



Prof. dr hab. Magdalena Skompska
Kierownik Pracowni Elektrochemii
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
tel.: 22 55 26 411
e-mail: mskomps@chem.uw.edu.pl



Warszawa, 07.10.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Wojciechowskiego, pt.: „Synteza, funkcjonalizacja i fotokatalityczne właściwości dwuwymiarowych krystalicznych węglików tytanu”

Od odkrycia nowej rodziny dwuwymiarowych materiałów o ogólnej nazwie MXenes minęło zaledwie 11 lat, ale w tym czasie opublikowano już tysiące prac na temat ich syntezy, właściwości oraz możliwości aplikacyjnych. Wzrost zainteresowania fazami MXenes jest wykładniczy, co najlepiej ilustrują liczby: około 190 publikacji w roku 2016, około 650 w roku 2018 i aż 2300 w roku 2021. Powstało również wiele patentów, dotyczących metod ich wytwarzania i zastosowań, od elektroniki, poprzez superkondensatory, czujniki, po fotokatalizę i medycynę. Tematyka podjęta w pracy doktorskiej przez mgr inż. Tomasza Wojciechowskiego bardzo dobrze wpisuje się w ten nurt badań. Praca została zrealizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, w Zakładzie Katalizy i Chemii Metaloorganicznej, pod kierunkiem Pani Prof. dr hab. Wandy Ziemkowskiej.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr inż. Tomasza Wojciechowskiego „Synteza, funkcjonalizacja i fotokatalityczne właściwości dwuwymiarowych krystalicznych węglików tytanu” liczy 107 stron i ma standardowy układ, z podziałem na część literaturową (30 stron) i część doświadczalną, obejmującą metodykę badań (12 stron), oraz dyskusję uzyskanych wyników (65 stron). *Bibliografia* obejmuje 257 odnośników literaturowych.

W części literaturowej Doktorant w zwięzły sposób przedstawił budowę i metody otrzymywania faz MXenes, ich właściwości oraz możliwości ich funkcjonalizacji. Fazy te wytwarza się przez wytrawienie warstw atomów A (najczęściej jest to Al) z wyjściowych faz o stechiometrii $M_{n+1}AX_n$, przy użyciu HF. Dzięki dalszym modyfikacjom, polegającym na przyłączaniu pierwiastków, jonów, związków chemicznych i nanocząstek, fazy MXenes znajdują zastosowanie w biosensorach, jako nośniki leków, środki kontrastowe do obrazowania w tomografii komputerowej czy też membrany antybakteryjne. Osobny rozdział Doktorant poświęcił zastosowaniu faz MXenes w fotokatalizie, m.in. do fotoredukcji CO_2 i degradacji związków organicznych.

Do tej części pracy mam kilka uwag, dotyczących niewłaściwych, a w kilku miejscach błędnych sformułowań lub przeoczeń. Zapewne wyniknęły one z pośpiechu, ponieważ liczba tych niedociągnięć rośnie w kolejnych rozdziałach.

Poniżej wymieniam najważniejsze z nich:

1. W tekście na stronie 29 pojawia się faza o skrótce $Ti_3C_2T_x$, ale nigdzie nie znalazłam wyjaśnienia, co się kryje pod oznaczeniem T. Dopiero w trakcie czytania dalszego tekstu można domyślić się, że w ten sposób symbolicznie oznacza się grupę funkcyjną przyłączoną w trakcie trawienia fazy wyjściowej MAX.

2. Na stronie 31 pojawia się sformułowanie „adsorpcja światła” zamiast „absorpcja światła”. Co gorsze, pojawia się ono również w tytule rozdziału 4.1.3.5: „Badanie adsorpcji promieniowania za pomocą metody UV-Vis”.

3. Na stronie 32 Doktorant napisał: „Dlatego fazy MXenes... znajdują zastosowanie m.in. do rozszczepienia wody na wodór i tlen”. Czy rzeczywiście można zastosować samą fazę MXene do rozszczepienia wody na wodór i tlen? Czy przerwa energetyczna i położenie pasm walencyjnego i przewodnictwa tych faz są odpowiednie by taki proces zaszedł?

4. Zupełnie niezrozumiałe jest zdanie na stronie 36: „Gao i wsp. zsyntezowali nanokompozyty TiO_2/Ti_3C_2 z wykorzystaniem $TiSO_4$ jako prekursora degradacji oranżu metylowego”?

5. W wielu miejscach Doktorant posługuje się pewnymi skrótami myślowymi, które utrudniają zrozumienie tekstu. Oto kilka przykładów:

- na stronie 38: „wydajność reakcji fotokatalitycznej jest poniżej oczekiwań, m.in. z powodu „nieodpowiednich powierzchniowo aktywnych miejsc fotokatalizatora”

- „wieloczynnikowy system hybrydowy” (strona 38)

- „rozdział fotowzbudzonych par elektronów” (również na stronie 38) - zapewne Autor miał na myśli separację fotowzgenerowanych par elektron-dziura,

- czym jest „nośnik fazowy” w zdaniu: „odpowiedni bliski kontakt pomiędzy fazami MXenes, a różnymi fotokatalizatorami półprzewodnikowymi w celu uzyskania stabilnej i szybkiej migracji nośnika fazowego” (strona 43)?

- „Fazy MXenes... mogą działać jako centra pułapkowania nośników i wzbogacać fotowzbudzone elektrony oraz dziury”, oraz „Wprowadzenie wbudowanego pola elektrycznego ze złącza Schottky’ego jest skuteczną strategią poprawy wydajności separacji przestrzeni nośników” (również strona 43).

Po lekturze części literaturowej niniejszej pracy utwierdzam się w przekonaniu, że dobrze byłoby wprowadzić system panujący na przykład we Francji, który zobowiązuje Doktoranta do naniesienia poprawek do rozprawy po uwagach recenzentów, przedyskutowanych w trakcie obrony. Często bowiem prace doktorskie są dla studentów i magistrantów pierwszym źródłem wiedzy przy zgłębianiu nowej dla nich tematyki badawczej i dobrze byłoby oddawać w ich ręce teksty pozbawione tego typu uchybień.

W części doświadczalnej pracy w rozdziale 4.1 (Metodyka badań) zostały przedstawione procedury, zastosowane do wytworzenia i funkcjonalizacji faz Ti_3C_2 . Ponieważ niektóre z nich zostały określone symbolami WOJ 87 - WOJ 94, to wnioskuję, że mieszaniny o zaproponowanym przez Doktoranta składzie nie były dotychczas stosowane w literaturze do trawienia wyjściowej fazy Ti_3AlC_2 . Następnie, otrzymane fazy Ti_3C_2 zostały scharakteryzowane różnorodnymi metodami fizykochemicznymi: XRD, SEM, XPS, DLS, spektroskopią FTIR i spektroskopią absorpcyjną w zakresie UV-Vis.

Celem pierwszej części badań było sprawdzenie jak skład mieszaniny używanej do wytrawiania warstw glinu z wyjściowej fazy Ti_3AlC_2 wpływa na rodzaj grup funkcyjnych przyłączających się do powierzchni wytworzonego Ti_3C_2 . Stosowane były również roztwory trzech różnych związków (TBAOH, TMAOH i TBAF) do delaminacji uzyskanych faz. Poprzez pomiar potencjału zeta Doktorant ustalił, że największą stabilność wykazują zawiesiny przygotowane z faz wytrawionych w mieszaninie stężonego HCl i $NaHF_2$, lub w stężonym HF

i delaminowane w wodzie destylowanej. Szkoda, że nie udało się powiązać tych rezultatów z widmami FTIR i ustalić, które z grup funkcyjnych mają dominujące znaczenie w procesie modyfikacji. Na prawie wszystkich widmach przedstawionych na Rys 27 A, D i E widoczne są bardzo silne pasma przy liczbie falowej 2363 cm^{-1} , pochodzące drgań $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (a nie jak podał Doktorant od drgań $\text{C}=\text{O}=\text{C}$!). Ich obecność świadczy o niecałkowitym usunięciu CO_2 przed pomiarem, bardzo utrudniając porównawczą analizę ilościową widm. Czy widma przedstawione na rys. 27 są rzeczywiście widmami absorpcyjnymi, tak jak sugeruje opis osi?

W wyniku dalszych badań udało się natomiast Doktorantowi skorelować wielkość potencjału zeta z wielkością średnicy hydrodynamicznej nanocząstek koloidalnych metodą DLS. Mam jednak zastrzeżenie do sformułowania na stronie 61: „można powiedzieć, że wraz ze wzrostem wielkości średnicy hydrodynamicznej wartość bezwzględna potencjału zeta maleje”. Wydaje się, że związek przyczynowo skutkowy był odwrotny. Częstki koloidalne o małym ujemnym potencjale zeta uległy prawdopodobnie agregacji, bowiem ładunek powierzchniowy nie był wystarczająco duży aby temu zapobiec.

Próbki przygotowane przez Doktoranta różniły się znacznie transmitancją w obszarze UV-vis. Czy można to w jakiś sposób powiązać z wielkością ziaren?

Skład pierwiastkowy wytworzonych i eksfoliowanych faz został określony poprzez analizę widm XPS. Zgodnie z oczekiwaniami, we wszystkich próbkach stwierdzono obecność Ti, C, O i F. W niektórych próbkach były obecne również inne pierwiastki takie, jak Al, Na, K, stanowiące pozostałość po trawieniu, dlatego więc ich zawartość nie została podana w Tabelach 3-6? Ponadto, w tabelach tych prawidłową nazwą nagłówka drugiej kolumny powinna być „energia wiązania”, a nie „pozycja wiązania”.

Na stronach 82-84 w rozdziale zatytułowanym „Analiza XRD”, przedstawione zostały dyfraktogramy pięciu próbek Ti_3C_2 przygotowanych w różny sposób. Doktorant nie przedstawił jednak żadnej analizy tych wyników, ani wniosków, chociaż pobieżne nawet porównanie zamieszczonych dyfraktogramów (na rys. 35, 36 i 38) sugeruje, że istnieją spore różnice w składzie i/lub budowie krystalicznej badanych próbek. Proszę więc Doktoranta o wyjaśnienie tych różnic w trakcie obrony.

W rozdziale 5.2 Doktorant przechodzi do badań fotokatalitycznych, ale pewnym zaskoczeniem jest fakt, że zostały one przeprowadzone nie na układach wcześniej scharakteryzowanych, czyli Ti_3C_2 , lecz z użyciem fazy Ti_2C . Zostało to uzasadnione następująco: „Dzięki podobnej strukturze fazy Ti_3C_2 do fazy Ti_2C , badania nad doбором optymalnej metody trawienia mogą zostać z powodzeniem wykorzystane do otrzymania fazy Ti_2C z wyjściowej fazy Ti_2AlC . Badania fotokatalityczne zostały przeprowadzone dla fazy Ti_2C ponieważ ze względu na mniejszą ilość warstw w strukturze fazy Ti_2C atomy tlenu są bardziej dostępne”. Zapewne tak jest rzeczywiście, ale z własnego doświadczenia wiem, że nie można tego typu analogii przyjąć bez jakiegokolwiek weryfikacji. Jeśli Doktorant nie chciał powtarzać cyklu zapewne żmudnych syntez i czasochłonnych badań fizykochemicznych, można było wybrać np. dwie lub trzy metody trawienia fazy Ti_2AlC i jej delaminacji, analogiczne do tych zastosowanych dla Ti_3AlC_2 , żeby udowodnić, że w obu przypadkach uzyskuje się podobne wyniki. Obecność grup powierzchniowych, wielkość ziaren itp. mogą mieć bowiem kluczowe znaczenie dla dalszej modyfikacji fazy, a ostatecznie dla wydajności fotokatalitycznej wytworzonych na ich bazie układów.

Do badań fotokatalitycznych, fazy Ti_2C zostały zmodyfikowane powierzchniowo metalami lub tlenkami metali: $\text{Ti}_2\text{C}/3\%\text{TiO}_2$, $\text{Ti}_2\text{C}/3\%\text{TiO}_2/1\%\text{Ag}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2\text{C}/3\%\text{TiO}_2/1\%\text{PdO}$, $\text{Ti}_2\text{C}/3\%\text{TiO}_2/1\%\text{Pd}$, $\text{Ti}_2\text{C}/3\%\text{TiO}_2/1\%\text{Au}$. W pracy brakuje jednak wyjaśnienia jak należy rozumieć podane w % ilości tlenków i nanocząstek metali, ani w jaki sposób zostały one

określone. Z badań, przeprowadzonych dla fazy Ti_3C_2 wynika, że próbka wytrawiona w HF zawierała na powierzchni 1,96% TiO_2 . Czy analogiczna sytuacja występuje w przypadku Ti_2C i czy ten fakt został uwzględniony przy określaniu ilości TiO_2 znajdującego się na powierzchni węgla? Z danych zamieszczonych w Tabelach 11 i 13 wynika, że w próbce Ti_2C , tytan związanego z tlenem do postaci TiO_2 jest 14,4 % at., a w tej modyfikowanej 3% TiO_2 jest go 13,9% at. Są to co prawda wielkości wyznaczone techniką powierzchniową, ale jak widać dodatkowa modyfikacja nie spowodowała zwiększenia względnej ilości TiO_2 . Mam ponadto wątpliwość, czy TiO_2 we wszystkich próbkach ma taką samą postać. Opisana metoda otrzymywania TiO_2 (hydroliza izopropolanu tytanu) prowadzi do otrzymania amorficznego tlenku, który przekształca się w formę krystaliczną (anatazu lub nawet rutylu) w wyniku wygrzewania w temperaturze 400-450° C. Z opisanej procedury wynika, że wygrzewanie prowadzone było tylko w przypadku próbek modyfikowanych nanocząstkami, w celu zredukowania tlenków Ag_2O i PdO odpowiednio do Ag i Pd. Ponadto, działanie na próbki wodorem w temperaturze 400° C mogło jednocześnie spowodować redukcję Ti(IV) do Ti(III). Niestety, w pracy zostały przedstawione wyniki XPS jedynie dla fazy wyjściowej Ti_2C i kompozytu $Ti_2C/3\% TiO_2$, ale już z nich wynika, że nawet w próbce $Ti_2C/3\% TiO_2$, tytan jest zarówno na IV jak i III stopniu utlenienia (Ti_2O_3).

Energia pasma zabronionego próbek została wyznaczona metodą Tauca, ale Doktorant nie przedstawił odpowiednich wykresów. W przypadku układów hybrydowych wykresy te wymagają bardzo wnikliwej analizy. W pracy przyjęto, że przerwa energetyczna dla Ti_2C jest prosta, natomiast według literatury TiO_2 , który jest składnikiem badanych układów hybrydowych, charakteryzuje się przerwę skośną. Czy to ma jakieś znaczenie dla wyniku analizy wykresów Tauca?

W kolejnym rozdziale (5.2.5) Doktorant przedstawił wyniki badań właściwości fotokatalitycznych powierzchniowo zmodyfikowanych próbek Ti_2C . Niestety, rozdział ten zajmuje zaledwie 3 strony tekstu (w tym dwa rysunki), chociaż właściwości fotokatalityczne pojawiają się w tytule rozprawy. Wyniki wykonanych badań pokazują, że modyfikacja układu Ti_2C nanocząstkami metali lub ich tlenkami nie zwiększa w istotnym stopniu pozornej stałej szybkości reakcji fotokatalitycznego rozkładu kwasu salicylowego. Wszystkie wartości mieszczą się bowiem w zakresie 0.011 – 0.018 min^{-1} , a dla samego Ti_2C wynosi ona 0.013 min^{-1} . W przypadku układów $Ti_2C/3\%TiO_2/1\%Ag$, i $Ti_2C/3\%TiO_2/1\%Ag_2O$ ostatni punkt pomiarowy (dla $t=180$ min) nie leży na linii prostej wyznaczonej przez pozostałe punkty. Czy został on wzięty do wyznaczenia stałej szybkości? Aby wnioskować o korzyściach fotokatalitycznych zsyntezowanych układów hybrydowych i wpływie granic faz Ti_2C/TiO_2 oraz $TiO_2/nanocząstki$, powinny zostać przeprowadzone badania referencyjne dla samego TiO_2 i TiO_2 modyfikowanego nanocząstkami, ale bez fazy Ti_2C . Ponieważ na powierzchni każdej próbki Ti_2C obecny był tlenek TiO_2 , to trudno zgodzić się z jednym z wniosków, że niemodyfikowana faza Ti_2C wykazuje wysoką aktywność fotokatalityczną.

Na podstawie badań szybkości fotokatalitycznego rozkładu kwasu salicylowego został zaproponowany mechanizm procesu, ale nie został on potwierdzony żadnymi innymi badaniami, na przykład z użyciem tzw. zmiataczy aktywnych form tlenu, jak również zmiataczy fotowgenerowanych dziur i elektronów. W dyskusji nad mechanizmem pomocny byłby diagram energetyczny z podanymi wartościami energii odpowiadających krawędziom pasm energetycznych i poziomów redoks indywidualów biorących udział w procesie oraz poziomów Fermiego fazy MXene i odpowiednich metali. Dopiero na podstawie takiego diagramu można wnioskować, które procesy są termodynamicznie możliwe. Prac na temat właściwości fotokatalitycznych faz MXenes jest bardzo wiele, ale Doktorant w trakcie dyskusji uzyskanych wyników i mechanizmu procesu nie odnosi się do żadnej z nich.

Ostatnia część pracy (rozdział 5.3) dotyczy wielowarstwowych faz Ti_3C_2 , które zostały interkalowane alkoholanami glinu, galu i indu. Może więc lepiej byłoby ten rozdział uczynić częścią rozdziału 5.1? Z badań przeprowadzonych metodą XPS wynika, że Doktorantowi udało się wprowadzić jony Al^{3+} , Ga^{3+} i In^{3+} do fazy węgliku. Pojawia się jednak pytanie dlaczego po interkalacji jonami In^{3+} całkowicie zniknął sygnał pochodzący od Ti i dlaczego w próbkach interkalowanych Al^{3+} i In^{3+} znajduje się tak duża zawartość Si (12-13% at.) i jakie jest źródło jego pochodzenia. Czy w tym przypadku można więc wnioskować o interkalacji węgliku również krzemem? W pracy brakuje również wyjaśnienia celu tej interkalacji.

Podsumowanie

W rozprawie doktorskiej pt.: *Synteza, funkcjonalizacja i fotokatalityczne właściwości dwuwymiarowych krystalicznych węglików tytanu* Pan mgr inż. Tomasz Wojciechowski przedstawił obszerny materiał doświadczalny. Wytworzył i scharakteryzował fazy Ti_3C_2 i Ti_2C , a te ostatnie poddał dodatkowej modyfikacji tlenkami metali Ag_2O i PdO oraz nanocząstkami Ag i Pd. Tak zmodyfikowane fazy zostały użyte do fotokatalitycznego rozkładu kwasu salicylowego. Wyniki tych badań zostały opublikowane w renomowanych czasopismach międzynarodowych. Moje uwagi krytyczne dotyczące rozprawy doktorskiej nie obniżają wartości wyników uzyskanych przez mgr inż. Tomasza Wojciechowskiego.

Na uznanie zasługuje całkowity dorobek naukowy Doktoranta. Jest On współautorem 25 prac opublikowanych w latach 2017-2022, co na ten etap kariery naukowej jest wynikiem wyjątkowo dobrym, nawet biorąc pod uwagę fakt, że są to prace wieloautorskie (od 8 do 13 współautorów). Prace zostały zauważone i docenione przez innych naukowców – były one cytowane ponad 600 razy. Dzięki temu indeks Hirscha Doktoranta jest wysoki i wynosi 12. W trzech publikacjach Doktorant jest pierwszym współautorem.

Ponadto, Pan mgr inż. Tomasz Wojciechowski jest współautorem czterech patentów i brał udział w realizacji dwóch projektów badawczych (Iuventus Plus i Opus 13).

W mojej ocenie praca doktorska Pana mgr inż. Tomasza Wojciechowskiego, pomimo licznych sugestii i uwag, spełnia wymagania wynikające z *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym* z dnia 14 marca 2003 (art.187 *Ustawy* z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami) i dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów procedury doktorskiej.

