

Warszawa, 15.03.2022 r.

Prof. dr hab. inż. Jerzy Choma
Instytut Chemii
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
ul. gen. S. Kaliskiego 2
00-908 Warszawa
e-mail: jerzy.choma@wat.edu.pl

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr. inż. Emila Dominika KORCZENIEWSKIGO
pt. „Realne kąty zwilżania powierzchni ciał stałych” wykonanej w Katedrze Chemii Ma-
teriałów, Adsorpcji i Katalizy Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w
Toruniu.**

Podstawą recenzji rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Emila Dominika Korczeniewskiego było pismo Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu Pani prof. dr hab. Iwony Łakomskiej z dnia 17 lutego 2022 r. z prośbą o przyjęcie przeze mnie funkcji recenzenta rozprawy doktorskiej.

Wyznaczanie przez badaczy wielkości fizykochemicznej jaką jest kąt zwilżania ciał stałych przez ciecze trwa już ponad 200 lat. Jest to efekt tego, że mierzone wartości kąta zwilżania charakteryzują się znacznymi błędami zależnymi od warunków pomiaru, ale głównie od rodzaju powierzchni i jej chropowatości, a ponadto od wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń pochodzących z otaczającej atmosfery. W ten nurt trudnych badań wpisuje się przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Emila Korczeniewskiego. Praca została wykonana w Katedrze Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy Wydziału Chemii UMK w Toruniu. Promotorem pracy jest Pan prof. dr hab. Artur Terzyk.

Celem pracy było opracowanie metod pomiaru i wyznaczanie realistycznych wartości kąta zwilżania wodą wybranych powierzchni nowoczesnych materiałów stałych. Efektem prac badawczych Doktoranta miało być stwierdzenie, że kąt zwilżania nadal może być z powodzeniem stosowany do charakteryzowania chemicznej i fizycznej natury powierzchni materiałów o różnej chropowatości i różnym sposobie przygotowania tych powierzchni.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi coraz częściej spotykane opracowanie, którego najważniejszą częścią są artykuły naukowe, których Doktorant jest ważnym współautorem. Rozprawa ta jest opracowaniem bardzo obszernym, składającym się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, przedmiotu badań, tezy badawczej, celów rozprawy, metody badawczej, schematu rozprawy, udziału Autora rozprawy w publikacjach, omówienia wyników autorskich, podsumowania i wniosków oraz 9 publikacji naukowych. Na zakończenie przedstawiono oświadczenia współautorów. Publikacjami naukowymi stanowiącymi zasadniczą część rozprawy doktorskiej są:

1. J. Włoch, A.P. Terzyk, P. Kowalczyk, **E.D. Korczeniewski**, K. Kaneko, Switchable hydrophobicity/hydrophilicity of a HOPG surface – Comment on the paper by Y. Wei and C.Q. Jia, *Carbon*, 2015, 87, 10-17, *Carbon*, 2017, 115, 571-573, Impact Factor (IF₂₀₁₇) = 7,082, Punkty MEiN (PM) = 140, Liczba cytowań (LC_{SCOPUS}) = 6.
2. A.P. Terzyk, G.S. Szymański, **E.D. Korczeniewski**, P. Bryk, A. Bieniek, P. Bolibok, M. Chodkowski, P. Kowalczyk, M. Wiśniewski, P. Ferrer, I. da Silva, Testing the self-cleaning properties of a coordination polymer surface, *Adsorption*, 2019, 25, 33-39, IF₂₀₁₉ = 1,949, PM = 70, LC_{SCOPUS} = 1.
3. A.P. Terzyk, P. Bryk, **E. Korczeniewski**, P. Kowalczyk, A. Zawadzka, P. Płóciennik, M. Wiśniewski, R.P. Wesołowski, Water nanodroplet on a hydrocarbon „carpet” – The mechanism of water contact angle stabilization by airborne contaminations on graphene, Au, and PTFE surfaces, *Langmuir*, 2019, 35, 420-427, IF₂₀₁₉ = 3,557, PM = 100, LC_{SCOPUS} = 12.
4. A. Kolanowska, A.W. Kuziel, R.G. Jędrysiak, M. Krzywiecki, **E. Korczeniewski**, M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, S. Boncel, Ullmann reactions of carbon nanotubes – Advantageous and unexplored functionalization toward tunable surface chemistry, *Nanomaterials*, 2019, 9, 11, 1619, 1-19, IF₂₀₁₉ = 4,473, PM = 100, LC_{SCOPUS} = 6.
5. **E. Korczeniewski**, M. Zięba, W. Zięba, A. Kolanowska, P. Bolibok, P. Kowalczyk, A. Wiertel-Pochopień, J. Zawąta, S. Boncel, A.P. Terzyk, Electrophoretic deposition of layer-by-layer unsheathed carbon nanotubes – A step towards steerable surface roughness and wettability, *Materials (Basel)*, 2020, 13, 3, 595, 1-11, IF₂₀₂₀ = 3,601, PM = 140, LC_{SCOPUS} = 1.

6. M. Zięba, **E. Korczeniowski**, W. Zięba, P. Bolibok, J. Czarnecka, M.E. Płońska-Brzezińska, A.P. Terzyk, Electrophoretic deposition of spherical carbon nanoobjects – A comparison of different biocompatible surfaces, *Medical Devices and Sensors*, 2020, 3, e10075, 1-11, IF₂₀₂₀ = brak danych, PM = brak danych, LC_{SCOPUS} = brak danych.
7. P. Bryk, **E. Korczeniowski**, G.S. Szymański, P. Kowalczyk, K. Terpiłowski, A.P. Terzyk, What is the value of water contact angle on silicon?, *Materials (Basel)*, 2020, 13, 7, 1554, 1-17, IF₂₀₂₀ = 3,601, PM = 140, LC_{SCOPUS} = 7.
8. A.P. Terzyk, M. Zięba, S. Koter, **E. Korczeniowski**, W. Zięba, P. Kowalczyk, J. Kujawa, Recent developments in the electrophoretic deposition of carbon nanomaterials, In: *Porous Materials: Theory and Its Application for Environmental Remediation* / eds. Juan Carlos Moreno-Piraján, Liliana Giraldo-Gutierrez, Fernando Gómez-Granados, Springer Nature 2021, 113-137, IF₂₀₂₀ = brak danych, PM = brak danych, LC_{SCOPUS} = brak danych.
9. **E. Korczeniowski**, P. Bryk, S. Koter, P. Kowalczyk, W. Kujawski, J. Kujawa, A.P. Terzyk, Revisiting wetting, freezing and evaporation mechanisms of water droplet on copper, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13, 31, 37893-37903, IF₂₀₂₁ = 9,229, PM = 200, LC_{SCOPUS} = 4.

Rozprawę doktorską przygotowano w oparciu o dziewięć artykułów naukowych opublikowanych w specjalistycznych czasopismach. Siedem z tych artykułów jest indeksowanych w bazie Scopus. Jak wynika z przedstawionego powyżej zestawienia w większości artykuły te opublikowano w bardzo dobrych i dobrych czasopismach o wskaźniku oddziaływania (Impact Factor IF) zmieniającym się w przedziale od IF₂₀₁₉ = 1,949 (Adsorption) do IF₂₀₂₁ = 9,229 (ACS Applied Materials & Interfaces). Warto podkreślić, że niektóre z tych wieloautorskich prac opublikowanych z udziałem Doktoranta są już dobrze cytowane. Mam tu na myśli pracę opublikowaną w *Langmuir* w 2019 r. – 12 cytowań oraz pracę opublikowaną w *Materials* w 2020 r. – 7 cytowań.

Z oświadczeń współautorów tych publikacji jednoznacznie wynika, że Doktorant miał decydujący wpływ na ich powstanie. Najczęściej udział ten polegał na wykonaniu przeglądu literaturowego, zaproponowaniu koncepcji badań, niekiedy zaproponowaniu nowej metody przygotowania powierzchni badanego materiału np. sieci metaloorganicznej (MOF), poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) czy monokryształu krzemu pokrytego naturalną warstwą SiO₂,

opracowaniu metodyki pomiaru kąta zwilżania i wykonaniu pomiarów, w miarę potrzeby wykonaniu zdjęć SEM, a także interpretacji wyników oraz dość częstym przygotowaniu odpowiednich fragmentów manuskryptu. Nie mam więc najmniejszych wątpliwości, że Doktorant mógł włączyć te artykuły do rozprawy doktorskiej, chociaż tylko w dwóch pracach jest pierwszym autorem.

Dążąc do osiągnięcia postawionych celów pracy mgr inż. Emil Korczeniewski wykonał badania i uzyskał następujące wyniki:

- 1) Na podstawie przeprowadzonych symulacji komputerowych wykazał, że nachylenie równoległych płaszczyzn grafitowych na powierzchni uporządkowanego materiału ma decydujący wpływ na zmianę wartości kąta zwilżania grafitu wodą.
- 2) Dowiódł eksperymentalnie, że na silnie hydrofilowej powierzchni sieci metaloorganicznej $Zn(Cys)_2$ cząsteczki wody wypierają z tej powierzchni zaadsorbowane cząsteczki węglowodorów takich jak n-dekan czy ciężki węglowodór o wzorze $C_{35}H_{72}$. Stanowi to dowód na samoczyszczące właściwości powierzchni MOF.
- 3) Doktorant uzyskał płaską powierzchnię poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) i wykazał, że obecność zaadsorbowanych cząsteczek n-dekanu skutkuje nieznacznym zmniejszeniem się wartości kąta zwilżania.
- 4) Mgr inż. Emil Korczeniewski wyznaczył wartości kąta zwilżania wodą niemodyfikowanych i modyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych. Potwierdził w ten sposób pełną zwilżalność tzw. lasów wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych kowalencyjnie w reakcjach sprzężenia Ullmana za pomocą 1,3,5-trihydroksybenzenu.
- 5) Doktorant zbadał wpływ efektu stopniowego złuszczenia się ścian nanorurek węglowych podczas ich utleniania, na chropowatość i zwilżalność warstw otrzymanych metodą elektroforetycznego deponowania (EPD). Określono kinetykę procesów złuszczenia/utleniania i deponowania oraz zdefiniowano czynniki dla obydwu procesów wpływające na właściwości powłok otrzymanych z nanorurek węglowych.
- 6) Wykorzystano pomiar kąta zwilżania w tych samych warunkach jako metodę porównawczą do oceny właściwości różnych nanomateriałów węglowych elektrodeponowanych na włóknach węglowych. Uzyskane wartości kątów zwilżania odzwierciedlają nakładające się wpływy wielkości agregatów deponowanych cząstek, potencjałów elektrokinetycznych, wielkości pola powierzchni BET oraz morfologii wyjściowych nanomateriałów i uzyskanych powłok.

- 7) Doktorant wyznaczył właściwy kąt zwilżania wodą czystej powierzchni krzemu pokrytej naturalnym dwutlenkiem krzemu. Badał również labilność zaadsorbowanych cząsteczek węglowodorów na tak przygotowanej powierzchni.
- 8) Na podstawie przeprowadzonych pomiarów kąta zwilżania określono parametry prowadzenia procesu elektroforetycznego deponowania (EPD), które pozwoliły w sposób kontrolowany wpływać na zwilżalność powierzchni tworzonych z sonifikowanych nanorogów węglowych. Badano także przyczepność nanorogów węglowych do poli(fluorku winylidenu) (PVDF). W efekcie uzyskano bardzo szeroki przedział wartości kątów zwilżania od ok. 20° (hydrofilowość) do ok. 120° (hydrofobowość).
- 9) Przeprowadzono bardzo szczegółowe badania zwilżalności, parowania i zamarzania wody na czystej powierzchni miedzi o różnej chropowatości. Do realizacji tych badań niezbędne było zaprojektowanie i wykonanie celki do termicznej desorpcji i pomiarów kąta zwilżania.

Jak wynika z przedstawionego opisu zrealizowanych badań zakres pracy doktorskiej mgr. inż. E. Korczeniowskiego był bardzo obszerny i dotyczył wyznaczenia kąta zwilżania najróżniejszych powierzchni poczynając od powierzchni węglowej poprzez krzemową aż do metalicznej.

Moim zadaniem do najważniejszych, oryginalnych osiągnięć Doktoranta należy zaliczyć:

- 1) Uzyskanie płaskich powierzchni poli(tetrafluoroetyleny) dla których kąt zwilżania wodą wynosił $108^\circ \pm 0,5^\circ$. Kąt ten zwiększał się nieznacznie w procesie adsorpcji par n-dekanu.
- 2) Zaproponowanie oryginalnej metody oczyszczania powierzchni krystalicznego krzemu, dla której kąt zwilżania wodą wynosił $20,7^\circ$, co stanowi najmniejszą wartość jaką można znaleźć w literaturze.
- 3) Wyznaczenie nowej, dotychczas nieznannej wartości właściwego realnego kąta zwilżania wodą płaskiej powierzchni czystej miedzi. Wartość ta wynosi 34° .
- 4) Wykazanie, na przykładzie sieci metaloorganicznej $Zn(Cys)_2$, że niektóre MOF-y mogą mieć właściwości samoczyszczące.
- 5) Wykazanie, że wartości kąta zwilżania mogą być bardzo pomocne do charakteryzowania takich materiałów węglowych jak: grafit, grafen, nanorurki, nanowłókna, nanorogi, nanocębulki czy nanodiamenty.

Jak w większości prac doktorskich, także i w tej można doszukać się pewnych niewielkich uchybień i nieścisłości, nie mających wpływu na merytoryczny poziom pracy. Zadaniem recenzenta jest je znaleźć, przedstawić Doktorantowi i oczekiwać wyjaśnień.

- 1) W nieco dziwny sposób cytowana jest literatura, bo bez nazwisk autorów prac.
- 2) Szkoda, że na str. 17 nie ponumerował Pan sposobów preparatyki powierzchni. Ułatwiłoby to czytanie tego akapitu.
- 3) Na str. 18 napisał Pan cyt. „Na rozprawę doktorską składa się cykl dziesięciu prac opublikowanych w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej”. To chyba pomyłka, bo rozważanych prac jest dziewięć.
- 4) Pisząc ogólnie uważam, że w teście opisu Pana osiągnięć zbyt często używa Pan słowa dokonałem. Proszę przeczytać parę stron zwracając uwagę na to słowo i mam nadzieję, że Pan zgodzi się ze mną. Moim zdaniem słowo dokonałem znaczy coś znacznie więcej niż tylko wykonanie pomiarów, interpretacja wyników czy sprasowanie próbek.
- 5) Szkoda, że w opisie swojego udziału w pracy [2] nie podał Pan informacji, że chodzi o polimer koordynacyjny $Zn(Cys)_2$.
- 6) Znalazłem także kilka usterek korekcyjnych. Oto niektóre z nich: str. 14 – zamiast „..... mają zjawiska zachodzące w nanometrycznych warstwach międzyfazowych” wydaje się, że powinno być „..... mają zjawiska przebiegające w warstwach międzyfazowych o nanometrycznej grubości” jeśli dobrze zrozumiałem, str. 20 – zamiast „Zaproponowanie nowej metody przygotowania powierzchni zawierającej MOF” winno być „Zaproponowanie nowej metody przygotowania powierzchni MOF”, str. 20 – zamiast „Wykonałem pomiar dynamicznego kąta zwilżania” lepiej byłoby napisać „Zmierzyłem dynamiczny kąt zwilżania”, str. 35 – winno być $108^\circ \pm 0,5^\circ$.
- 7) Proszę wyjaśnić dlaczego w pracy [5] nanorurki węglowe w procesie utleniania trwającym 75 min mają powierzchnię właściwą BET ($149 \text{ m}^2/\text{g}$) większą od tych utlenianych w ciągu 30 min ($137 \text{ m}^2/\text{g}$) skoro wydaje się, że powierzchnia ta zmniejsza się wraz z długością czasu utleniania?
- 8) Chciałbym Pana jeszcze zapytać: czy w związku z realizacją swojej pracy doktorskiej nie brał Pan udziału w żadnej konferencji naukowej? Nie znalazłem nic na ten temat w przedłożonym opisie. Może warto byłoby się tym pochwalić?

Chciałbym jeszcze raz podkreślić, że ranga tych uchybień nie jest jakos szczególnie znacząca.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że w świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*) przedstawiona rozprawa doktorska całkowicie spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie mgr. inż. **Emila Dominika Korczyńskiego** do dalszych etapów postępowania celem nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Korczyński', is positioned to the right of the main text block.