

Szczecin, 27.07.2026

Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. Mateusza Adama Baluka
”Fotoaktywne materiały funkcjonalne na bazie szkieletu metalo-organicznego
NH₂-MIL-125 (Ti)”.

Przedstawione wyniki badań w pracy doktorskiej są po części wynikiem realizacji dwóch projektów finansowanych przez NCN: Opus 21, w którym Doktorant był wykonawcą oraz Preludium 49 w którym Doktorant był kierownikiem projektu oraz głównym wykonawcą. Oba projekty dotyczyły fotokatalitycznej konwersji CO₂.

Tematyka dysertacji jest dużo szersza niż tematyka wymienionych powyżej projektów. Dotyczy preparatyki materiałów funkcjonalnych na bazie szkieletu metaloorganicznego NH₂-MIL 125 (Ti) do zastosowań fotokatalitycznych w procesach generacji wodoru z wody, konwersji CO₂ oraz utleniania związków organicznych.

Materiały typu „metal-organic frameworks” (MOF) stanowią perspektywiczną klasę krystalicznych materiałów porowatych, których właściwości można kształtować poprzez dobór centrów metalicznych oraz ligandów organicznych. Wysoka powierzchnia właściwa, rozwinięta porowatość oraz możliwość modyfikacji chemicznej sprawiają, że MOF-y znajdują zastosowanie w adsorpcji i separacji gazów, katalizie oraz magazynowaniu energii. Coraz częściej badane są ich właściwości fotokatalityczne do konwersji CO₂, generacji wodoru oraz oczyszczania wody. Jakkolwiek właściwości fotokatalityczne MOF-ów nie są jeszcze dobrze rozpoznane, ponieważ same materiały typu MOF wykazują słabe właściwości fotokatalityczne, dopiero modyfikacja ich struktury lub połączenie z innymi półprzewodnikami, jak np. TiO₂ i tworzenie heterostruktur znacznie zwiększa ich aktywność.

Połączenie wysokiej aktywności fotokatalitycznej półprzewodnika z rozwiniętą powierzchnią i zdolnością adsorpcyjną MOF-ów stwarza możliwość projektowania materiałów o synergicznie zwiększonej efektywności w procesach fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych.

Obecne wyzwania naukowe to nie tylko otrzymanie materiału o doskonałych właściwościach fotokatalitycznych, ale także ograniczenie kosztów syntezy i środowiskowych oraz zadbanie o stabilność materiału w warunkach prowadzenia reakcji z możliwością jego regeneracji i ponownego wykorzystania. W perspektywie wykorzystania komercyjnego ważnym aspektem jest też skalowalność procesu syntezy materiałów oraz procesu fotokatalizy bez tworzenia pośrednich produktów utleniania.

Doktorant do swoich badań wybrał MOF o nazwie $\text{NH}_2\text{-MIL 125 (Ti)}$, który posiada wąską przerwę energetyczną (około 2,6 eV), co daje możliwość jego wzbudzenia promieniowaniem z zakresu widzialnego, na dodatek posiada on centra Ti, które można przekształcić do jego formy tlenkowej. Zakres przeprowadzonych badań jest bardzo szeroki, obejmuje szereg modyfikacji $\text{NH}_2\text{-MIL 125 (Ti)}$ poprzez wytworzenie heterostruktury z TiO_2 , modyfikację metalami szlachetnymi, miedzią oraz wytworzenie tlenkowych pochodnych modyfikowanych metalami przejściowymi, tj. Co, Ni oraz Cu. Dodatkowo Doktorant opracował nową metodę otrzymywania $\text{NH}_2\text{-MIL 125 (Ti)}$. Wyniki swoich prac badawczych opublikował w czterech artykułach naukowych w prestiżowych czasopismach z listy JCR (Journal Citation Report): Applied Catalysis B, Chemical Engineering Journal, International Journal of Hydrogen Energy i Catalysis Science & Technology, gdzie trzy pierwsze znajdują się w pierwszym kwartyle czasopism z zakresu chemii i fizyki oraz posiadają bardzo duży wskaźnik IF (w zakresie 8-20). We wszystkich publikacjach jest pierwszym autorem oraz autorem korespondencyjnym, a jego udział w powstaniu publikacji był dominujący.

Praca doktorska obejmuje następujące rozdziały: spis skrótów, streszczenie w języku polskim oraz angielskim, opis części literaturowej, określenie celu i zakresu prac badawczych, opis stosowanej metodyki oraz opis wyników przedstawionych w publikacjach wchodzących w skład rozprawy. Na końcu są wnioski, spis literatury i przedstawiony jest dorobek Doktoranta, zarówno naukowy jak i popularyzatorski oraz organizacyjny. Dodatkowo wymienione zostały wszystkie nagrody i stypendia otrzymane przez Doktoranta w trakcie realizacji studiów oraz pracy doktorskiej. Na końcu dysertacji dołączono publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej oraz oświadczenia współautorów.

Dorobek naukowy mgr. Mateusza Baluka jest imponujący, obejmuje 30 publikacji naukowych, 2 przyznane patenty i 4 zgłoszenia patentowe. Pierwsza publikacja powstała w trakcie studiów pana Mateusza Baluka, a wszystkie inne pojawiły się podczas realizacji pracy doktorskiej oraz innych projektów badawczych, w których Doktorant brał czynny udział. Aktywność publikacyjna Doktoranta bardzo dynamicznie rośnie, w bieżącym roku jest już 12 publikacji na koncie Doktoranta. Tak duży dorobek naukowy z pewnością wynika z pasji

Doktoranta do nauki oraz pracy w dobrym zespole badawczym pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Adrian Zaleskiej-Medynskiej, która rozpoczęła się już w okresie studiów, najpierw licencjackich, a potem magisterskich. Osiągnięcia pana mgr. Mateusza Baluka zostały docenione przez różne gremia naukowe, instytucjonalne, doktoranckie i studenckie, razem jest to 30 nagród i wyróżnień za działalność naukową i popularyzatorską. Wśród otrzymanych nagród są też nagrody zespołowe. Tak duże osiągnięcia naukowe pana mgr. Mateusza Baluka w stosunkowo krótkim okresie kariery z pewnością wynikają też z umiejętności współpracy w zespole badawczym. Doktorant był wykonawcą w 5 projektach badawczych, wykonał kilka ekspertyz na zlecenie przemysłu oraz kierował projektami finansowanymi przez NCN (projekt Preludium 22 oraz OPUS 28), a także projektami otrzymanymi w wyniku programów konkursowych wewnętrznych uczelni, tj. Uniwersytetu Gdańskiego oraz jednym projektem finansowanym przez Związek Uczelni w Gdańsku im. Daniela Fahrenheita. Często projekty dotyczące badań podstawowych w programie OPUS finansowane przez NCN są realizowane przez bardzo doświadczonych naukowców, zatem uważam że bycie beneficjentem konkursu OPUS 28 jest sporym sukcesem w karierze młodego naukowca.

Pan mgr Mateusz Baluk brał czynny udział w licznych konferencjach i sympozjach naukowych, gdzie prezentował wyniki swoich badań, a także chętnie uczestniczył w różnych akcjach, związanych z popularyzacją nauki. W 2025 roku brał udział w Young Investigators Symposium na Politechnice w Dreźnie, gdzie miał okazję spotkać się osobiście z Omarem Yaghi - jednym z trzech współlaureatów nagrody Nobla z 2025 roku otrzymanej w dziedzinie chemii za rozwój struktur metaloorganicznych, tzw. MOF-ów, co ściśle wiązało się z tematyką pracy doktorskiej Doktoranta. Udział w tym spotkaniu dodatkowo podkreśla głębokie zainteresowanie Doktoranta tematyką swojej pracy doktorskiej i chęć rozwoju poprzez spotkania z najlepszymi światowymi naukowcami.

Przeprowadzone przez Doktoranta badania w ramach pracy doktorskiej mają nowatorski charakter i dostarczają nowej wiedzy na temat możliwości otrzymywania i modyfikacji struktur MOF-ów do różnych zastosowań. Należy podkreślić, że prace naukowe, w których uczestniczył pan mgr Mateusz Baluk były publikowane w prestiżowych czasopismach, co świadczy o ich dobrym poziomie merytorycznym. Wszystkie publikacje zostały już ocenione przez innych recenzentów, zatem pełniąc obowiązki recenzenta pracy doktorskiej chciałabym tylko zwrócić uwagę na te osiągnięcia, które uważam za istotne. Jednocześnie, korzystając z okazji bycia recenzentem chciałabym poruszyć kilka tematów do dyskusji, które pojawiły się w trakcie czytania publikacji.

W pierwszej publikacji oznaczonej jako A1 Doktorant opisuje szereg modyfikacji struktury wybranego do badań MOF-u, tj. częściowa hydroliza hydrotermalna z wytworzeniem amorficznego TiO_2 , kalcynacja z utworzeniem materiałów hybrydowych tj. MOF/ TiO_2 oraz domieszkowanie otrzymanych struktur MOF-ów nanocząstkami metali szlachetnych, tj. Au, Ag, Pd i Pt. Ciekawym wynikiem badań było to, że materiał $\text{NH}_2\text{-MIL 125 (Ti)}$ po częściowej hydrolizie wykazał dobre właściwości do fotogeneracji wodoru z wody w przeciwieństwie do jego modyfikacji polegającej na hydrolizie i dalszej kalcynacji w 450°C . Natomiast w reakcji fotokatalitycznej utleniania fenolu było na odwrót, najlepsze właściwości fotokatalityczne wykazały materiały hybrydowe składające się z TiO_2 o strukturze anatazu i MOF-u, a te po częściowej hydrolizie były nieaktywne nawet po domieszkowaniu nanocząstkami metali szlachetnych. W przypadku fotogeneracji wodoru fotoosadzanie nanocząstek metali szlachetnych (szczególnie Au) zwiększyło wydajność procesu. W przypadku utleniania fenolu domieszkowanie nanocząstkami Au materiału po kalcynacji było korzystne dla procesu prowadzonego pod światłem widzialnym. Doktorant przedstawił w publikacji mechanizmy procesów fotokatalitycznych w oparciu o przedstawioną charakterystykę materiałów oraz pośrednie badania reaktywnych rodników biorących udział w reakcjach fotokatalitycznych. Stwierdził, że obecność nanocząstek Au przyczyniła się do zwiększonej adsorpcji i redukcji jonów wodorowych do wodoru, natomiast w przypadku utleniania fenolu nanocząstki Au ulegały wzbudzeniu pod wpływem światła widzialnego i były odpowiedzialne za powstawanie reaktywnych rodników, biorących udział w reakcji.

Dużą wartością przedstawionych wyników jest to, że Doktorant kompleksowo stosuje różne techniki do potwierdzenia składu materiału, jego morfologii, krystaliczności oraz dystrybucji nanocząstek na powierzchni materiału. Niektóre techniki analityczne, tj. TEM/EDS oraz SEM/EDS i XPS dostarczają nam informacji na temat składu powierzchniowego materiału, a np. ICP pozwala na określenie całkowitej zawartości metalu w objętości badanej próbki. Do określenia składu fazowego Doktorant zastosował dwie techniki, zarówno XRD jak i spektroskopię Ramana. Doktorant wykazał, że potrafi dobrze zaplanować syntezę materiału, aby otrzymać zamierzony efekt. Przykładem jest zastosowanie kwasu taninowego do częściowego zahamowania hydrolizy tytanu w MOF-ie. Otrzymane wyniki badań zostały poddane głębokiej analizie, co pozwoliło np. na wytłumaczenie spowolnienia kinetyki tworzenia wodoru w czasie. W tym celu Doktorant zbadał stopień konwersji TEA (trietanoloaminy), która była odpowiedzialna za wychwyt dziur elektronowych po wzbudzeniu półprzewodnika. Dowiódł, że przy uzupełnianiu tego elektrolitu w roztworze proces zachodzi z powtarzalną szybkością.

Po przeanalizowaniu zaprezentowanych wyników badań w tym artykule mam do Doktoranta kilka pytań:

- (1) Czy w analizie wyników brano pod uwagę stopień krystaliczności MOF-u? Badania XRD oraz spektroskopia Ramana wskazują na brak krystalicznego $\text{NH}_2\text{-MIL 125 (Ti)}$ po procesie kalcynacji, chociaż otrzymane obrazy z SEM wykazały niezmienioną morfologię materiału po kalcynacji w stosunku do tego po hydrolizie. Czy Doktorant rozważał, że struktura chemiczna MOF mogła ulec zmianie i to mogło mieć wpływ na obniżenie aktywności w procesie fotogenerowania wodoru?
- (2) W procesie utleniania fenolu pod wpływem światła widzialnego ($\lambda > 420 \text{ nm}$) osiągnięto duży stopień konwersji dla materiału kalcynowanego i domieszkowanego nanocząstkami Au, ale także nanocząstkami Pt, co nie zostało szczegółowo przedyskutowane. Nanocząstki Au ulegały powierzchniowemu rezonansowi plazmonowemu (SPR), natomiast nanocząstki Pt nie wykazują wyraźnego maksimum absorpcyjnego w zakresie promieniowania widzialnego, na dodatek ich ilość w materiale była dużo mniejsza niż w przypadku nanocząstek Au, analiza ICP wykazała zawartość Au po fotodepozycji około 1% wag, podczas gdy dla Pt było to zaledwie 0,06%. Czy Doktorant potrafi wytłumaczyć skąd taka duża aktywność MOF-u po kalcynacji i fotodepozycji Pt pod światłem widzialnym?

W drugim omawianym artykule (A2) Doktorant przedstawił wyniki modyfikacji $\text{NH}_2\text{-MIL 125 (Ti)}$ jonami miedzi i/lub srebra prowadzonych w różny sposób: poprzez przyłączenie jonów metali do MOF-u, fotoosadzanie lub inkorporację jonów metali na etapie syntezy MOF-u. Otrzymane materiały były stosowane do fotoredukcji CO_2 . Doktorant wyznaczył zarówno pojemność sorpcyjną CO_2 w materiałach jak i powstające ciepło adsorpcji. Dowiódł, że modyfikacja MOF-u jonami miedzi prowadzi do obniżenia jego zdolności sorpcyjnych CO_2 wskutek wiązania się jonów Cu z atomami azotu grup aminowych łącznika, ale za to wykazuje silniejsze oddziaływanie z cząsteczkami CO_2 (na podstawie zmierzonego ciepła adsorpcji). Siła oddziaływania MOF-u z cząsteczkami CO_2 okazała się kluczowa do osiągnięcia dużych wydajności fotokonwersji CO_2 do kwasu mrówkowego. Doktorant wyznaczył optymalną ilość domieszkowanego Cu (0,5%) oraz najskuteczniejszy sposób jego przyłączania do MOF-a, jakim było mieszanie jonów metalu i MOF-a w acetonitrylu. Wytłumaczył też zachodzący mechanizm konwersji CO_2 do kwasu mrówkowego z udziałem jonów Cu poprzez wyznaczenie potencjałów pasm HOCO/LUCO. Wywnioskował, że na mechanizm konwersji CO_2 ma wpływ koordynacja jonów Cu z grupami aminowymi łącznika, która powoduje zmianę położenia pasma LUCO i nadaje mu bardziej ujemny potencjał w porównaniu z materiałem

niemodyfikowanym, co sprzyja efektywnej redukcji CO₂ do kwasu mrówkowego. Cennym wynikiem badań było to, że dokładne oczyszczenie MOF-a przed procesem sorpcji CO₂ skutkowało znacznym zwiększeniem jego pojemności sorpcyjnej z około 1 do 6 mmol CO₂/g materiału. Doktorant potwierdził, że powstawanie kwasu mrówkowego jest wynikiem sorpcji CO₂, a nie obecności innych zanieczyszczeń na powierzchni badanego materiału poprzez zastosowanie CO₂ ze znakowanym izotopowo węglem [C-13]. Na pochwałę zasługuje determinacja Doktoranta w zakresie otrzymania wiarygodnych wyników oraz wykorzystanie w badaniach różnorodnych technik analitycznych. Konwersja CO₂ do kwasu mrówkowego była prowadzona głównie w zakresie widmowym $\lambda > 420$ nm, chociaż dodatkowo wykonano testy w obecności monochromatycznego źródła światła i dowiedziono, że największa konwersja zachodzi przy długości promieniowania $\lambda = 380$ nm, a potem ulega ona zmniejszeniu, co było zgodne z charakterystyką widmową UV-Vis badanego materiału.

Do tej części badań mam następujące pytania:

- (1) Czy jony miedzi wypłukiwały się ze struktury MOF-a podczas fotokatalitycznej konwersji CO₂ do kwasu mrówkowego? Wykonane 3 cykle konwersji CO₂ w obecności MOF-a modyfikowanego Cu (0,5%) wykazują pewną fluktuację. Czy niewielki wzrost wydajności w drugim i trzecim cyklu mógł być spowodowany zmianą ilości domieszkowanego Cu?
- (2) Czy na podstawie przeprowadzonych badań można było policzyć selektywność CO₂ do kwasu mrówkowego? Jeśli tak, to jaka była jej wartość?

W trzeciej publikacji (A3) Doktorant przedstawił wyniki z przeprowadzenia syntezy NH₂-MIL 125 (Ti) metodą wtrysku na gorąco i porównał właściwości otrzymanego materiału z tym, pochodzącym z syntezy solwotermalnej. Badania te miały na celu znalezienie metody syntezy MOF-a mniej obciążającej środowisko. Można stwierdzić, że zaproponowana przez Doktoranta nowa metoda syntezy prowadziła do powstania takiej samej struktury morfologicznej jak metoda solwotermalna oraz o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych. Metoda ta pozwoliła obniżyć temperaturę prowadzenia procesu z 150 do 130°C oraz czas trwania syntezy z 24 do 4 godzin. Dodatkową zaletą tej metody była większa o 40% wydajność otrzymywania produktu oraz to, że proces był prowadzony w warunkach normalnego ciśnienia. Jedyną wadą tej metody był brak możliwości wpływu na morfologię kształtu, w tej syntezie otrzymano jedynie strukturę oktaedrow. Jednakże zbadane właściwości fotokatalityczne materiałów w reakcji utlenienia fenolu były porównywalne.

W czwartej publikacji oznaczonej jako A4 Doktorant przedstawił wyniki z dalszej modyfikacji struktury NH₂-MIL 125 (Ti). Do syntezy zastosował opracowaną wcześniej metodę wtrysku na gorąco. Modyfikacja polegała na otrzymaniu MOF-ów o mieszanych

centrach metalicznych oraz ich pochodnych tlenkowych. Do modyfikacji użyto metali przejściowych, tj. Ni, Co i Cu. Otrzymane materiały były testowane w modelowej reakcji fotodegradacji 5-fluorouracylu (5-FU) oraz fotodegradacji tego związku w połączeniu z generowaniem wodoru. Medium reakcyjnym była sztuczna lub naturalna woda morska.

W wyniku przeprowadzonych modyfikacji otrzymano materiały będące tlenkowymi pochodnymi MOF-u o kształcie oktaedrów i zwiększonej chropowatości. Przeprowadzone analizy materiałowe wskazały na obecność faz TiO_2 (głównie anatazu i częściowo rutylu, szczególnie przy zwiększonej ilości domieszkowanego Cu), CuO oraz Cu_2O , NiO oraz $\text{Co}(\text{OH})_2$. Badania właściwości fotoluminescencyjnych materiałów wykazały, że modyfikacja MOF-u miedzią i kobaltem wydłuża czas życia wzbudzonych par elektron-dziura, ale materiałem najbardziej efektywnym w fotodegradacji 5-fluorouracylu okazał się ten modyfikowany miedzią o zawartości Cu około 1%, który wykazał rozkład na poziomie 47%. Przeprowadzono również proces jednoczesnej fotodegradacji 5-FU z wytworzeniem wodoru dla najbardziej aktywnego materiału (domieszkowanego Cu w ilości 1%). Otrzymana wydajność generowania wodoru dla MOF-a modyfikowanego Cu (1%) wynosiła $193 \mu\text{mol/g/h}$, podczas gdy dodatek prekursora Pt w ilości 1% spowodował znaczny wzrost wydajności, do $1079 \mu\text{mol/g/h}$. Na podstawie analizy gęstości stanów oraz położenia poziomów pasmowych półprzewodników obecnych w materiale, tj. TiO_2 (anatazu i rutylu) oraz Cu_2O i CuO zaproponowano mechanizm wzbudzenia fotokatalizatora i przebieg reakcji fotokatalitycznej. Dużą rolę w tym mechanizmie przypisano wzbudzeniu wszystkich składowych półprzewodników i transporcie elektronów z ich pasm przewodnictwa do metalicznej platyny, gdzie zachodziła reakcja redukcji wody z wydzielaniem wodoru. W przypadku MOF-ów modyfikowanych niklem i kobaltem uzyskano stosunkowo duże ilości generowanego wodoru w porównaniu do tego modyfikowanego miedzią bez dodatku platyny, odpowiednio 703 i $459 \mu\text{mol/g/h}$ przy rozkładzie 5-FU na poziomie 27,9 i 18,5%, odpowiednio. Czy Doktorant potrafi wytłumaczyć dlaczego MOF-y modyfikowane niklem i kobaltem były bardziej aktywne w fotogeneracji wodoru niż ten modyfikowany miedzią, pomimo ich mniejszych zdolności do utleniania 5-FU?

Dlaczego reakcje utleniania 5-FU z wydzielaniem wodoru prowadzono w wodzie morskiej? Jaki był cel tych badań?

Podsumowując przedstawione osiągnięcia Doktoranta zaprezentowane w formie cyklu czterech publikacji naukowych stwierdzam, że dostarczają one nowej wiedzy w tematyce modyfikacji i rozwoju struktur metaloorganicznych na bazie wybranego do badań MOF-u. Doktorant w badaniach skupił uwagę na opracowaniu nowej metody syntezy $\text{NH}_2\text{-MIL 125}$

(Ti), która była bardziej wydajna i przyjazna dla środowiska oraz jednocześnie przeprowadził szereg modyfikacji struktury tego MOF-u w celu uzyskania zwiększonej aktywności fotokatalitycznej w reakcjach utleniania związków organicznych, fotoredukcji CO₂ do kwasu mrówkowego oraz fotogeneracji wodoru w wyniku rozkładu wody.

Jako cenne w pracy naukowej uważam opracowanie mechanizmów zachodzących procesów fotokatalitycznych, bogatą charakterystykę materiałów i wskazanie kierunków modyfikacji wybranej struktury MOF-u w celu uzyskania pożądanych właściwości.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska napisana przez pana mgr. Mateusza Baluka spełnia warunki Art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, Dz. U. z 2021 r., w związku z tym przedkładam wniosek o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uważam, że ta praca doktorska powinna zostać wyróżniona, biorąc pod uwagę osiągnięcia naukowe pana Mateusza Baluka, jego wkład w rozwój struktury materiałów opartych na szkieletach metaloorganicznych i przedstawienie zachodzących mechanizmów reakcji fotokatalitycznych oraz transportu ładunków w tych bardzo złożonych materiałach hybrydowych. Mając to na uwadze, składam wniosek do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Gdańskiego o wyróżnienie, o ile spełnione są wszystkie inne warunki określone przez Radę Dyscypliny UG.

Beata Tryba