



Kraków, 03.03.2022

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Emila Korczeniewskiego
pt. Realne kąty zwilżania powierzchni ciał stałych

1. Uwagi wstępne

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska pana mgr Emila Korczeniewskiego powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem prof. dr hab. Artura Terzyka. Rozprawa ma charakter dopuszczalnego ustawowo tzw. spójnego tematycznie cyklu publikacji opublikowanych w czasopismach naukowych. Liczy 247 stron z których ok. 30 to tekst oryginalny natomiast reszta to odbitki publikacji i skany oświadczeń współautorów publikacji. W obrębie tych 30 stron Autor zawarł streszczenie pracy, opis przedmiotu badań, tez badawczych, celów, metodyki, sformułował schemat rozprawy, opisał swój udział w publikacjach, omówił wyniki autorskie a nawet udało mu się zmieścić Podsumowanie i wnioski. Zatem dokument ten zawiera wszystkie niezbędne elementy rozumianej zwyczajowo pracy doktorskiej.

2. Ocena dorobku naukowego

Pan mgr Emil Korczeniewski jest współautorem 7 publikacji naukowych. Ponieważ treść tych publikacji stanowi właśnie samą rozprawę doktorską to aby ułatwić ich analizę poniżej przytaczam ich pełne dane bibliograficzne oraz numerację.

[1] Włoch Jerzy, Terzyk Artur P., Kowalczyk Piotr, Korczeniewski Emil D., Kaneko Katsumi, Switchable hydrophobicity/hydrophilicity of a HOPG surface - Comment on the paper by Y. Wei and C.Q. Jia, Carbon, 87 (2015) 10-17, **Carbon**, Vol. 115 2017, str.: 571-573

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351



- [2] Terzyk Artur P., Szymański Grzegorz, S., Korczeniowski Emil D., Bryk Paweł, Bieniek Adam, Bolibok Paulina, Chodkowski Michał, Kowalczyk Piotr, Wiśniewski Marek, Ferrer Pilar, da Silva Ivan, Testing the self-cleaning properties of a coordination polymer surface, **Adsorption**, Vol. 25 2019, str.: 33-39
- [3] Terzyk Artur P., Bryk Paweł, Korczeniowski Emil, Kowalczyk Piotr, Zawadzka Anna, Płóciennik Przemysław, Wiśniewski Marek, Wesołowski Radosław P., Water nanodroplet on a hydrocarbon „carpet” – The mechanism of water contact angle stabilization by airborne contaminations on graphene, Au, and PTFE surfaces, **Langmuir**, Vol. 35 2019, str.: 420-427
- [4] Kolanowska Anna, Kuziel Anna Wioleta, Jędrzyśiak Rafał Grzegorz, Krzywiecki Maciej, Korczeniowski Emil, Wiśniewski Marek, Terzyk Artur P., Boncel Sławomir, Ullmann reactions of carbon nanotubes – Advantageous and unexplored functionalization toward tunable surface chemistry, **Nanomaterials**, Vol. 9 No. 11 2019. Art. 1619, str.1-19
- [5] Korczeniowski Emil, Zięba Monika, Zięba Wojciech, Kolanowska Anna, Bolibok Paulina, Kowalczyk Piotr, Wiertel-Pochopień Agata, Zawala Jan, Boncel Sławomir, Terzyk Artur P., Electrophoretic deposition of layer-by-layer unsheathed carbon nanotubes – A step towards steerable surface roughness and wettability, **Materials** (Basel), Vol. 13 No. 3 2020. Art. 595, str.: 1-11
- [6] Zięba Monika, Korczeniowski Emil, Zięba Wojciech, Bolibok Paulina, Czarnecka Joanna, Płońska-Brzezińska Marta E., Terzyk Artur P., Electrophoretic deposition of spherical carbon nanoobjects – A comparison of different biocompatible surfaces, **Medical Devices and Sensors**, Vol. 3 2020. Art. e10075, str.: 1-11
- [7] Bryk Paweł, Korczeniowski Emil, Szymański Grzegorz S., Kowalczyk Piotr, Terpiłowski Konrad, Terzyk Artur P., What is the value of water contact angle on Silicon?, **Materials** (Basel), Vol. 13 No. 7 2020. Art. 1554, str.: 1-17
- [8] Terzyk Artur P., Zięba Monika, Koter Stanisław, Korczeniowski Emil, Zięba Wojciech, Kowalczyk Piotr, Kujawa Joanna, Recent developments in the electrophoretic deposition of carbon nanomaterials, W: Porous Materials: Theory and Its Application for Environmental Remediation / eds. Juan Carlos Moreno-Piraján, Liliana Giraldo-Gutierrez, Fernando Gómez-Granados Springer Nature 2021, str.: 113-137
- [8] Korczeniowski Emil, Bryk Paweł, Koter Stanisław, Kowalczyk Piotr, Kujawski Wojciech, Kujawa Joanna, Terzyk Artur, Revisiting wetting, freezing and evaporation mechanisms of water droplet on copper, **ACS Applied Materials & Interfaces**, Vol. 13 No. 31 2021, str.: 37893-37903

Większość z tych publikacji opublikowana jest w bardzo dobrych czasopismach branżowych o wysokim lub bardzo wysokim współczynniku impact factor. Cześć zaś w nieco mniej prestiżowych czasopismach wydawnictwa MDPI - co nie oznacza ich obniżonej wartości merytorycznej a jest raczej wyrazem pewnego trendu który zaznacza się od pewnego czasu w literaturze naukowej.

3. Tematyka rozprawy doktorskiej



Zasadniczym problemem naukowym który podjął się rozwiązać Autor rozprawy było opracowanie metodyki pomiarów kąta zwilżania na wybranych powierzchniach, pozwalającej na dokładne wyznaczenie tej wielkości przez eliminację zanieczyszczeń pochodzących od węglowodorów zawartych w powietrzu. Jednocześnie Autor podjął próbę udowodnienia, że takowe zjawisko zachodzi i jest powszechne. Cele te były realizowane przez wytwarzanie powierzchni o regulowanej chropowatości i składzie, prowadzenie pomiarów w kontrolowanej atmosferze oraz symulacje komputerowe.

4. Analiza wyników autorskich

Praca [1] jest listem do Edytora czasopisma Carbon w którym autorzy konfrontują wyniki badań własnych opartych na obliczeniach MD z wynikami autorów artykułu oryginalnego. Zasadnicza konkluzja to brak zgodności obserwowanych eksperymentalnie wartości kąta zwilżania z wynikami symulacji komputerowych w których stwierdzono istotne zmiany tego parametru w funkcji wartości kąta nachylenia płaszczyzn grafitu. Istotnie wpływ kąta przecięcia musi być zauważalny w symulacjach gdyż otrzymane struktury na poziomie atomowym różnią znacznie w sensie geometrycznym i chemicznym. Z drugiej strony zgodność symulacji komputerowych i pomiarów eksperymentalnych nie zawsze jest uzyskiwana nawet w przypadku bardzo prostych układów i nie oznacza to uchybień ani ze strony eksperymentatorów ani teoretyków. Wyniki symulacji komputerowych są tak dokładne jak dokładny jest przyjęty modelu układu rzeczywistego natomiast na wyniki pomiarów eksperymentalnych wpływ ma wiele czynników które nie zawsze są możliwe do wyizolowania z wyniku pomiaru. Zastosowany przez autorów pracy [1] model powierzchni grafitu jest wystarczający do oszacowania trendów zmian kąta zwilżania jednak aby otrzymać bardziej precyzyjne wartości model ten należałoby rozszerzyć przez zastosowanie wielociałowych reaktywnych potencjałów uwzględniających rehybrydyzację terminalnych atomów węgla. W przypadku powierzchni utlenionych sytuacja staje się jeszcze trudniejsza gdyż oprócz lokalnych deformacji struktury geometrycznej należałoby przeprowadzić zaawansowane



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

obliczenia kwantowochemiczne dotyczące wyznaczenia wartości ładunków punktowych na atomach węgla i atomach sąsiednich.

Praca [2] skupia się na badaniu samoczyszczących właściwości materiału typu MOF o wzorze $Zn(Cys)_2$. Autorzy na podstawie badań adsorpcyjnych wywnioskowali, że cząsteczki węglowodorów są spontanicznie usuwane z powierzchni polimeru koordynacyjnego przez polarne cząsteczki wody lub metanolu. Konkluzje te są poparte również wynikami obliczeń MD. Widać z nich wyraźnie, że faza wodna rozplywa się spontanicznie na powierzchni $Zn(Cys)_2$ zaś pre-adsorbowane cząsteczki n-dekanu są wypierane spod fazy wodnej. To bardzo ciekawe i użyteczne wyniki choć szczegóły obliczeniowe są podane dość ogólnikowo. Mnie osobiście bardzo interesuje jaki rodzaj pola siłowego zastosowano dla fazy $Zn(Cys)_2$ a tej informacji nie odnalazłem w publikacji.

W pracy [3] analizie poddano powierzchnię teflonu, złota oraz grafenu. Zastosowana metodyka to głównie symulacje MD ale też pomiary eksperymentalne kątów zwilżania na płaskiej powierzchni teflonu. Należy tu podkreślić ważny wkład doktoranta w opracowanie nowej metody wytwarzania płaskiej powierzchni teflonu. Wykazano złożony kształt zależności kąta zwilżania wody od stężenia powierzchniowego węglowodoru. Dla powierzchni złota zaobserwowano wzrost wartości kąta zwilżania zaś dla pozostałych powierzchni jego spadek wraz ze wzrostem stężenia węglowodoru. Uzyskano bardzo dobrą zgodność z eksperymentem co potwierdza zasadność przyjęcia tzw. hipotezy węglowodorowej jako przyczyny znacznego rozrzutu wartości kątów zwilżania publikowanych w literaturze dla takich samych układów. Pewien niedosyt znów budzi pobieżny opis pola siłowego dla zastosowanych powierzchni. Są to złożone układy i ich modelowanie może odbywać się na różnym poziomie dokładności. Przyjęty w tej pracy (jak sądzę) model sztywnych kul charakteryzowanych potencjałem Lennard-Jonesa i Culomba jest dość uproszczony i nie uwzględnia efektów związanych z giętkością powierzchni i polaryzacją. Niemniej jednak uzyskane wyniki stanowią ważny punkt do dyskusji, szczególnie w odniesieniu do hipotezy węglowodorowej.

W obszernej pracy [4] przeprowadzono szeroko zakrojone badania związane z kowalencyjną funkcjonalizacją nanorurek węglowych z zastosowaniem

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351



reakcji Ullmanna. W odniesieniu do tematyki doktoratu najistotniejsze wyniki to zaobserwowanie superhydrofilowości w przypadku nanorurek poddanych przyłączeniu grup chlorkowych jak i po reakcji Ullmanna. Obserwowane kąty zwilżania są bliskie zera po tych modyfikacjach zaś nanorurki nie poddane tej obróbce chemicznej wykazują kąty zwilżania rzędu 130 stopni. To stwarza możliwość kontrolowania stopnia zwilżalności tzw. lasów nanorurek węglowych przez zmiany stopnia sfunkcjonalizowania powierzchni grupami hydrofilowymi.

W pracy [5] przedstawiono jak procesy utleniania wielościennych nanorurek węglowych przy użyciu silnych czynników utleniających wpływają na stan fizyczny i chemiczny powierzchni oraz jak tak spreparowane cząstki wpływają na warstwy powierzchniowe uzyskane na włóknach węglowych w wyniku elektrochemicznej depozycji. Analizie poddano m.in. ilości ścian, liczbę wytworzonych grup karboksylowych, potencjał zeta itd. Określono też korelację pomiędzy szorstkością wytworzonych warstw, promieniem DLS i kątem zwilżania. Są to bardzo użyteczne dane i w mojej opinii badania mogły by być jeszcze rozszerzone o określenie stopnia protonacji grup karboksylowych czy wyznaczenie wartości pKa dla utlenionych nanorurek.

Praca [6] również skupia się na wytwarzaniu modyfikowanych powierzchni włókien węglowych przez deponowanie na nich innych sferycznych cząstek węglowych takich jak nanodiamond czy nanoonions. Badano stan fizykochemiczny tak uzyskanych powierzchni wyznaczając parametr szorstkości, potencjał zeta i kat zwilżania. Wartości potencjału zeta są w tym przypadku jednak bliskie zera co kontrastuje z wartościami uzyskanymi w pracy [5] dla wielościennych nanorurek węglowych i zasługuje na szerszy komentarz. Przeprowadzone testy biologiczne potwierdziły biokompatybilność takich układów co stwarza możliwość ich zastosowania w medycynie.

W pracy [7] przedstawione są wyniki badań kątów zwilżania powierzchni krzemu zarówno z zastosowaniem metod eksperymentalnych jak i modelowania komputerowego. Zastosowanie odpowiednich technik pozwoliło na stwierdzenie, że powierzchnia krzemu jest w istocie pokryta warstwą tlenku krzemu. Podkreślono znaczenie zastosowania odpowiednich technik oczyszczania powierzchni przed przeprowadzeniem pomiarów a na szczególne podkreślenie



zasługuje opracowanie przez doktoranta autorskiej metody oczyszczalnia powierzchni krzemu. Te dane zostały uwzględnione przy tworzeniu modelu molekularnego układu użytego do wyznaczenia kątów zwilżania przy użyciu dynamiki molekularnej. Zatem, obliczenia prowadzono z użyciem czystej powierzchni krzemu jak i z uwzględnieniem obecności warstwy tlenu krzemu. W efekcie model teoretyczny był w stanie wyjaśnić obserwacje eksperymentalne związane ze zmianami kąta zwilżania w zależności od sposobu przygotowania powierzchni i zastosowanej metodyki pomiaru.

Praca [8] nawiązuje do prac [5] i [6] lecz w tym przypadku warstwy funkcjonalne wytwarzane są na powierzchni polimeru poli(fluorku winylidenu) i są tworzone przez depozycję modyfikowanych powierzchniowo nanorogów węglowych. Zastosowanie różnych technik i warunków prowadzenia procesu depozycji pozwala na kontrolowanie wartości kąta zwilżania w szerokim zakresie.

Przedstawiony do oceny cykl publikacji kończy praca [9] w której badaniom poddano powierzchnię miedzi. Przeprowadzono pomiary kątów zwilżania w kontrolowanej atmosferze i uzyskano wartość 34 stopnie dla płaszczyzny (111) przy czym kontakt z powietrzem nieoczyszczonym prowadził do wzrostu kąta zwilżania. Przeprowadzono obliczenia MD potwierdziły, że przyczyną tego zjawiska jest adsorpcja węglowodorów z powietrza czyli tzw. hipoteza węglowodorowa. W pracy tej badano też szybkości parowania i zamarzania kropli wody wraz z analizą ilościową tych zjawisk.

Jak przedstawiono w sekcji "Omówienie wyników autorskich" oraz "Udział w publikacjach" udział mgr Korczeniewskiego w przeprowadzeniu badań których rezultatem jest powyższy cykl prac to przede wszystkim przeprowadzenie pomiarów kątów zwilżania na opisywanych powierzchniach. Bardzo ważnym i świadczącym o dojrzałości naukowej doktoranta jest opracowanie autorskich metod wytwarzania płaskich powierzchni teflonu oraz oczyszczania powierzchni krzemu. Prawidłowy pomiar kąta zwilżania wymaga umiejętnego przygotowania próbki co zostało wielokrotnie podkreślone w związku z zaobserwowanym zjawiskiem wychwytu węglowodorów obecnych w powietrzu i ich wpływem na ostateczny wynik pomiaru. Mgr Korczeniewski wykazał się też znaczną inwencją jeśli chodzi o modernizację sprzętu pomiarowego i dostosowania go do próbek o



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

różnorodnym charakterze. Było on również zaangażowany w przegląd literatury i edycję manuskryptów publikacji. Jak wynika z analizy wymaganych w niektórych czasopismach sekcji Author Contributions pan mgr Korczeniewski miał udział w tworzeniu koncepcji badań również w pracach w których obliczenia komputerowe stanowią duży udział. Świadczy to pracowitości oraz o ponadprzeciętnym zaangażowaniu doktoranta w badania naukowe.

6. Podsumowanie

Rozprawa doktorska pana mgr Korczeniewskiego pod tytułem „Realne kąty zwilżania powierzchni ciał stałych”, przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. Artura Terzyka stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego jakim jest metodyka wyznaczania kątów zwilżania na powierzchniach rzeczywistych oraz wyjaśnienie problemów związanych z uzyskaniem wiarygodnych wyników pomiarów tej wielkości i świadczy o dużej wiedzy ogólnej Autora w dziedzinie nauk chemicznych i pokrewnych. Rozprawa potwierdza też umiejętność analizy danych literaturowych oraz samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Autora. Wyczerpuje to wymagania art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789). Wniosuję zatem o dopuszczenie pana mgr Emila Korczeniewskiego do kolejnych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora nauk chemicznych. Mając na uwadze ponadprzeciętny dorobek naukowy na tym etapie kariery naukowej oraz dojrzałość naukową mgr Korczeniewskiego wniosuję do Rady Wydziału Chemii UMK o wyróżnienie pracy nagrodą.

prof. dr hab. Tomasz Pańczyk