinolinowe, triaryloamionowe, heteroantracenowe, kabazolowe, pochodne kwasu kwadratowego i wiele innych. Z kolei jeden z podrozdziałów pracy doktorskiej dedykowany jest próbom łączenia barwnika z powierzchnią półprzewodnika tlenkowego. Uważam, że ten rozdział potraktowano nieco lakonicznie, a zamieszczony na

str. 52 rysunek zawiera, wg mojej wiedzy, pewne nieprawidłowości. Również rozdział nt. zastosowań ogniów fotowoltaicznych typu DSSC nie jest rozbudowany, a istota znaczenia praktycznego tych układów wydaje się być ogromna. Całość przeglądu literaturowego zamyka rozdział poświęcony związkom (zasadom) Schiffa.

Pani mgr inż. Anna Maruszewska-Szewczyk w ramach prac eksperymentalnych zsyntezowała 17 barwników, spośród których barwniki oparte o szkielet 2-fenylazometino-5-fenylazopirolo są barwnikami nowymi, dotychczas nieopisanymi w literaturze. Modelowe barwniki azometinowe Doktorantka otrzymała z wydajnością 12 - 88%, z kolei pochodne 1-*H*-pirolu otrzymano z wydajnością 39 - 92% w wyniku trójetapowej reakcji.

Widma absorpcyjne posłużyły Autorce pracy do scharakteryzowania właściwości spektroskopowych otrzymanych barwników. Stwierdzono, że maksimum absorpcji barwników azometinowych mieści się w zakresie 338 - 451 nm. Wykazano ponadto, że otrzymane barwniki charakteryzują się wysokimi molowymi współczynnikami ekstynkcji, z wyjątkiem jednego.

W przypadku barwników pochodnych azopirolo-2-karboaldehydu maksimum absorpcji mieści się w zakresie 350 - 440 nm. Barwniki, w których grupa karboksylowa położona jest w pozycji *para* do wiązania azometinowego posiadają dodatkowe pasmo w zakresie 481 - 656 nm.

Na podstawie badań elektrochemicznych, zrealizowanych i opisanych przez Doktorantkę ocenianej pracy, dokonano pomiarów potencjału utleniania barwników oraz określono wartości energii orbitali HOMO i LUMO. Stwierdzono, że elektrochemiczne utlenianie barwników jest procesem nieodwracalnym, jednoetapowym. Na podstawie uzyskanych wartości energii wykazano także, że forma utleniona barwników jest wyższa niż potencjał redukcji elektrolitu jodkowego, stąd barwnik będzie skutecznie redukował się za pomocą jonów jodkowych. Z kolei wartości orbitalu LUMO są niższe niż energia pasma przewodnictwa TiO<sub>2</sub>, co wskazuje na możliwość „przenoszenia” elektronów ze wzbudzonej cząsteczki barwnika do pasma przewodzenia ditlenku tytanu.

Za bardzo wartościowy etap prac uważam sorpcję barwników azometinowych i pochodnych 1-*H*-pirolu na półprzewodniku tlenkowym typu TiO<sub>2</sub>. Doktorantka na podstawie zrealizowanych badań wykazała, że główny wpływ na adsorpcję barwnika ma zarówno jego budowa chemiczna, jak i jego zastosowane wyjściowe stężenie. Udowodniono, że w przypadku barwników azometinowych wprowadzenie grupy hydroksylowej do części barwnika pełniącej funkcję donora elektronów poprawiło skuteczność adsorpcji na TiO<sub>2</sub>. Największą skuteczność (96%) zaobserwowano dla barwnika azometinowego, zawierającego w swojej strukturze dwie grupy β-hydroksylowe.

W dalszej kolejności poddano testom adsorpcyjnym barwniki pochodne azo-1-*H*-pirolu. Wykazano, że na wydajność adsorpcji istotnie wpływa wprowadzenie grupy karboksylowej do struktury tego typu barwnika. Obecność tej grupy jest niezbędna, aby barwnik mógł efektywnie osadzić się na półprzewodniku. Dla barwników, które zawierają dwie grupy -COOH wydajność wyniosła 80%. Natomiast jeden barwnik adsorbował się na powierzchni  $\text{TiO}_2$  aż ze 100-procentową skutecznością.

Dla wybranej grupy barwników przeprowadzono również eksperymenty mające na celu określenie mechanizmu adsorpcji zsyntezowanych barwników na powierzchni ditlenku tytanu. Uzyskane dane eksperymentalne wykazały dobrą zależność z wartościami danych wyznaczonych z obliczeń wykazując, że adsorpcję barwników doskonale opisuje model kinetyczny reakcji pseudo-drugiego rzędu. Doktorantka stwierdziła, że w przypadku tego modelu na szybkość procesu może mieć wpływ sorpcja chemiczna lub chemisorpcja z udziałem sił walencyjnych wynikających z podziału lub wymiany elektronów pomiędzy  $\text{TiO}_2$  i barwnikiem. Istotna jest również zdolność sorpcyjna, która zależy od miejsc aktywnych na  $\text{TiO}_2$ . Pragnę w tym miejscu nadmienić, że tlenek tytanu(IV) jest generalnie biernym materiałem, czego wynikiem jest stosunkowo mała ilość grup reaktywnych (wynikająca z metodyki jego otrzymywania), jak i relatywnie słabo rozwinięta struktura porowata. Stąd zaobserwowano, że przy wyższym stężeniu barwnika zmniejsza się stała szybkości  $k_2$ , przy której nastąpi nasycenie powierzchni ditlenku tytanu.

Chciałbym ponadto podkreślić, że aby opisać w pełni mechanizm oddziaływań konieczne jest wyznaczenie izoterm adsorpcji (choćby Langmuira i Freundlicha). Dodatkowo należałoby wykonać zaawansowane badania spektroskopowe (XPS, CP MAS NMR, etc.).

W końcowym etapie badań mgr inż. Anna Maruszewska-Szewczyk zastosowała wewnątrzcząsteczkowy dyfuzyjny model kinetyki w celu opisanie mechanizmu adsorpcji barwników. Badania wykonano dla wyselekcjonowanego barwnika. Na podstawie wyników badań kinetycznych wykazano, że adsorpcja może zachodzić w dwóch lub większej ilości etapów. Obserwowane są trzy główne etapy: pierwszy obszar związany z natychmiastową adsorpcją barwnika – występującą głównie na powierzchni  $\text{TiO}_2$ , drugi etap, czyli stopniowa adsorpcja, w którym dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa spowalnia znacznie ograniczając szybkość procesu i obszar trzeci, końcowy etap osiągnięcia równowagi, w którym wewnątrzcząsteczkowa dyfuzja spowalnia z powodu niskiego stężenia barwnika w roztworze. Tak jak już wspominałem powyżej, model dyfuzyjny dla tego układu ma (wg mojej wiedzy) znacznie tylko ogólne.

Wartym podkreślenia jest fakt, że otrzymane przez Doktorantkę układy mają istotne znaczenie utylitarne.

Oceniając pracę w ujęciu edytorskim stwierdzam, że ogólnie jest ona zredagowana poprawnie językowo i stylistycznie. Niemniej jednak, Doktorantka nie ustrzegła się licznych błędów czy nieprawidłowości. Ze względu na fakt, że ich ranga jest dość mała, nie artykułuję ich bezpośrednio w przygotowanej opinii. Natomiast najistotniejsze kwestie merytoryczne przedstawiam poniżej:

1. str. 15. Powtórzenie – PbS.
2. str. 24. Błędnie zilustrowane struktury barwników (XI-XIII).
3. str. 52. Jak nadmieniono w treści opinii, zaproponowany mechanizm oddziaływań grupy karboksylowej poprzez wiązania wodorowe z powierzchnią tlenku tytanu(IV) nie jest poprawny.
4. Wartym wydaje się skonfrontowanie zalet i wad sensybilizatorów organicznych (barwników) w porównaniu do układów nieorganicznych (perowskity, kropki kwantowe). W szczególności nowej generacji ogniwa fotowoltaiczne, wytwarzane na bazie tytanianów(IV) wapnia, mogą być realną alternatywą dla układów na bazie barwników organicznych. Proszę o komentarz w tej kwestii.
5. Str. 75-76. Tytuły zamieszczonych tabel nie uwzględniają kluczowych informacji.
6. Str. 78. Jak się domyślam, rys. 22 jest wynikiem zaczerpnięcia go z literatury, stąd koniecznym wydaje się jej cytowanie, w jego podpisie. Niemniej jednak, zaproponowane rodzaje kompleksów są natomiast cytowane w tekście (str. 77).
7. Autorka pracy nie podaje dokładnych danych o rodzaju zastosowanego materiału półprzewodnikowego (TiO<sub>2</sub>). Parametry dyspersyjno-morfologiczne, jak i strukturalne (powierzchnia właściwa, wielkość i objętość porów, rozmiar krystalitów) mają kluczowe znaczenie użytkowe, jak i implikują efektywność sorpcyjną, chociażby testowanych barwników.
8. Str. 84. Nazwa rozdziału 5.1. „Uwagi ogólne” stanowi raczej ogólne informacje – i tak osobiście nazwałbym tę część pracy.

Proszę aby Doktorantka, podczas publicznej obrony pracy odniosła się tylko do najważniejszych kwestii, gdyż większość uwag, pytań czy komentarzy wynika z obowiązku recenzenta, jakim jest ich wskazanie czy zaznaczenie, a z pewnością nie pomniejszając one wysokiej wartości merytorycznej ocenianej rozprawy.

Chciałbym wyraźnie podkreślić bardzo wysoką wartość naukową i utylitarą zrealizowanej pracy, co jednoznacznie potwierdzają osiągnięcia wynalazcze i publikacyjne Doktorantki.

Pani mgr inż. Anna Maruszewska-Szewczyk jest współautorką 4 oryginalnych publikacji (*Dyes and Pigments* – 1 praca, *Coloration Technology* – 3 artykuły), w tym 2 bezpośrednio związanych z zagadnieniami opisanymi w dysertacji. Warty podkreślenia, jest fakt, że Pani mgr inż. Anna Maruszewska-Szewczyk jest współtwórczynią dwóch patentów i jednego zgłoszenia wynalazku, co w świetle znaczenia praktycznego uzyskanych rezultatów jest niezmiernie ważne czy nawet kluczowe. Doktorantka jest również współautorką prac opublikowanych w materiałach pokonferencyjnych. Swoje rezultaty przedstawiała w formie licznych komunikatów czy plakatów, na konferencjach o zasięgu krajowym, jak i międzynarodowym.

W tym miejscu chciałbym zaznaczyć istotny wkład mgr inż. Anny Maruszewskiej-Szewczyk w rozwój technologii chemicznej i dziedzin pokrewnych. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz ich wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o niekwestionowanych wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki rozprawy i są dowodem Jej wysokiego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych czy realizacji pracy w przemyśle.

**Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Maruszewskiej-Szewczyk „Barwniki azometinowe i heterocykliczne pochodne pirolu – synteza, właściwości i zastosowanie” oraz zawartej w dysertacji aktywności naukowej jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r., wraz z późniejszymi zmianami), wnioskuję ponadto do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

