

dr hab. Magdalena Barwiołek, prof. UMK
Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej
Zespół Chemii Bionieorganicznej i Koordynacyjnej
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

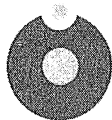
Toruń, 12-09-2022

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Marka Wojciechowskiego
z tytułem
„Synteza, funkcjonalizacja i fotokatalityczne właściwości dwuwymiarowych
krystalicznych węglików tytanu”**

Przedstawiona do oceny praca doktorska została przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Wandy Ziemkowskiej. Badania zostały wykonane w Zakładzie Katalizy i Chemii Metaloorganicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Rozprawa została napisana na 154 stronach, zawiera wszystkie przewidziane ustawą elementy w tym Streszczenie w języku angielskim. W aneksie został przedstawiony wykaz osiągnięć naukowych Kandydata do stopnia naukowego doktora. Krótki rozdział opisujący dorobek naukowy Doktoranta dokumentuje współautorstwo w 25 pracach z listy JCR, 4 patentach oraz 5 doniesieniach konferencyjnych zarówno krajowych jak i międzynarodowych.

Praca została dobrze napisana pod względem językowym. Pojawiło się zaledwie kilka błędów edycyjnych. Usterki te jednak w żaden sposób nie wpływają na moją bardzo pozytywną ocenę pracy. Rozprawa została napisana w bardzo przemyślany sposób i jest pracą kompletną zarówno pod względem wykonania jak i opisu wyników i ich interpretacji, co wskazuje na dojrzałość naukową Doktoranta.

Mgr inż. Tomasz Marek Wojciechowski podjął się realizacji bardzo istotnej i aktualnej problematyki dotyczącej poszukiwania nowych dwuwymiarowych materiałów, które dzięki swojej strukturze i zwiększonej powierzchni w stosunku do materiałów warstwowych, mogą wykazywać unikalne właściwości elektroniczne, optyczne, magnetyczne czy mechaniczne. Pierwsze doniesienia o materiałach 2D pochodzą z 2011 roku, kiedy to pojawiły się prace



opisujące nową grupę materiałów (fazy MXenes) charakteryzujących się anizotropową strukturą krystaliczną podobną do grafenu. Fazy te można poddać szeregowi modyfikacji co skutkuje możliwościami ich zastosowania m.in. w procesie usuwania zanieczyszczeń ze środowiska czy oczyszczania wody. Dodatkowo, ostatnio coraz więcej uwagi poświęca się fotokatalitycznemu rozkładowi zanieczyszczeń przy użyciu fotokatalizatorów półprzewodnikowych i energii Uv-Vis ze względu na możliwość fotokatalicznego rozkładu związków organicznych obecnych w wodzie, glebie czy powietrzu na proste związki nieorganiczne.

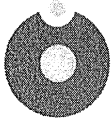
W związku z tym poszukuje się nowych materiałów o cechach fotokatalitycznych, które znajdują zastosowanie w procesach oczyszczania środowiska. Tematyka przedstawionej mi do oceny pracy badawczej doskonale wpisuje się w ten trend dotyczący poszukiwania wymienników grafenu na fazy MXenes jako nowej rodziny materiałów 2D o większej fotokatalitycznej skuteczności w działaniu.

Wyniki uzyskane przez Doktoranta można uznać za oryginalny wkład w rozwój chemii materiałów o potencjalnych cechach fotokatalitycznych.

Głównym celem recenzowanej pracy były badania nad syntezą, właściwościami i zastosowaniem krystalicznych węglików tytanu 2D (faz MXenes). Realizacja tych celów sprowadzała się do:

i) opracowania wydajnej metody syntezy krystalicznych węglików tytanu 2D o składzie Ti_2C oraz Ti_3C_2 z odpowiednich faz MAX; ii) określenia rodzaju grup funkcyjnych obecnych na powierzchni warstw MXenes w zależności od metody otrzymywania warstwy; iii) wykorzystania istniejących grup funkcyjnych na powierzchni nanowarstw MXenes do dalszej funkcjonalizacji powierzchni za pomocą związków metaloorganicznych w celu trwałego osadzenia tlenków metali grupy 13 na powierzchni MXenes; iiiii) wykorzystania uzyskanych sfunkcjonalizowanych MXenes jako fotokatalizatorów do rozkładu związków organicznych będących zanieczyszczeniami wód w środowisku oraz określenia właściwości półprzewodnikowych sfunkcjonalizowanych MXenes poprzez pomiar przerwy energetycznej pod kątem ich zastosowań w fotokatalizie.

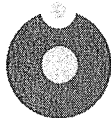
Przedstawiona do oceny praca rozpoczyna się streszczeniem, w języku polskim oraz angielskim. Kolejno, pojawiają się wprowadzenie w którym Doktorant uzasadnił swoje zainteresowanie podjętym tematem, cel główny, a także cele szczegółowe prowadzonych badań.



Przegląd literatury oraz podsumowanie wyników badań prowadzonych przez innych naukowców pozwoliły na jasne uwypuklenie celowości podjętej przez Doktoranta tematyki badawczej.

W „Części literaturowej” podzielonej na 3 główne podrozdziały Doktorant scharakteryzował fazy MAX jako materiały wyjściowe do uzyskiwania faz MXenes. Następnie opisane zostały MXenes-ich budowa, metody otrzymywania, właściwości, zastosowanie oraz funkcjonalizacja powierzchni. Ostatni podrozdział dotyczy właściwości fotokatalitycznych faz MXenes. „Część literaturowa” obejmuje 27 stron oraz 248 pozycji literaturowych w znaczącym stopniu opartych na doniesieniach z ostatnich 10 lat, co podkreśla aktualność podjętej przez Pana magistra tematyki badawczej oraz może ona stanowić doskonałe kompendium wiedzy o obecnie panujących trendach, a licznie przytoczone dane wskazują na dogłębną analizę tej tematyki przez Autora. W tej części w ostatnim podrozdziale pojawiła się niekonsekwencja w numeracji kolejnych podrozdziałów. Na rysunku 14 przedstawiono funkcje faz Mxenes opisujące właściwości katalityczne, które na Rysunku 14 oznaczone zostały indeksami a, b...d. W późniejszym opisie natomiast pojawiły się rozdziały 1, 2, 3 zamiast indeksów lub jakiegokolwiek innej formy odnoszącej się do Rysunku 14.

Kolejny rozdział zatytułowany „Część doświadczalna” obejmuje 12 stron i zawiera szczegółowy opis syntez faz MAX i MXenes oraz interkalacji fazy Ti_3C_2 MXenes. Wszystkie syntezы są opisane bardzo starannie. W tym rozdziale znalazła się też obszerna charakterystyka wykorzystanych metod badawczych. Opisane zostały metody fizykochemiczne zastosowane do analizy otrzymanych faz: pomiaru potencjału zeta, badań rozkładu wielkości średnicy hydrodynamicznej metodą DLS, analizy kształtu, analizy powierzchniowych grup funkcyjnych za pomocą spektroskopii FT IR, badania adsorpcji promieniowania za pomocą metody UV-Vis, spektroskopia XPS, mikroskopie SEM oraz TEM. Ponadto opisano procedurę dotyczącą analizy porowatości faz, pomiaru pasma wzbronionego, metodykę pomiaru aktywności fotokatalitycznej oraz analizę termogravimetryczną. Przy opisie XPS Doktorant użył określenia „Chemię powierzchni badanych materiałów...” jest to niewątpliwie żargon, którego należałoby unikać w rozprawie naukowej. Należało raczej napisać skład pierwiastkowy powierzchni, czy też budowę określić za pomocą....



Niewątpliwym atutem rozprawy jest przedstawienie w postaci graficznej wyników pracy, co zdecydowanie ułatwia lekturę dysertacji.

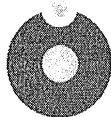
Najobszerniejszą część rozprawy obejmującą 62 strony stanowi rozdział „Wyniki badań i dyskusja wyników” zawierający wyniki badań, ich analizę i finalnie dyskusję. Ten rozdział został podzielony na 3 części: pierwsza dotyczy charakterystyki faz MXene uzyskanych na drodze różnych metod trawienia za pomocą analiz: potencjału zeta, DLS, kształtu, FT-IR, UV-Vis, XPS oraz analizy XRD. Druga część została poświęcona właściwościom fotokatalitycznym próbek Ti_2C modyfikowanych powierzchniowo metalami i tlenkami metali. W ostatniej, trzeciej części przedstawiono rezultaty interkalacji Ti_3C_2 alkoholami Al, Ga oraz In. Praca zakończona jest podsumowaniem i wnioskami.

Na podkreślenie zasługuje mnogość przeprowadzonych przez Pana Magistra procesów trawienia i delaminacji. Efektem tych badań była konkluzja, że na stabilność otrzymanych faz MAXenes w układzie koloidalnym mają wpływ nie tylko substraty wykorzystane podczas procesu ekspandowania, ale także fakt użycia bądź nie związków interkalujących w procesie delaminacji.

Otrzymane dane eksperymentalne są przejrzysto zaprezentowane i opatrzone odpowiednim komentarzem. Wyraźnie widać bardzo dużą biegłość Autora w posługiwaniu się opisywanymi technikami badawczymi. Zestawienie danych w postaci licznych tabel zdecydowanie ułatwia lekturę rozprawy. Ta część pracy jest bogato ilustrowana widmami XPS, UV-Vis, FTIR DRIFT, zdjęciami SEM, EDX, TEM- stanowi to ogromny atut przedstawionej do oceny pracy.

Autor wykazał, że każda z zastosowanych przez Niego mieszanin w procesie trawienia faz Ti_3AlC_2 prowadzi do uzyskania ekspandowanych struktur Ti_3C_2 , z tym, że najlepsze wyniki- najmniej zanieczyszczoną fazę uzyskano gdy posłużono się mieszaniną stężonego HF.

Dodatkowo mgr Wojciechowski na podstawie wyników analiz XPS oraz FTIR potwierdził obecność grup funkcyjnych: OH, =O czy F- na powierzchni faz po ich aktywacji, a także TiO_2 niezależnie od metody syntezy faz. Bardzo ważnym i świadczącym o dojrzałości naukowej Doktoranta jest opracowanie metody syntezy zaawansowanych materiałów funkcjonalnych: Ti_3C_2/Al^{3+} , Ti_3C_2/In^{3+} oraz Ti_3C_2/Ga^{3+} , przy użyciu trzech związków metaloorganicznych: Et_3Al , Me_3In oraz Et_3Ga jako prekursorów alkoholów metali z modyfikowaną powierzchnią



fazy Ti_3C_2 alkoholami glinu, indu oraz galu. Wskazuje to na dobry warsztat badawczy Doktoranta.

Ostatnim etapem pracy badawczej opisanym w rozprawie są badania aktywności fotokatalitycznej fazy Ti_2C otrzymanej na drodze trawienia za pomocą stężonego HF wybranej przez Doktoranta ze względu na obecność najmniejszej ilości zanieczyszczeń w uzyskanej powierzchni. Autor przeprowadził badania dotyczące wpływu rodzaju metalu oraz tlenku metalu na aktywność fotokatalityczną faz. Uzyskane nanokompozyty wykazywały wysoką aktywność fotodegradacji kwasu salicylowego rzędu 86,1-97,1% zdegradowanego po 3h. Mnogość technik badawczych, którymi posługuje się Doktorant kolejny raz podkreśla Jego dojrzałość naukową i potencjał badawczy. W ostatnim rozdziale Autor zaproponował mechanizm fotokatalityczny dla badanego układu, udowadniając, że fotoindukowane elektrony z pasma przewodnictwa TiO_2 migrują do metalicznego Ti_2C wydłużając tym samym żywotność elektronów i dziur. Doktorant wykazał ponadto, że spośród wykorzystanej do modyfikacji fazy grupy związków (Ag , Ag_2O , PdO , Pd , Au) jedynie obecność Ag i Ag_2O poprawiła aktywność fotokatalityczną fazy o ok. 5,5%. Jednocześnie faza niemodyfikowana Ti_2C charakteryzowała się wysoką aktywnością w reakcji fotodegradacji. Otrzymane dane eksperymentalne są bardzo przejrzysto zaprezentowane i opatrzone odpowiednim komentarzem.

Doktorant włożył ogromny nakład pracy w realizację założonych celów co znalazło odzwierciedlenie w rozdziale podsumowanie i wnioski.

Do największych osiągnięć Doktoranta zaliczam:

1. opracowanie optymalnych warunków trawienia i delaminacji w celu uzyskania faz MXene Ti_3C_2
2. opracowanie metody syntezy zaawansowanych materiałów funkcjonalnych: Ti_3C_2/Al^{3+} , Ti_3C_2/In^{3+} oraz Ti_3C_2/Ga^{3+} , przy użyciu trzech związków metaloorganicznych: Et_3Al , Me_3In oraz Et_3Ga jako prekursorów alkoholów metali z modyfikowaną powierzchnią fazy Ti_3C_2 alkoholami glinu, indu oraz galu.
3. zaproponowanie mechanizmu fotokatalitycznego uzyskanych faz MXenes.

Problemy do wyjaśnienia i przedyskutowania:



1. W podsumowaniu Doktorant pisze, że wielkość przerwy wzbronionej nie ma większego wpływu na aktywność fotokatalityczną faz. Pojawia się stwierdzenie, że zależy ona najprawdopodobniej od innych czynników. Czy Doktorant mógłby wyjaśnić jakie inne czynniki ma na myśli?
2. Które badania Doktorant wykonywał samodzielnie?
3. Proszę o nakreślenie perspektyw badawczych związanych z tą tematyką.

Reasumując, chciałabym podkreślić, że cele badawcze zostały zrealizowane na wysokim poziomie, a wyniki opublikowane w prestiżowych periodykach (Journal Citation Reports -JCR) 25 publikacji, znajdując uznanie wśród recenzentów i edytorów stawiających wysokie wymagania publikowanym tam artykułom. W 3 publikacjach *Nano Structures&Nano Objects*, *Applied Organometallic Chemistry* oraz *Inorganic Chemistry* mgr Wojciechowski jest pierwszym współautorem, co świadczy o Jego dużym zaangażowaniu w powstanie tych prac. Za swoją działalność naukową Doktorant otrzymał specjalne stypendium naukowe Warszawskiego Konsorcjum Chemicznego (WAKCh) w ramach programu KNOW za rok akademicki 2015/2016, realizował też krajowe projekty Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2018-2021). Jest też współautorem 4 patentów. Swoje badania Doktorant prezentował na 5 konferencjach krajowych jak i międzynarodowych. Ponadto chciałam także podkreślić wysoki poziom merytoryczny Doktoranta.

Tym samym stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymogi właściwej ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym określone w art.13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późn. zmianami) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Tomasza Marka Wojciechowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ze względu na wysoką wartość naukową oraz znaczący dorobek naukowy Doktoranta wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Marka Wojciechowskiego.