

TŁUMACZENIE UWIERZYTELNIONE Z JĘZYKA ANGIELSKIEGO

[Ze względu na charakter tekstu źródłowego elementy graficzne zostały zachowane w treści tłumaczenia.]

[Strona 1]

Załącznik 2

[Logo:] Politechnika Wrocławska.

AUTOREFERAT

(przygotowany na potrzeby procedury nadania stopnia naukowego doktora habilitowanego)

**Postępy w badaniach nad syntezą materiałów 2D i ich zastosowaniami.
Od syntezy azotowców do reakcji redukcji azotu**

Dr Nikolas Antonatos

2024

[Logo:] Wydział Podstawowych Problemów Techniki.

[Strona 2]

Spis treści

SPIS TREŚCI	1
1. INFORMACJE O HABILITANCIE	2
1.1. INFORMACJE OGÓLNE	2
1.2. STOPNIE NAUKOWE	2
1.3. DOŚWIADCZENIE ZAWODOWE.....	2
1.4. WSKAŹNIKI NAUKOMETRYCZNE (NA DZIEŃ 10.08.2024)	3
2. PRZEGLĄD OSIĄGNIĘĆ	BŁĄD! NIE ZDEFINIOWANO ZAKŁADKI.
2.1. TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO	4
2.2. WYKAZ PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO	4
3. OMÓWIENIE CELU OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO, NAJWAŻNIEJSZYCH WYNIKÓW WRAZ Z OKREŚLENIEM ICH ZNACZENIA W ROZWOJU DYSCYPLINY I WIEDZY	4
3.1. WPROWADZENIE.....	4
3.2. PNIKTOGENY 2D.....	5
3.2.1. Fosfor czarny.....	5
3.2.2. Arsen czarny.....	8
3.2.3. Stopy fosforowo-arsenowe	11
3.3. REAKCJA REDUKCJI AZOTU	14
3.3.1. Stop palladu z bizmutem	14
3.3.2. Jodek bizmutowo-tellurowy.....	15
3.3.3. MoS ₂ /rGO.....	16



3.4.	PODSUMOWANIE	17
3.5.	BIBLIOGRAFIA.....	18
4.	DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA PROWADZONA NA WIĘCEJ NIŻ JEDNYM UNIWERSYTECIE LUB W INSTYTUCJI NAUKOWEJ, SZCZEGÓLNIEM W INSTYTUCJACH ZAGRANICZNYCH	19
4.1.	DŁUŻSZE POBYTY W INSTYTUCJACH BADAWCZYCH	19
4.2.	WYKAZ STAŻY W INSTYTUCJACH ZAGRANICZNYCH	20
4.3.	WSPÓŁPRACA MIĘDZYNARODOWA.....	21
5.	NAUCZANIE, UMIEJĘTNOŚCI ORGANIZACYJNE I OSIĄGNIĘCIA W POPULARYZOWANIU NAUKI.	21
5.1.	DZIAŁALNOŚĆ EDUKACYJNA	21
5.2.	DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA I POPULARYZACYJNO-NAUKOWA.....	21
6.	INNE INFORMACJE O KARIERZE KANDYDATA	22
6.1.	WYKAZ PROJEKTÓW NAUKOWYCH, W KTÓRYCH KANDYDAT BYŁ GŁÓWNYM BADACZEM LUB WYKONAWCĄ.....	22
6.2.	WYKŁADY GOŚCINNE.....	23
6.3.	WYKAZ WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH	23
6.4.	FUNKCJA RECENZENTA W MIĘDZYNARODOWYCH CZASOPISMACH NAUKOWYCH.....	24

[Strona 3]

1. Informacje o habilitancie

1.1. Informacje ogólne

Imię i nazwisko: Nikolaos Antonatos
 Data urodzenia: 13/09/1988
 Narodowość: Grek

1.2. Stopnie naukowe

2006-2012	B.Sc. in Chemistry [<i>przypuszczalny ekwiwalent: licencjat chemii</i>] National and Kapodistrian University of Athens, Grecja
2013-2014	M.Sc. in Analytical Science: Methods and Instrumental Analysis [<i>przypuszczalny ekwiwalent: magister nauk analitycznych, metody i analiza instrumentalna</i>] University of Warwick, Wielka Brytania
2014-2018	Ph.D. in Condensed Matter Physics [<i>przypuszczalny ekwiwalent: doktor fizyki, specjalizacja: fizyka materii skondensowanej</i>] University of Liverpool, Wielka Brytania <u>Tytuł rozprawy:</u> Investigation of Adsorbates on Metal Single Crystal Electrodes [<i>Badania adsorbatów w pojedynczych krystalicznych elektrodach metalowych</i>]

1.3. Doświadczenie zawodowe

2019 – 2023	Badacz na stażu podoktorskim [<i>Postdoctoral Researcher</i>] Instytut Chemii Nieorganicznej [<i>Department of Inorganic Chemistry</i>], Wyższa Szkoła Chemiczno-Technologiczna w Pradze, Czechy
-------------	--



2024 - -/-

Adiunkt
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wroclawska, Polska

[Strona 4]

1.4. Wskaźniki naukometryczne (na dzień 10.08.2024)

Dane uzyskane z bazy danych Web of Science Core Collection

Liczba publikacji: **42**

Liczba rozdziałów w publikacjach książkowych: **1**

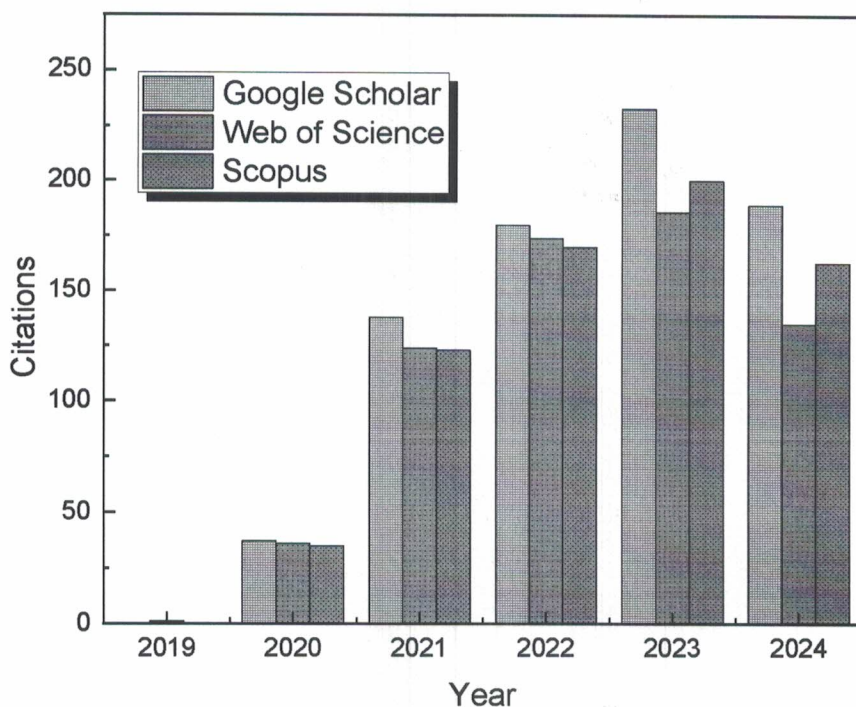
Liczba cytowań: **659**

Liczba cytowań bez autocytowań: **631**

Całkowita wartość Impact Factor na podstawie list Journal Citation Reports (JCR)¹: **364.999**

Wskaźnik Hirscha: **15**

i10 indeks: **24**



[Stopka:]

¹ Według roku publikacji

[Strona 5]

2. Przegląd osiągnięć

(określony w art. 219 ust. 1 punkt 2 ustawy)



2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Postępy w badaniach nad syntezą materiałów 2D i ich zastosowaniami.
Od syntezy pniktogenów do reakcji redukcji azotu

2.2. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

- [H1] **N. Antonatos**, D. Bouša, E. Kovalska, D. Sedmidubský, K. Růžička, P. Vrbka, M. Veselý, J. Hejtmánek, Z. Sofer. *Large-Scale Production of Nanocrystalline Black Phosphorus Ceramics*. ACS Appl. Mater. Interfaces, **2020**, *12*, 7381-7391
- [H2] **N. Antonatos**, J. Sturala, V. Mazánek, D. Sedmidubský, M. Veselý, K. Růžička, J. Hejtmánek, P. Levinsky, Z. Sofer. *Black Phosphorus: Fundamental Properties and Influence of Impurities Induced by its Synthesis*. ACS Appl. Mater. Interfaces, **2022**, *14*, 34867-34874
- [H3] **N. Antonatos**, D. Bouša, S. Shcheka, S.M. Beladi-Mousavi, M. Pumera, Z. Sofer. *In Situ Doping of Black Phosphorus by High-Pressure Synthesis*. Inorg. Chem., **2019**, *58*, 10227-10238
- [H4] **N. Antonatos**, J. Luxa, J. Sturala, Z. Sofer. *Black Arsenic: A New Synthetic Method by Catalytic Crystallization of Arsenic Glass*. Nanoscale, **2020**, *12*, 5397-5401
- [H5] **N. Antonatos**, V. Mazánek, P. Lazar, J. Sturala, Z. Sofer. *Acetonitrile-Assisted Exfoliation of Layered Grey and Black Arsenic: Contrasting Properties*. Nanoscale Adv., **2020**, *12*, 5397-5401
- [H6] **N. Antonatos**, V. Mazánek, I. Plutnarová, Z. Sofer. *Mineralizer-Free Synthesis of Orthorhombic Arsenic-Phosphorus Alloys*. FlatChem, **2021**, *30*, 100297
- [H7] **N. Antonatos**, J.D. Elliott, V. Mazánek, P. Marvan, P. Carbone, W. Geng, Y. Jing, Z. Sofer. *Dealloying PdBi₂ Nanoflakes to Palladium Hydride Leads to Enhanced Electrocatalytic N₂ Reduction*. J. Mater. Chem. A, **2022**, *10*, 11904-11916
- [H8] **N. Antonatos**, E. Kovalska, V. Mazánek, M. Veselý, D. Sedmidubský, B. Wu, Z. Sofer. *Electrochemical Exfoliation of Janus-Like BiTe Nanosheets for Electrocatalytic Nitrogen Reduction*. ACS Appl. Nano Mater., **2021**, *4*, 590-599
- [H9] J.B. Matsoso, **N. Antonatos**, L. Děkanovský, R.L. Fomekong, J.D. Elliott, D. Gianolio, V. Mazánek, C. Journet, Z. Sofer. *Enhancing Nitrogen Reduction Reaction through Formation of 2D/2D Hybrid Heterostructures of MoS₂@rGO*. ACS Appl. Mater. Interfaces, **2024**, *16*, 24514-24524

[Strona 6]

3. Omówienie celu osiągnięcia naukowego, najważniejszych wyników wraz z określeniem ich znaczenia w rozwoju dyscypliny i wiedzy

3.1. Wprowadzenie

Od odkrycia grafenu w 2003 r. prowadzono szeroko zakrojone badania na temat dwuwymiarowych (2D) materiałów ze względu na ich unikalne właściwości, które różnią się od ich grubszych odpowiedników. Zwykle struktura 2D o grubości na poziomie atomu sprawia, że materiały te mają znaczne pole powierzchni, wydajną warstwę przeniesienia ładunku oraz wyróżniające się efekty na poziomie kwantowym. Ich unikalne właściwości fizyczno-chemiczne, optyczne i elektroniczne w połączeniu z wysoką przewodnością cieplną, wytrzymałością mechaniczną i efektami ograniczenia elektronów sprawiają, że są one idealne do różnorodnych zastosowań, w tym foto/elektrokatalizy i przechowywania energii. Do dzisiaj udało się skutecznie uzyskać setki materiałów 2D poza grafenem, tworząc gigantyczną bibliotekę materiałów 2D, uwzględniająca takie materiały jak dwuwymiarowe



dichalogenki metali przejściowych (TMDs), dwuwymiarowe podwójne wodorotlenki warstwowe (LDHs), dwuwymiarowe szkielety metalo-organiczne (MOFs), dwuwymiarowe węgliki/węglazotki metali przejściowych (MXenes), tlenki metali przejściowych (TMOs), grafitowy azotek węgla, fosfor, silicen, heksagonalny azotek boru, metale dwuwymiarowe i dwuwymiarowe perowskity. Precyzując, zróżnicowana budowa i możliwość dostrojenia struktury tych materiałów 2D sprawiają, że mają one obiecujący potencjał do wielu zastosowań technologicznych. Wśród materiałów 2D ścisła zależność uzyskiwanych właściwości od ich budowy umożliwia każdorazowo ustalić najbardziej odpowiednie właściwości docelowego materiału.

3.2. Pniktogeny 2D

Ostatnimi czasy znaczące zainteresowanie budzi pojawienie się jednoelementowych materiałów dwuwymiarowych (tzw. Xenes). Podobnie do grafenu atomy tych materiałów są ułożone w sieć o strukturze przekrzywionego plastra miodu ze względu na oddziaływania wiązań hybrydowych sp^2 i sp^3 . Od ich odkrycia w 2014 taka fala zainteresowania doprowadziła do skupienia się aktualnych badań na zawieszonych dwuwymiarowych jedno- lub wielowarstwowych elementach pniktogenowych. Pojawienie się dwuwymiarowych materiałów pniktogenowych może zredukować braki innych materiałów w zastosowaniach optoelektrycznych, takie jak niska ruchliwość nośników materiałów TMDs, ograniczona przerwa energetyczna materiałów MXenes, zerowa przerwa energetyczna grafenu i właściwości izolacyjne h-BN. Rodzina pniktogenów dwuwymiarowych różni się od materiałów z grupy IVA, które mają właściwości półmetaliczne, oraz materiałów z grupy IIIA, które mają właściwości metaliczne. Dwuwymiarowe materiały pniktogenowe są półprzewodnikami o znacznych podstawowych i dostosowywalnych, zależnych od warstw przerw energetycznych, dlatego też są potencjalnymi kandydatami do zastosowań (foto)elektrycznych. W ostatnich latach liczba publikacji dotyczących pniktogenów dwuwymiarowych wzrasta wykładniczo ze względu na dostosowalność właściwości optycznych i elektronicznych. W poprzednich latach prowadzono dużo innowacyjnych badań na temat użyteczności tych materiałów na różnych polach technologicznych zainteresowań. Dlatego też kluczowe jest posiadanie szczegółowej wiedzy na temat procedur procesów syntezy.

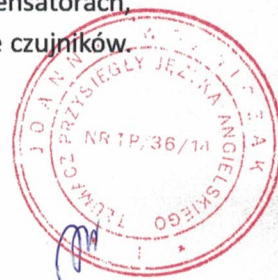
[Strona 7]

Ścisła kontrola syntezy elementów pniktogenowych jest kluczowa w optymalizacji ich właściwości i uwolnienia ich pełnego potencjału w różnych zastosowaniach.

3.2.1. Fosfor czarny

Fosfor czarny (BP) jest materiałem 2D, który wzbudza ogromne zainteresowanie naukowców ze względu na jego unikalną strukturę i pożyteczne właściwości. BP ma rombowa strukturę krystaliczną, gdzie każdy atom fosforu (P) jest powiązany z trzema sąsiednimi atomami P za pomocą wiązań kowalencyjnych, tworząc sieć w kształcie przekrzywionego plastra miodu. [1] BP ma dostosowywalną przerwę energetyczną w obszarze znajdującym się 0.3-2.2 eV od podłoża do monowarstwy, niezwykle wysoką ruchliwość nośników, wysokie współczynniki włączenia-wyłączenia tranzystora polowego (FET) oraz and silne właściwości anizotropowe w płaszczyźnie. [2] Dzięki tym właściwościom BP został uznany za materiał o wszechstronnym zastosowaniu w urządzeniach optoelektrycznych, superkondensatorach, urządzeniach termoelektrycznych, akumulatorach litowo-jonowych oraz w szerokiej gamie czujników.

[3]



Pierwsza publikacja w tej serii [H1] przedstawia nowatorską metodę syntezy nanokrystalicznej ceramiki BP na dużą skalę. To badanie wprowadza technikę szybkiej przemiany przy wysokim ciśnieniu i w wysokiej temperaturze w celu konwersji czerwonego amorficznego fosforu w nanokrystaliczny BP o strukturze rombowej. Jest to wydajna i skalowalna metoda, zapewniająca ścieżkę do produkcji ceramiki BP odpowiedniej do zastosowań przemysłowych na wielu polach, w tym w elektronice, fotonice oraz do przechowywania energii. Badanie obejmuje kompleksową charakterystykę strukturalną oraz morfologiczną syntezy ceramiki BP z użyciem techniki dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii Ramana, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) / spektroskopii dyspersji energii (EDS), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz tranzytywnej mikroskopii elektronowej (TEM). Ponadto szczegółowo zbadano transport ciepły i elektryczny oraz podstawowe właściwości termofizyczne BP. Właściwości te obejmują przewodnictwo cieplne w wysokich T, entalpię spalania i właściwości transportowe w niskich T.

Wyniki potwierdziły syntezę BP z fosforu czerwonego w temperaturze 400 °C przy 6 GPa z katalizatorem Sn/Sn₄ w skali dziesiątek gramów w ciągu mniej niż 30 min. (*Więcej informacji na temat wpływu katalizatora jest uwzględnionych w analizie publikacji [H2]*). Dyfraktogram XRD i widmo Ramana potwierdziły naturę rombową, szczególnie w przypadku widma, ukazując trzy charakterystyczne tryby Ramana w 359 (A_g¹), 437 (B_{2g}) i 466 (A_g²) cm⁻¹. Analiza termogravimetryczna (TGA) zwróciła uwagę na stabilność BP w temperaturze do prawie 400 °C, w której wysoka wartość szczytu egzotermicznego w skaningowej kalorymetrii różnicowej (DCG) w tym momencie spowodowana była utlenianiem materiału. Jeśli chodzi o właściwości termodynamiczne BP, wiedza na temat entalpii spalania jest kluczowym czynnikiem, co obliczono na poziomie 722.3 kJ mol⁻¹.

Na koniec zbadano wykorzystanie nanokrystalicznego BP do przygotowania jedno-/wielowarstwowych nanocząsteczek za pomocą roztworów koloidalnych, z użyciem rozdrabniania siłami ścinającymi z zastosowaniem rozpuszczalnika. W porównaniu do BP syntezy w fazie parowej ceramika łatwiej ulega dezintegracji

[Strona 8]

i możliwe jest przygotowanie dużej skali rozproszenia koloidalnego nanocząsteczek BP. Obrazy STEM sugerowały skuteczną eksfoliację BP zarówno za pomocą acetonitrylu, jak i DMF, gdyż ujawniono, że cienkie arkusze z użyciem DMF umożliwiającego lepszy stopień eksfoliacji bez zmian w jego rombowej budowie we wszystkich trybach fononowych były wciąż obecne we wszystkich widmach Ramana w czasie do 2 godzin od procesu rozdrabniania.

Mój wkład w pracę [H1] obejmował wsparcie w przeprowadzaniu procedury syntezy ceramiki BP, strukturalną, morfologiczną i termalną analizę ceramiki BP oraz sporządzenie pisemnej pracy. Mój udział procentowy szacuje się na 55%.

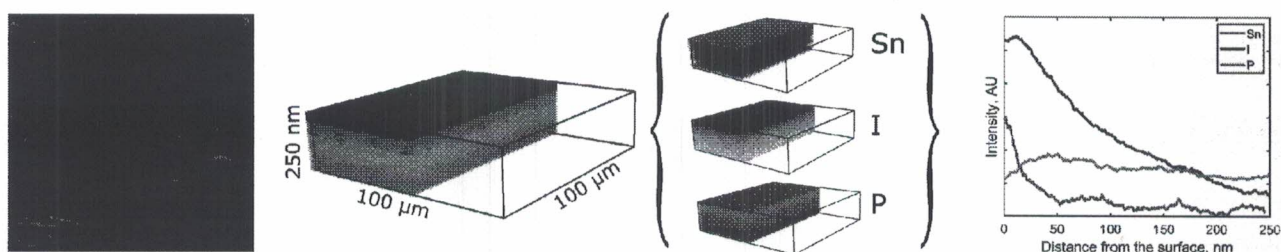
Wyżej wspomniano zastosowanie cyny/jodku cyny (Sn/Sn₄) jako katalizatora, który jest ważny w konwersji amorficznego fosforu czerwonego w krystaliczny BP. W konsekwencji powyższego badania sprawdzono wszelkie możliwe zanieczyszczenia, do których może dojść w czasie syntezy, wszelkie możliwe elementy wprowadzone do sieci krystalicznej BP i ich wpływ na właściwości fizyczne BP. Następny punkt badań [H2] dotyczy raportu na temat metody transportu parowego z użyciem cyny i jodku jako mineralizatora w celu uzyskania dużych pojedynczych kryształów BP, czego można użyć do



podstawowej charakterystyki fizycznej, w tym również transportu elektrycznego i cieplnego oraz pojemności cieplnej.

Na potrzeby tego badania przeprowadzono charakteryzację spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS).

Rysunek 1. przedstawia wizualizację 3D koncentracji Sn, I oraz P. W badaniu profili okazało się, że profil P pozostaje stały względem głębokości zgodnie z oczekiwaniami. Jednak w przypadku profili Sn i I natężenie stopniowo się zmniejsza przy rosnącej głębokości od podłoża. Sugeruje to, że te elementy występują wyłącznie na powierzchni kryształów BP i nie wprowadzono ich do sieci krystalicznej BP w trakcie procedury syntezy.



Rysunek 1. Obraz SEM obszaru badanego w ramach SIMS, zwizualizowane, złożone, indywidualne profile Sn, I i P oraz profile głębokościowe koncentracji tych elementów. Zapożyczony za zgodą ze źródła [H2]. Copyright (prawa autorskie) 2022 American Chemical Society.

Ogólnie rzecz biorąc, stwierdzenie to dobrze koreluje z danymi z XPS, w których wykryto zanieczyszczenie powierzchni cyną i jodkiem. Jednak ich obecność nawet na poziomie ppm w kryształach i na powierzchni może wpływać na właściwości transportowe, gdzie cyna może pełnić rolę akceptora i elementu wzmacniającego typu p dla BR, natomiast jod może dostarczać elektrony do struktury i prowadzić do częściowej kompensacji wszelkich nośników ładunku dominującej dziury. Jednak

[Strona 9]

skoro większość jodku i cyny znajduje się na powierzchni BP z powodu ich ograniczonej rozpuszczalności w strukturze BP, ich obecność nie może wpłynąć na jego właściwości elektryczne lub cieplne, ponieważ przebieg zmian temperatury w wysokiej temperaturze jest ograniczony zależnością $T^{-3/2}$ z powodu rozpraszania fononów. Po szczytowej ruchliwości na poziomie $\sim 550 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ następuje niskotemperaturowa ewolucja zależności $T^{3/2}$, co jest typowe dla jonizowanego rozpraszania domieszkowego powiązanego z zanieczyszczeniami cyną wzbudzonego podczas wzrostu kryształów.

Mój wkład w pracę [H2] obejmował wyjście z pomysłem przeprowadzenia analizy SIMS na BP, wsparcie w procedurze syntezy pojedynczego krystalicznego BP, analizę strukturalną, morfologiczną i termiczną sc-BP oraz pisemne przygotowanie tekstu. Mój udział procentowy szacuje się na 45%.

Ostatni element w tej części dotyczy domieszkowania BP poprzez syntezę wysokociśnieniową [H3]. To badanie miało na celu potencjalne poprawienie właściwości BP poprzez wprowadzenie innych domieszkowych atomów, aby rozszerzyć potencjalne zastosowanie BP na różnych polach technologicznych. Dokonano skutecznej syntezy i charakterystyki czystego BP oraz czterech



domieszkowych próbek (Ge, S, Se oraz Te) BP. German wybrano jako akceptor elektronów, podczas gdy trzy chalcogenki miały pełnić rolę donorów elektronów. Charakteryzację przeprowadzono za pomocą XRD, spektroskopii Ramana, SEM/EDS, XPS oraz TEM. Co ciekawe, stwierdzono, że domieszkowanie BP nie zmienia jego rombowej struktury ani krystaliczności, ale sprawia, że materiał jest bardziej podatny na utlenianie, prawdopodobnie z powodu większego transferu elektronów.

W następnym kroku zbadano podstawowe właściwości elektrochemiczne czystego i domieszkowego BP poprzez heterogeniczny transfer elektronów (HET) do trzech głównych par w reakcji redoks (hydrochinon, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ oraz $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$). Współczynnik HET materiału z elektrody może określić, czy jest on odpowiedni do zastosowania w czujnikach elektrochemicznych i biologicznych urządzeniach. Następnie dla wszystkich trzech par w reakcji redoks obliczono stałe współczynnika HET, k^0 , czego podsumowanie zawiera **Tabela 1** z większymi odstępami pomiędzy szczytami anodowymi i katodowymi, wskazując na niższe współczynniki HET. Obliczone wartości k^0 wskazują na zdolności próbek BP do przenoszenia elektronów do porównania i analizy. Okazało się, że czysty BP ma niemal taką samą wartość k^0 jak wszystkie próbki z domieszkami $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, jednak największa wartość k^0 w przypadku $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ i hydrochinonu wystąpiła, odpowiednio, dla czystego BP/BP z domieszką Se oraz czystego BP/BP z domieszką Ge. Przyjmując, że współczynniki HET wskazują na wysoką wydajność transferu elektronów między analitem a powierzchnią elektrody, można stwierdzić, że w zastosowaniach w czujnikach elektrochemicznych wydajność czystego BP jest równa jak w przypadku materiałów BP z domieszkami lub od niej wyższa.

Tabela 1. Podsumowanie odstępów między szczytami (ΔE) i stałe współczynnika HET (k^0) dla GC, czystego BP i BP z domieszkami w przypadku trzech par w reakcji redoks.

	$\Delta E / \text{mV}$	$k^0 / \text{cm s}^{-1}$	$\Delta E / \text{mV}$	$k^0 / \text{cm s}^{-1}$	$\Delta E / \text{mV}$	$k^0 / \text{cm s}^{-1}$
--	------------------------	--------------------------	------------------------	--------------------------	------------------------	--------------------------

[Strona 10]

	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$		Hydrochinon	
GC	98,54	$4,45 \times 10^{-6}$	468,84	$2,86 \times 10^{-5}$	342,04	$9,76 \times 10^{-5}$
Czysty BP	93,63	$5,85 \times 10^{-6}$	489,83	$2,15 \times 10^{-5}$	398,21	$4,55 \times 10^{-5}$
Ge-BP	93,60	$5,85 \times 10^{-6}$	822,20	$2,36 \times 10^{-7}$	393,34	$4,86 \times 10^{-5}$
S-BP	93,51	$5,85 \times 10^{-6}$	814,23	$2,63 \times 10^{-7}$	403,16	$4,25 \times 10^{-5}$
Se-BP	93,57	$5,85 \times 10^{-6}$	486,38	$2,25 \times 10^{-5}$	403,04	$4,26 \times 10^{-5}$
Te-BP	93,66	$5,85 \times 10^{-6}$	589,86	$5,53 \times 10^{-6}$	403,06	$4,26 \times 10^{-5}$

Mój wkład w pracę [H3] obejmował pomoc przy procedurze syntezy wszystkich próbek BP, pełną charakteryzację, wsparcie w pracy nad danymi HET oraz pisemne przygotowanie tekstu. Mój udział procentowy szacuje się na 70%.

3.2.2. Arsen czarny

Przechodząc niżej w grupie pniktogenów w układzie okresowym pierwiastków, dochodzimy do arsenu. Jest to element znany wyłącznie w formie jednoizotopowego ^{75}As i słynny głównie ze swojej toksyczności. Arsen może istnieć w trzech alotropach, jako: arsen szary, żółty i czarny. Arsen szary (g-As) jest najbardziej stabilnym i najczęściej występującym alotropem w naturze, o strukturze romboedra



(grupa przestrzenna $R\bar{3}m$). [4] Kiedy g-As sublimuje w temperaturze 616 °C, w fazie gazowej tworzą się atomy As_4 , a szybka kondensacja par arsenu na zimnym podłożu w temperaturach poniżej -70 °C aktywuje tworzenie sześcienniej struktury składającej się z cząsteczek As_4 zwanej żółtym arsenem (γ -As). [5] Ten alotrop jest niezwykle niestabilny, jako że przekształca się ponownie w formę g-As w temperaturze powyżej 20 °C lub pod wpływem nasłonecznienia. [6]

Ostatnim alotropem arsenu jest arsen czarny (β -As) krystalizujący się w strukturę analogiczną do struktur rombów (grupa przestrzenna $Cmca$). Przez wiele lat czysty β -As uważano za metastabilną formę arsenu, której nie dało się syntezować i można było uzyskać z bardzo rzadko występującego w naturze minerału arsenolampyt. [7] Report [H4] przedstawia pomyślną syntezę czystego β -As z amorficznego arsenu, z użyciem par rtęci jako katalizatora.

Formę β -As wytworzono podobnie do syntezy BP z amorficznego fosforu czerwonego opisaną w 1955 przez Krebs *i inl.* [8] bez konieczności zastosowania wysokiego ciśnienia. Do syntezy czystego β -As użyto amorficznego arsenu jako prekursora, przygotowanego poprzez sublimację parową arsenu i jego kondensację w temperaturze 100 °C. Następnie umieszczono 1 g amorficznego arsenu w kwarcowej ampułce z 5 g Hg. Ampułkę schłodzono w ciekłym azocie i szczelnie zamknięto w wysokiej próżni (10-20 Pa). Następnie ampułkę podgrzewano w piecu w przedziale temperatury 100-200 °C przez 7 dni. Na koniec poprzez destylację w wysokiej próżni z mieszaniny usunięto rtęć.

Dokładnie przebadano strukturę, morfologię i skład chemiczny, aby sporządzić szczegółowy raport i potwierdzić czystość i wysoką krystaliczność arsenu czarnego (**Rysunek 2**). Badanie XRD potwierdziło istnienie struktury o naturze rombów z podwójnym szczytem na poziomie 32°,

[Strona 11]

co jest charakterystyczną cechą β -As. Widmo Ramana dla materiału wykazało tryby wibracyjne podobne do rombów BP, gdzie trzy główne tryby fononowe BP [9] zaobserwowano także dla β -As przy 221 cm^{-1} (A_{1g}^1), 226 cm^{-1} (B_{2g}^2), i 255 cm^{-1} (A_{2g}^2), a dodatkowo zaobserwowano dwa kolejne szczyty o niższej intensywności przy 98 i 116 cm^{-1} przypisane do trybów wibracyjnych w płaszczyźnie B_{1g} i B_{13g} . Na koniec analiza SEM/EDS wykazała warstwową naturę β -As oraz jego czystość jedynie ze śladowymi elementami rtęci obecnymi na poziomie 4,9% w porównaniu do 87,6% arsenu.



poszczególnymi LZO. Szary As wykazał czułość w stosunku do dwóch LZO: metanolu i etanolu ze zmianą fazy odpowiednio przy 9 (-21°) oraz 6 kHz (-7°). Z drugiej strony czarny As wykazał czułość w stosunku do pięciu LZO: metanolu, etanolu, izopropanolu, acetonu i acetonitrylu przy maksymalnej zmianie fazy odpowiednio przy 400 (-80°), 400 (-77°), 500 (-71°), 80 (-60°) i 13 (-12°). Ponadto stabilność czujników impedymetrycznych oceniono w powietrzu otoczenia po ekspozycji na badane LZO, gdzie zaobserwowano potwierdzoną dobrą stabilność badanych czujników.

Mój wkład w pracę [H5] obejmował eksfoliację obu materiałów, pełną charakterystykę grubszej oraz eksfoliowanej formy szarego i czarnego arsenu, analizę i interpretację danych oraz pisemne przygotowanie tekstu. Mój udział szacuje się na 50%.

3.2.3. Stopy fosforowo-arsenowe

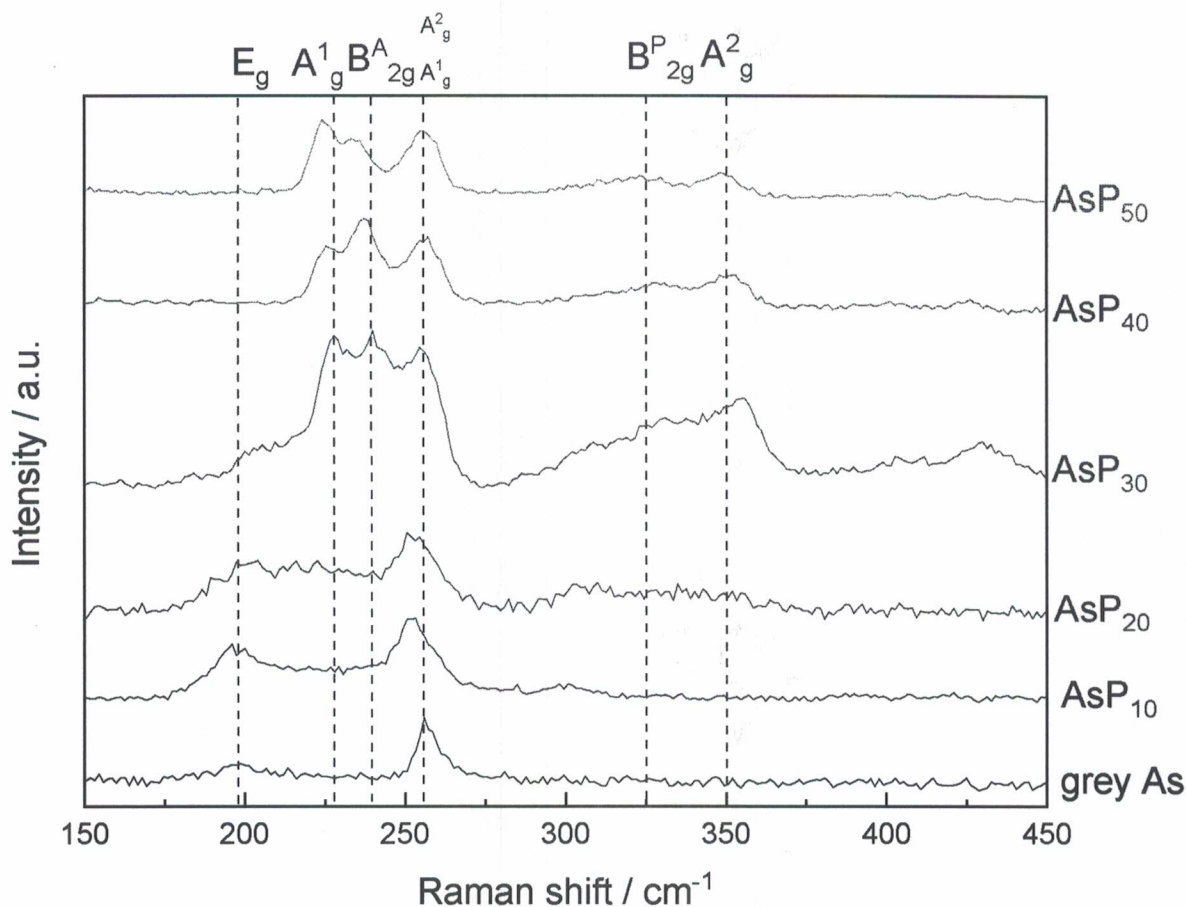
Końcowa część badania na temat pniktogenów przedstawiona jest w [H6], wskazując wzbudzone zmiany fosforu i arsenu po ich zmieszaniu. Tworzenie stopów jest powszechnie stosowane od lat w celu dostosowania lub zmiany właściwości materiałów. Grafen, BP, InGa i inne rodziny materiałów 2D o dostosowywalnych właściwościach można zmieniać poprzez tworzenie stopów lub domieszkowanie. [17–21]. Ponadto przejście z jednej struktury do innej lub krystalizacja materiałów amorficznych jest korzystne przy wykorzystaniu w zastosowaniach nanotechnologicznych. Praca ta skupiała się na krystalizacji mieszanin As-P bez obecności katalizatora, z wykorzystaniem amorficznego fosforu czerwonego i romboedrycznego arsenu szarego jako prekursorów. Badane mieszaniny As-P różniły się pod względem udziału procentowego atomów As w przedziale 50-90 at.%. Dla większej przejrzystości każdy stop będzie nazywany w formie AsP_x , gdzie x to udział procentowy atomu fosforu (np. AsP_{30} w przypadku stosunku 70:30 w stopie As:P). Ogółem zbadano pięć mieszanin: AsP_{10} , AsP_{20} , AsP_{30} , AsP_{40} oraz AsP_{50} , aby zademonstrować spowodowane zmiany występujące po utworzeniu stopu z fosforem, dane odniesiono do czystego romboedrycznego g-As.

[Strona 13]

Wyniki wykazały, że standardowa romboedryczna struktura arsenu przekształca się w rombowa w przypadku stopu z 30% P (tj. stosunek 70:30 As:P). Poniżej tej granicy nie dochodzi do stopu tych dwóch elementów. Ta obserwacja została potwierdzona poprzez spektroskopię Ramana oraz badanie SEM/EDS.

Widmo Ramana widoczne na **Rysunku 3** pokazuje, że dla AsP_{10} i AsP_{20} , zarejestrowano dwa tryby fononowe przy 196 oraz 255 cm^{-1} , przypisane odpowiednio do trybów E_g i A_g^1 romboedrycznego g-As (zob. wyżej), weryfikując brak stopu elementów.





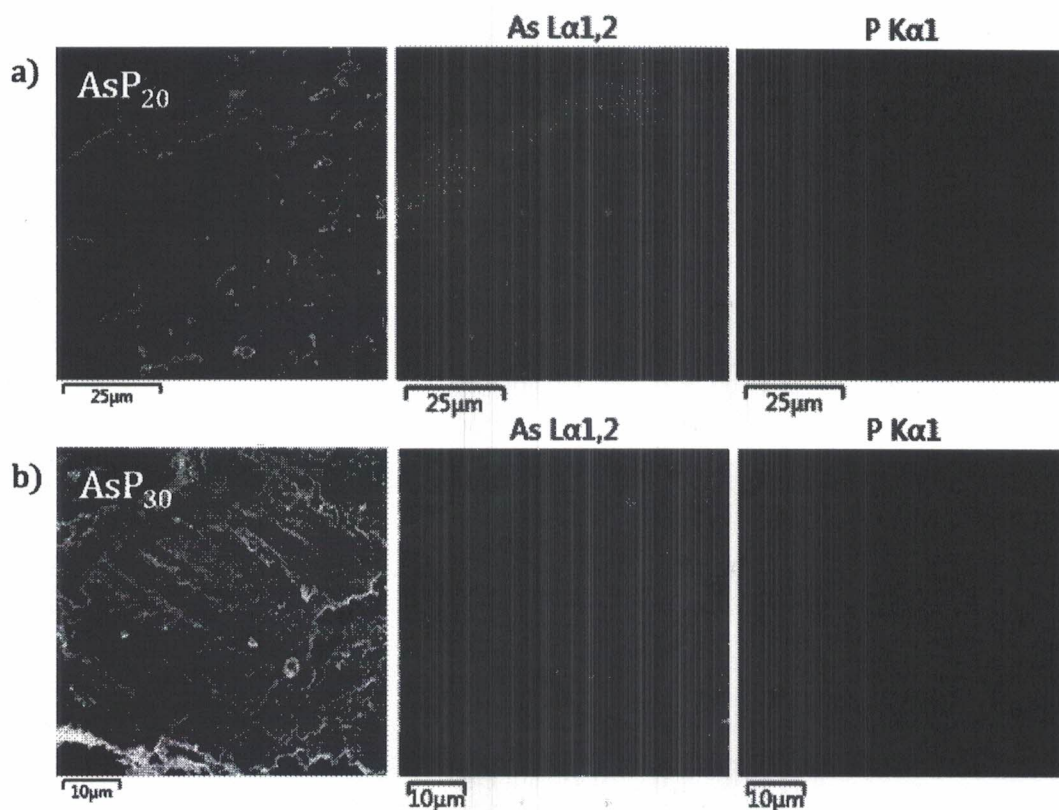
Rysunek 3. Widma Ramana mieszanin As-P. Tryby fononowe odpowiadające romboedrycznemu g-As zaznaczono przerywaną niebieską linią, a czerwoną tryby fononowe odpowiadające strukturze rombowej. Tryb fononowy przy 255 cm^{-1} jest zaznaczony czarną linią zgodnie z przypisaniem do A^1_g trybu romboedrycznego g-As dla AsP_{10} i AsP_{20} oraz dla rombowego b-As A^2_g . Zapożyczono za zgodą ze źródła [H6]. Copyright (prawa autorskie) 2022 Elsevier.

Zaczynając od AsP_{30} , pojawiają się nowe tryby wibracyjne: dwa szczyty przy $224\text{--}228$ oraz $235\text{--}239\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające A^1_g i B^A_{2g} formy b-As oraz szczyt przy 255 cm^{-1} należący do A^2_g formy b-As. Dwa szczyty więcej pojawiające się przy 325 oraz $349\text{--}355\text{ cm}^{-1}$ przypisano do B^P_{2g} i A^2_g rombowego BP, dalej potwierdzając zmianę struktury na romboedryczną. Te same tryby wibracyjne były obecne także dla AsP_{40} i AsP_{50} , z zauważalną zmianą niektórych trybów wibracyjnych na niższe liczby fal pojawiających się z powodu wzrostu udziału procentowego fosforu w układzie krystalicznym materiałów.

[Strona 14]

Zjawisko tworzenia stopów łatwiej zobrazować na mapach elementarnych badań SEM/EDS widocznych na **Rysunku 4**, gdzie oczywiste wydaje się, że AsP_{20} przejawia niejednorodność w dystrybucji As i P. Z drugiej strony w przypadku AsP_{30} , gdzie spektroskopia Ramana ujawniła obecność struktury rombowej, występuje jednorodna dystrybucja As i P w materiale.





Rysunek 4. Obrazy badania SEM/EDS mieszanin **a)** AsP_{20} oraz **b)** AsP_{30} , odpowiadające im mapy arsenu i fosforu. Zapożyczony za zgodą ze źródła [H6]. Copyright (prawa autorskie) 2022 Elsevier.

Praca [H6] może poszerzyć wiedzę i znajomość chemiczną elementów pniktogenowych dotyczącą struktury i składu stopów As-P. Ponadto wyniki te przecierają drogę do nawiązania współpracy aplikanta z dr. Adamem Clancym z University College of London (UCL). Czyste nanowstążki fosforu opracowane na UCL [13] wykazują obiecujące właściwości jako międzywarstwy przewodzenia ładunków między dziurami w ogniwach słonecznych z perowskitu, zwiększając wydajność z 19% do 21%, [14] a w ostatnim czasie nanowstążki AsP (AsPNRs) utworzono ze źródła komercyjnego As:P o stałej stechiometrii, zawierającego niepożądane zanieczyszczenia cyną. W ramach naszej dalszej współpracy utworzyliśmy liczne stopy AsP w wielu różnych stosunkach As:P i bez zanieczyszczeń, których użyto do stworzenia szerszej rodziny materiałów AsPNRs. Te nowe materiały wykazywały obiecujące właściwości jako przewodniki dziurowe, o zwiększającej zdolności przewodzenia przy rosnącym udziale arsenu (pomiar przez urządzenia wyłącznie dziurowe prądowe ograniczone prądem przestrzennym), przy głównych ogniwach słonecznych przewyższających urządzenia wyłącznie fosforowe, osiągając wydajność rzędu 22%. Dodatkowo materiały pośrednie, takie jak kryształy AsP z interkalacją litem przed utworzeniem AsPNR w rozpuszczalnikach amidowych wskazują na zaskakująco mocne działanie przewodnikowe, które zapewnia celowość dalszych badań będących obecnie w toku.

[Strona 15]



Mój wkład w pracę [H6] obejmował wyjście z pomysłem tematu, syntezę i scharakteryzowanie wyników mieszanin, analizę danych, ich interpretację i pisemne przygotowanie tekstu. Mój udział procentowy szacuje się na 90%.

3.3. Reakcja redukcji azotu

Nadmierne wykorzystanie paliw kopalnych poważnie przyczynia się do problemów środowiskowych. Amoniak (NH_3), produkt przyjazny dla środowiska, jest podstawowym środkiem chemicznym powszechnie używanym w wielu różnych produktach przemysłowych, takich jak nawozy, leki, do oczyszczania źródeł wody, produkcji tkanin, pestycydów, a dodatkowo oceniono go jako nowe paliwo transportowe i nośnik zielonej energii. [15] Proces Habera i Boscha dominuje w konwencjonalnej syntezie amoniaku, przekształcając gazy N_2 i H_2 w NH_3 z użyciem heterogenicznych katalizatorów opartych na rutenie i żelazie w bardzo trudnych warunkach. [16] Reakcja zwykle zachodzi w bardzo wysokich temperaturach i ciśnieniu, prowadząc do 1-2 % całkowitego globalnego zużycia energii z 400 milionami CO_2 rocznie. [17] Ten koszt energetyczny oraz duża ilość zanieczyszczenia motywują badaczy do próbowania alternatywnych metod wiązania azotu cząsteczkowego, aby ograniczyć koszty energetyczne i zanieczyszczenie, jednocześnie uzyskując jeden z najważniejszych produktów we współczesnych czasach.

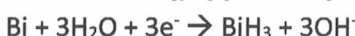
Elektrokatalityczna reakcja redukcji azotu (NRR) jest najbardziej obiecującym zamiennikiem dla procesu Habera i Boscha ze względu na szerokie możliwości praktycznego zastosowania przemysłowego, odpowiednią wydajność i niski koszt sprzętu. [18]

3.3.1. Stop palladu z bizmutem

Następna publikacja [H7] przedstawia elektrokatalityczną aktywność bizmutku palladu (PdBi_2) w kierunku NRR w podstawowym środowisku. PdBi_2 jest stopem warstwowym występującym w dwóch formach: α - PdBi_2 oraz β - PdBi_2 . Materiał syntezowano, w pełni scharakteryzowano i eksfoliowano w eksfoliacji w fazie ciekłej (LPE).

Materiał początkowo wykazywał stosunkowo niską wydajność katalityczną, generując NH_3 w ilości $22,56 \pm 1,56 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ i FE w ilości $4,36 \pm 0,26 \%$. Jednak po 3 cyklach NRR (tj. 6 godzin katalizy) wartości wzrosły do $32,44 \pm 0,32 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ i $16,09 \pm 1,20 \%$. Charakterystyka TEM/EDS stopu po katalizie wykazała zmianę atomowego współczynnika Pb:Bi w PdBi_2 z oczekiwanego 1:2 na 4:1, sugerując, że atomy Bi zostały wytrawione z sieci krystalicznej. Na drodze obliczeń DFT opracowano następujący mechanizm pozwalający wyjaśnić rosnącą czynność katalityczną PdBi_2 :

Przy ujemnych potencjałach i bazowym pH (0,1 M KOH = pH: 14) z wyliczonego wykresu Pourbaix zachodzi następująca reakcja:



Jednak BiH_3 jest bardzo niestabilny i nietrwały, natychmiast ulega rozkładowi:

[Strona 16]



Dlatego też w ten sposób bizmut ulega wytrawieniu, pozostawiając wolne miejsca w sieci krystalicznej stopu, gdzie, biorąc pod uwagę typową zdolność palladu do absorpcji wodoru, tworzy się superstechiometryczny wodorek palladu zgodnie z poniższą reakcją:



Dlatego też atomy wodoru, które ulegają absorpcji w sieci krystalicznej rozłożonego stopu PdBi₂ mogą pomóc w tworzeniu amoniaku podczas reakcji NRR. Amoniak syntezuje się przez reakcję między zaabsorbowanym azotem wspomaganym wodorem z syntezy z powierzchni Pd-H, co podkreśla rolę zaabsorbowanego wodoru na powierzchni materiału przez pallad we wspieraniu kinetyki reakcji NRR.

Mój wkład w pracę [H7] obejmował wyjście z pomysłem tematu, syntezę, charakterystykę, eksfoliację PdBi₂, odpowiedzialność za wszystkie pomiary NRR, w tym analizę i interpretację danych oraz pisemne przygotowanie tekstu. Mój udział procentowy szacuje się na 75%.

3.3.2.

3.3.3. Jodek bizmutowo-tellurowy

Następna przedstawiona praca ([H8]) dotyczy testowania jodku bizmutowo-tellurowego (BiTel) jako elektrokatalizatora NRR. Podstawowa forma BiTel przeszła elektrochemiczną eksfoliację w dwóch różnych roztworach: a) w heksafluorofosforanie tetrabutylamoniowym (TBAPF₆) o stężeniu 0,01 M oraz b) w heksafluorofosforanie litu (LiPF₆) o stężeniu 0,01 M, obu w N,N-dimetyloformamidzie (DMF). Kationy Li⁺ oraz TBA⁺ mają inne średnice jonowe (0,83 nm w przypadku TBA⁺ i 0,152 nm w przypadku Li⁺) oraz geometrie. Dlatego też użyto ich do badania jakości i wyniku eksfoliacji elektrochemicznej warstw BiTel. Wybór DMF wynikał z jego zdolności do utrzymania stabilnej dyspersji i możliwości jego łatwego usunięcia bez pozostawiania jakichkolwiek zanieczyszczeń.

Wynikiem eksfoliacji było pomyślne uzyskanie płatków o średniej grubości 10-20 nm przy utrzymaniu oryginalnej struktury heksagonalnej. Jednak podczas eksfoliacji w obu przypadkach atomy I zostały wytrawione z sieci krystalicznej BiTel z powodu obecności kationów tworzących defekty z atomami Li⁺, lepiej utrzymując strukturę objętościową, dlatego też podczas eksfoliacji z roztworem TBAPF₆/DMF zauważono więcej defektów.

Płatki BiTel oceniono pod kątem ich wydajności w NRR do produkcji NH₃, osiągając współczynnik produktywności 1,04 μg h⁻¹ cm⁻² przy FE na poziomie 1,67% przy -0.5 V vs. Ag/AgCl w 0,1 M KOH. Pomimo pozornie niskiej efektywności płatków należy zaznaczyć, że była lepsza niż w przypadku większości raportowanych metali szlachetnych i bardzo wybiórcza wobec NH₃ bez generowania typowego produktu ubocznego w postaci hydrazyny (N₂H₄), a płatki utrzymały swoją strukturę i skład po katalizie.

Był to pierwszy zarejestrowany przypadek eksfoliacji elektrochemicznej materiału Janusa związku BiTel i zanotowany dla elektrokatalitycznej reakcji NRR, wykazując potencjał atomów bizmutu jako skutecznego

[Strona 17]

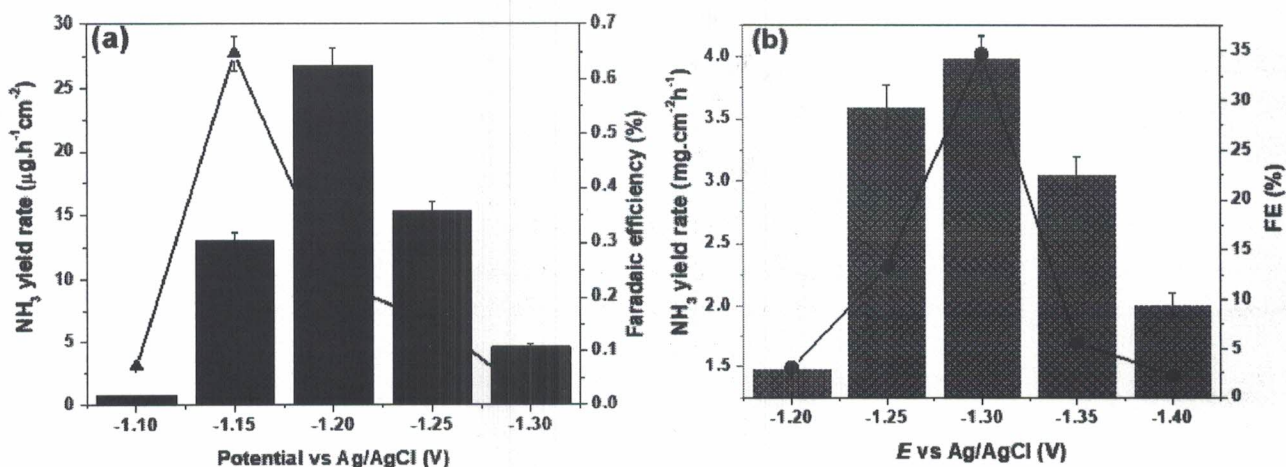
katalizatora w syntezie amoniaku. Dodatkowo to badanie podkreśla znaczenie sprawdzania możliwości wykorzystania nanomateriałów 2D w zastosowaniach elektrokatalitycznych.

Mój wkład w pracę [H8] obejmował wyjście z pomysłem tematu, syntezę, charakterystykę i przeprowadzenie elektrochemicznej eksfoliacji BiTel, oraz odpowiedzialność za wszystkie pomiary NRR, w tym analizę i interpretację danych oraz pisemne przygotowanie tekstu. Mój udział szacuje się na 85%.



3.3.4. MoS₂/rGO

Ostatnia chronologicznie publikacja przedstawia znaczenie tworzenia heterozłączy 2D/2D do zastosowań elektrokatalitycznych. Praca [H9] omawia syntezę i zastosowanie disiarczku molibdenu (MoS₂) w połączeniu ze zredukowanym tlenkiem grafenu (rGO) w celu przeprowadzenia skutecznej reakcji NRR. Badanie pokazało, jak pokonać wewnętrzne ograniczenia MoS₂ z najwyraźniej niewieloma miejscami aktywnymi, integrując TMD z rGO, aby utworzyć hybrydowe heterozłącze kompozytowe o ulepszonych właściwościach. Badanie pokazało, że nanoarkusze MoS₂/rGO poprawiły wydajność katalityczną NRR z powodu wysokiej liczby miejsc aktywnych i większego transportu elektronów. Czyste nanoarkusze MoS₂ wykazały niską wydajność NRR, uzyskując ilość NH₃ równą $26,8 \pm 0,07 \mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ i FE równą 0,23% przy -1.2 V vs. Ag/AgCl (Rysunek 5a). Jednak po utworzeniu heterozłącza MoS₂/rGO obie wartości znacząco wzrosły do odpowiednio $3,98 \pm 0,19 \text{ mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ oraz 34,7% przy -1,3 V vs. Ag/AgCl (Rysunek 5b).



Rysunek 5. Wydajność NRR w przypadku a) czystego MoS₂ i b) nanokatalizatorów MoS₂/rGO, (współczynnik produktywności dla NH₃ i FE) vs potencjał katodyczny. Zapożyczone za zgodą ze źródła [H9]. Copyright (prawa autorskie) 2024 American Chemical Society.

Duże pole powierzchni heterozłącza w połączeniu z morfologią bogatą w defekty pełniła ważną rolę w poprawie wydajności NRR. Ponadto półprzewodnikowe

[Strona 18]

działanie fazy 2H-MoS₂ wspierało proces NRR, zapewniając dodatkowe miejsca aktywnego wiązania w wolnych miejscach S, jednocześnie hamując szybkość reakcji HER z powodu różnic poziomów energii między potencjałami redoks H⁺/H₂ oraz pasmem przewodnictwa. Dostosowując fazy na nanoarkuszach MoS₂ i, w ten sposób, kontrolując ich właściwości elektrokatalityczne, badanie wskazało niekosztowną ścieżkę projektowania przyszłych 2D/2D elektrokatalizatorów hybrydowych.

Należy jednak zauważyć, że nasza próba zastosowania danych z badań EXAFS i XANES *ex-situ*, aby w pełni zrozumieć mechanizm katalizy, nie była owocna, ponieważ wszystkie cztery próbki (MoS₂ i MoS₂/rGO przed i po NRR) na krawędzi K Mo nie wykazały znaczących zmian, a dowód ten może jedynie sugerować, że stany p Mo nie wpływają na mechanizm reakcji. Dlatego też kwestia szczegółowego określenia mechanizmu katalitycznego pozostaje otwarta. Obecnie złożono wniosek o czas badawczy dotyczący linii eksperymentalnej B-07 przy DLS (numer referencyjny: SI37915), gdzie celem jest uzyskanie danych z badań EXAFS i XANES w trybie *operando* reakcji NRR przy krawędzi L Mo



i krawędzi K S, a także przygotowanie kolejnej publikacji szczegółowo wyjaśniającej mechanizm katalityczny, którego kandydat będzie pierwszym autorem.

Mój wkład w pracę [H9] obejmował mentoring pierwszego autora publikacji w temacie konceptu NRR i wszystkich powiązanych procedur eksperymentalnych i analiz. Dodatkowo nadzorowałem wszystkie wyniki i obliczenia, zapewniając informacje zwrotne. Byłem odpowiedzialny za złożenie szybkiego wniosku o czas badawczy do DLS oraz za stałą i ścisłą komunikację z badaczami pracującymi przy linii eksperymentalnej B-18. Ponadto wraz z pierwszym autorem próbowaliśmy opracować mechanizm katalityczny. Mój udział procentowy szacuje się na 45%.

Dodatkowo, poza omówionymi pracami opublikowano kilka dodatkowych prac na temat NRR, których kandydat habilitacyjny był współautorem. Nie są one uwzględnione w procesie habilitacyjnym, ale są równie ważne [19-22].

3.4. Podsumowanie

Seria zaprezentowana w niniejszym wniosku dostarcza informacje wykazujące szczegółowe dane syntetyczne i potencjalne zastosowania fosforu czarnego (BP) i arsenu czarnego (b-As). Te materiały wykazywały wyjątkowy potencjał dzięki swojej rombowej budowie i anizotropii w ich strukturze warstwowej. BP z dostosowywalną przerwą energetyczną i wysoką ruchliwością nośników jest przydatny do szerokiego spektrum zastosowań, od optoelektroniki do przechowywania energii. Postępy w syntezie BP obejmowały konwersję fosforu czarnego w nanokrystaliczny BP i domieszkowanie go różnymi elementami, aby poprawić jego właściwości. Wykazano, że arsen czarny syntezowany z użyciem par rtęci jest skuteczny w detekcji gazowej. Dodatkowo stopy arsenu i fosforu syntezowano w celu rozszerzenia ich użyteczności i dalszego poznania ich właściwości. W dziedzinie elektrokatalizy reakcja redukcji azotu (NRR) umożliwia ekologiczną alternatywę do produkcji amoniaku. Katalizatory takie jak bizmutek palladu i jodek bizmutowo-tellurowy wykazały potencjał w tym zakresie, przy stopach bizmutku palladu ulepszających się z czasem. Dodatkowo wykazano, że MoS_2/rGO to skuteczne heterozłącze materiałów do reakcji NRR, wykorzystujące synergiczne

[Strona 19]

efekty obu komponentów, aby poprawić wydajność. Tak wyczerpujące rozpoznanie podkreśla znaczące postępy i zróżnicowane zastosowania materiałów 2D w technologii i katalizie.

Postępy naukowe wybrane do procesu habilitacyjnego można podsumować, jak następuje:

1. Synteza rombowego BP z amorficznego fosforu czerwonego z Sn i I jako katalizatory, technika skalowalna i odpowiednia do zastosowań przemysłowych. Ponadto, ocena jej właściwości cieplnych i elektrycznych. ([H1]-[H2])
2. Badanie wpływu zanieczyszczeń Sn i I, stwierdzające, że głównie znajduje się je na powierzchni, co nie wpływa znacząco na właściwości BP. ([H2])
3. Badanie domieszkowania BP, aby potencjalnie poprawić właściwości elektrochemiczne. ([H3])
4. Syntezowanie po raz pierwszy b-As, alotropu arsenu, który przez wiele lat uważano za metastabilną formę i porównywano do arsenu szarego (g-As), wskazano, że b-As jest bardziej wszechstronnym detektorem gazowym. ([H4]-[H5])
5. Mieszanie fosforu i arsenu, aby zaobserwować tworzenie się stopu w stosunku As:P równym 70:30, ze strukturą rombową ([H6])



6. Wykorzystanie materiałów 2D do elektrokatalizy NRR jako obiecująca alternatywa dla tradycyjnego procesu Habera i Boscha w syntezie amoniaku. ([H7]-[H9])
7. PdBi₂ wykazał zwiększoną wydajność reakcji NRR po kilku cyklach katalizy. Początkowa niska wydajność poprawiła się z powodu wytrawiania się bizmutu i tworzeniu się wodorku palladu. ([H7])
8. Elektrochemicznie eksfoliowane płatki BiTeI wykazały niewielką wydajność NRR, ale podkreśliły potencjał materiałów opartych na Bi. ([H8])
9. Heterozłącze MoS₂/rGO poprawiło wydajność NRR poprzez przyspieszony transfer elektronów, większą stabilność i optymalizowane właściwości. ([H9])

3.5. Bibliografia

1. R.K. Mishra, J. Sarkar, I. Chianella, S. Goel, H.Y. Nezhad. Black Phosphorus: The Rise of Phosphorene in 2D Materials Applications. *Next Materials*, **2024**, *4*, 100217
2. Q. Zhong. Intrinsic and Engineered Properties of Black Phosphorus. *Mater. Today Phys.*, **2022**, *28*, 100895
3. N. Sultana, A. Degg, S. Upadhyaya, T. Nilges, N.S. Sarma. Synthesis, Modification, and Application of Black Phosphorus, Few-Layer Black Phosphorus (FLBP), and Phosphorene: a Detailed Review. *Mater. Adv.*, **2022**, *3*, 5557-5574
4. M. Pumera, Z. Sofer. 2D Monoelemental Arsenene, Antimonene, and Bismuthene: Beyond Black Phosphorus. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1605299
5. M. Seidl, G. Balázs, M. Scheer. The Chemistry of Yellow Arsenic. *Chem. Rev.*, **2019**, *119*, 8406-8434
6. G.M. Rosenblatt, P.K., Lee. Rate of Vaporization of Arsenic Single Crystals and the Vaporization Coefficient of Arsenic. *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*, 2995-3006

[Strona 20]

7. O. Osters, T. Nilges, F. Bachhuber, F. Pielhofer, R. Wehrich, M. Schöneich, P. Schmidt. Synthesis and Identification of Metastable Compounds: Black Arsenic-Science or Fiction? *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2994-2997
8. H. Krebs, H. Weitz, K.H. Worms. Über die Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. VIII. Die katalytische Darstellung des schwarzen Phosphors. *ZAAC J. Inorg. Gen. Chem.*, **1955**, *280*, 119-133
9. D. Scelta, A. Baldassarre, M. Serrano-Ruiz, K. Dziubek, A.B. Cairns, M. Peruzzini, R. Bini, M. Ceppatelli. Interlayer Bond Formation in Black Phosphorus at High Pressure. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 14135-14140
10. A.K. Singh, P. Kumbhakar, A. Krishnamoorthy, A. Nakano, K.K. Sadasivuni, P. Vashishta, A.K. Roy, V. Kochat, C.S. Tiwary. Review of Strategies Toward the Development of Alloy Two-Dimensional (2D) Transition Metal Dichalcogenides. *iScience*, **2021**, *24*, 103532
11. N. Antonatos, J. Luxa, J. Sturala, Z. Sofer. Black Arsenic: A New Synthetic Method by Catalytic Crystallization of Arsenic Glass. *Nanoscale*, **2020**, *12*, 5397-5401
12. H.B. Ribeiro, M.A. Pimenta, C.J.S. de Matos. Raman Spectroscopy in Black Phosphorus. *J. Raman Spectrosc.*, **2018**, *49*, 76-90
13. M.C. Watts, L. Picco, F.S. Russel-Pavier, P.L. Cullen, T.S. Miller, S.P. Bartuś, O.D. Payton, N.T. Skipper, V. Tileli, C.A. Howard. *Nature*, **2019**, *568*, 216-220
14. T. Macdonald, A.J. Clancy, W. Xu, Z. Jiang, C.-T. Lin, L. Mohan, T. Du, D.D. Tune, L. Lanzetta, G. Min. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 21549-21559



15. J.N. Galloway, A.R. Townsend, J.W. Erisman, M. Bekunda, Z. Cai, J.R. Freney, L.A. Martinelli, S.P. Seitzinger, M.A. Sutton. Transformation of the Nitrogen Cycle: Recent Trends, Questions, and Potential Solutions. *Science*, **2008**, *320*, 889-892
16. C. Smith, A.K. Hill, L. Torrente-Murciano. Current and Future Role of Haber-Bosch Ammonia in a Carbon-Free Energy Landscape. *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*, 331-344
17. C. Guo, J. Ran, A. Vasileff, S.-Z. Qiao. Rational Design of Electrocatalysts and Photo(electro)catalysts for Nitrogen Reduction to Ammonia (NH₃) under Ambient Conditions. *Energy Environ. Sci.*, **2018**, *11*, 45-56
18. S. Murmu, S. Paul, S. Kapse, R. Thapa, S. Chattopadhyay, A.N., S.N. Jha, D. Bhattacharyya, U.K. Ghorai. Unveiling the Genesis of the High Catalytic Activity in Nickel Phthalocyanine for Electrochemical Ammonia Synthesis. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*, 14477-14484
19. S. Mourdikoudis, G. Antonaropoulos, N. Antonatos, M. Rosado, L. Storozhuk, M. Takahashi, S. Maenosono, J. Luxa, Z. Sofer, B. Ballesteros, N.T.K. Thanh, A. Lappas. Heat-up Colloidal Synthesis of Shape-Controlled Cu-S-Se Nanostructures – Role of Precursor and Surfactant Reactivity and Performance in N₂ Electroreduction. *Nanomaterials*, **2021**, *11*, 3369
20. S. Mourdikoudis, N. Antonatos, V. Mazánek, I. Marek, Z. Sofer. Simple Bottom-up Synthesis of Bismuth Nanostructures with Suitable Morphology for High Performance in Electrocatalytic Nitrogen Reduction Reaction. *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 5524-5538

[Strona 21]

21. S. Akir, J. Azadmanjiri, N. Antonatos, L. Děkanovský, P.K. Roy, V. Mazánek, R.L. Fomekong, J. Regner, Z. Sofer. Atomic-Layered V₂C MXene Containing Bismuth Elements: 2D/0D and 2D/2D Nanoarchitectonics for Hydrogen Evolution and Nitrogen Reduction Reaction. *Nanoscale*, **2023**, *15*, 12648-12659
22. Y. Zuo, N. Antonatos, L. Děkanovský, J. Luxa, J.D. Elliott, D. Gianolio, J. Šturala, F. Guzzetta, S. Mourdikoudis, J. Regner, R. Málek, Z. Sofer. Defect Engineering in 2D Layered PdTe₂ for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 2601-2609

[Strona 22]

4. Działalność naukowa prowadzona na więcej niż jednym uniwersytecie lub w instytucji naukowej, szczególnie w instytucjach zagranicznych

4.1. Dłuższe pobyty w instytucjach badawczych

Moja obecna działalność naukowa odbywa się na Politechnice Wrocławskiej, gdzie jestem zatrudniony jako adiunkt badawczy (EN: assistant professor).

Karierę naukową rozpocząłem w 2010 na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, dołączając do grupy prof. Andrzeja Bobrowskiego i pracując nad moją pracą licencjacką w jego laboratorium w połączeniu ze współpracą z prof. Anastasiosem Economou z Uniwersytetu Narodowego im. Kapodistriasa w Atenach. Jako uczestnik programu Erasmus nauczyłem się podstawowych zagadnień z elektrochemii i techniki voltamperometrii strippingowej. To doprowadziło do opracowania poniższej publikacji:



A. Bobrowski, A. Królicka, M. Putek, J. Zarębski, N. Antonatos, A. Economou. *Catalytic Adsorptive Stripping Chronopotentiometry of Co(II)-DMG-Bromate System at an In Situ Plated Lead Film Electrode*. *Electroanalysis*, **2013**, 25, 2298-2304

Następnie, w 2013 na poziomie magisterskim na Uniwersytecie w Warwick, między majem a wrześniem 2014 przygotowałem moją pracę magisterską w grupie prowadzonej przez prof. Julie MacPherson. W tym krótkim czasie badałem elektrody diamentowe z domieszkami boru w czujnikach PH.

Następnie od października 2014 do września 2018 byłem zatrudniony jako doktorant w Instytucie Energii Odnawialnej Stephenson (ang. the Stephenson Institute of Renewable Energy (SIRE)) na University of Liverpool. Moja praca doktorska zatytułowana była „Investigation of Adsorbates on Single-Crystal Electrodes” (pl. Badanie adsorbatów na elektrodach pojedynczokrystalicznych) i obejmowała pracę prowadzoną w ramach trzech różnych projektów. Dwa z nich obejmowały wpływ acetonitrylu, w jednej na Cu(111) i Ag(111) w obecności kwasu nadchlorowego, w drugiej na podpotencjalne osadzanie się miedzi w obecności kwasu siarkowego. Główny rozdział szczegółowo przedstawiał budowę struktury modelu silicenu, materiału 2D, na Ag(111) za pomocą powierzchniowej dyfrakcji rentgenowskiej (SXRD). Drugi projekt prowadzony był w koordynacji z linią eksperymentalną I-7 w Diamond Light Source (DLS), gdzie na substracie Ag(111) wyhodowano silicen in-situ, co potwierdzono przez pomysłowy wzrost przez LEED, a następnie prawidłowe wskazanie pozycji atomowych struktury (4x4) silicenu.

Od lutego 2019 do lutego 2023 byłem zatrudniony na Wyższej Szkole Chemiczno-Technologicznej w Pradze [*University of Chemistry and Technology in Prague*] w Czechach jako badacz na stażu podoktorskim w grupie prof. Zdeněka Sofera. Moje poprzednie doświadczenie z silicem pomogło mi pogłębić wiedzę na temat syntezy i zastosowania różnych materiałów 2D. Moje badania skupiły się głównie na właściwościach i tworzeniu pniktogenów 2D oraz zastosowaniach elektrokatalitycznych, gdzie najważniejszą była reakcja redukcji azotu (NRR). W okresie spędzonym na UCT w Pradze poznałem różne techniki charakteryzowania: strukturalną (dyfrakcja rentgenowska (XRD)), spektroskopia Ramana i spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FT-IR)), morfologiczną (skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)), mikroskopia sił atomowych (AFM) oraz tranzytywna mikroskopia elektronowa (TEM)), a także badanie składu chemicznego (rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)). Dodatkowo poznałem zastosowania elektrokatalityczne takie jak reakcję wydzielania wodoru (HER), NRR i reakcje rozkładu wody. W wyniku badań prowadzonych w Pradze opublikowałem 41 publikacji oraz 1 rozdział.

4.2. Wykaz staży w instytucjach zagranicznych

- 2010-2011, 9-miesięczny pobyt w ramach programu Erasmus, wymiana studencka z Akademią Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Polska

[Strona 23]

- 2016, 3-miesięczny pobyt z następującymi krótkimi wizytami w Diamond Light Source, Oxfordshire, Wielka Brytania, linia eksperymentalna I-7 do badań nad hodowlą i charakterystyką silicenu na Ag(111)
- 2022-2023, częste wizyty w ramach grupy prof. Roberta Kudrawca w Katedrze Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych na Politechnice Wrocławskiej w celu prowadzenia pomiarów optycznych.



4.3. Współpraca międzynarodowa

Obecnie prowadzę współpracę z następującymi instytutami zagranicznymi:

- Wyższa Szkoła Chemiczno-Technologiczna w Pradze, Instytut Chemii Nieorganicznej, Czechy – prof. Zdeněk Sofer i członkowie jego grupy
Tam odbywa się synteza większości materiałów, na które powołują się publikacje kandydata.
- University College of London, Katedra Chemii, Wielka Brytania – dr Adam Clancy
Badania prowadzone na tym wydziale dotyczą wstęgowania stopów arsenu i fosforu oraz ich zastosowań jako superprzewodników (2 publikacje w przygotowaniu).
- Diamond Light Source, Wielka Brytania – prof. Diego Gianolio i dr Joshua Elliott.
Współpraca z tym synchrotronem zapewnia dane EXAFS i XANES.
- Politechnika Mediolańska [Polytechnic University of Milan] – prof. Christoph Gadermaier i dr Valentino Jadriško.
Współpraca z tą grupą zapewnia femtosekundowe odbicie przejściowe dla materiałów z ultraszybką reakcją na fotodetekcję.

[Strona 24]

5. Nauczanie, umiejętności organizacyjne i osiągnięcia w popularyzowaniu nauki

5.1. Działalność edukacyjna

W trakcie czterech lat studiów doktoranckich na University of Liverpool regularnie koordynowałem warsztaty studenckie z następujących przedmiotów:

- Matematyka, 1 rok studiów licencjackich 2015-2018
- Chemia ogólna, 1 rok studiów licencjackich 2016-2017
- Fizyka materii skondensowanej, 2 rok studiów licencjackich 2015

Dodatkowo byłem promotorem następujących prac:

1. Darya Ivanova
Catalysts based on layered materials for electrochemical nitrogen reduction [*Katalizatory oparte na materiałach warstwowych do elektrochemicznej redukcji azotu*]
Praca magisterska, 2022
2. Erell Cocherel
Electrocatalytic water splitting using 5th group dichalcogenides [*Elektrokatalityczny rozkład wody z użyciem dichalkogenków grupy 5.*]
Praca licencjacka, 2022

Obecnie pełnię funkcję konsultanta jednej doktorantki:

1. Beatriz de Simoni

5.2. Działalność organizacyjna i popularyzacyjno-naukowa

W trakcie studiów doktoranckich na University of Liverpool byłem członkiem kapituły studenckiej Northwest towarzystwa ECS (ElectroChemical Society) i zostałem przewodniczącym na rok 2017. Wtedy też zorganizowałem w naszym instytucie konferencję, która miała miejsce 8 czerwca 2017 r.



W 2023 byłem przewodniczącym komisji organizacyjnej konferencji Flatlands Beyond Graphene 2023, która odbyła się w Pradze (25-29 września).

[Strona 25]

6. Inne informacje o karierze kandydata

6.1. Wykaz projektów naukowych, w których kandydat był głównym badaczem lub wykonawcą

	Defect Engineering of 2D Transition Metal Dichalcogenides for Nitrogen Reduction Reaction (pl. Inżynieria defektowa dichalogenków metali przejściowych 2D do reakcji redukcji azotu)	październik 2024 – wrzesień 2027	Główny badacz
	Novel Materials for Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction (pl. Nowatorskie materiały do elektrochemicznej reakcji redukcji azotu)	marzec 2022 – grudzień 2022	Główny badacz
	Chemistry in Two Dimensions – Beyond Graphene (pl. Chemia w dwóch wymiarach – poza grafenem)	styczeń 2019 – grudzień 2023	Wykonawca
	The Next Generation of Monoelemental 2D Materials (Next2DMonoChem) (pl. Następne pokolenie jednoelementowych materiałów 2D)	styczeń 2021 – luty 2024	Wykonawca



	Alternative solvents for electrochemical processes (pl. Alternatywne rozpuszczalniki do procesów elektrochemicznych)	październik 2014 – kwiecień 2018	Wykonawca
--	--	----------------------------------	-----------

6.2. Wykłady gościnne

- Recent progress on electrochemical nitrogen reduction reaction with two-dimensional van der Waals crystals as electrodes** [*Najnowszy postęp w reakcji elektrochemicznej redukcji azotu z dwuwymiarowymi kryształami van der Waalsa jako elektrodami*]

Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wroclawska, 13 maja 2024, Wrocław, Polska – Seminarium

- Progress in the Synthesis and Application of Arsenene and Phosphorene** [*Postęp w syntezie i zastosowaniu arsenenu i fosfenu*]

Advanced Quantum Materials 2023, 7-8 czerwca 2023, Marsylia, Francja – konferencja

6.3. Wykaz wystąpień konferencyjnych

- Application of a Tin Film Electrode in Adsorptive Stripping Voltammetry for the Determination of Nickel and Cobalt** [*Zastosowanie elektrody z powłoką z cyny w adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej do oznaczania niklu i kobaltu*] – referat konferencyjny

Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry (YISAC) 2011, 30 czerwca-3 lipca, Nowy Sad, Serbia

- Application of a Thin Film Electrode in Anodic Stripping Chronopotentiometry** [*Zastosowanie elektrody z powłoką z cyny w anodycznej chronopotentiometrii strippingowej*] – plakat

International Conference on Instrumental Methods of Analysis (IMA) 2011, 18-22 września, Chania, Grecja

- Silicene on Ag(111): A Surface X-Ray Diffraction Study** [*Silicen na Ag(111). Badanie powierzchniowej dyfrakcji rentgenowskiej*] – plakat

[Strona 26]

Graphene 2017, 28-31 marca, Barcelona, Hiszpania

- The Influence of Acetonitrile on Cu Underpotential Deposition in the Presence of Adsorbing Anions** [*Wpływ acetonitrylu na podpotencjałowe osadzanie się Cu w obecności adsorbujących anionów*] – referat konferencyjny

Electrochem 2017, 10-12 września, Birmingham, Wielka Brytania

- In-situ Doping of Black Phosphorus for Potential Applications** [*Domieszkowanie in-situ fosforu czarnego do potencjalnych zastosowań*] – plakat

Flatlands Beyond Graphene 2019, 2-6 września, Toulouse, Francja

- Dealloying Layered PdBi₂ into Palladium Hydride Enhances its Electrocatalytic N₂ Reduction Performance** [*Rozkład warstwowego PdBi₂ w wodorek palladu poprawia jego wydajność elektrokatalitycznej redukcji N₂*] – plakat

Flatlands Beyond Graphene 2022, 28-30 września, Lanzarote, Hiszpania



6.4. Funkcja recenzenta w międzynarodowych czasopismach naukowych

W ciągu mojej kariery naukowej byłem recenzentem prac w następujących czasopismach:

- ACS Applied Materials & Interfaces (2 recenzje)
- Nanoscale Advances (1 recenzja)
- FlatChem (8 recenzji)
- Molecules (2 recenzje)
- Catalysts (1 recenzja)
- Materials (1 recenzja)
- Journal of Colloid and Interface Science (1 recenzja)
- Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials (1 recenzja)
- Micromachines (1 recenzja)

-/-

Podpis wnioskodawcy

Ja, dr Joanna Woźniczak, niżej podpisany tłumacz przysięgły języka angielskiego, wpisana na listę tłumaczy przysięgłych przez Ministra Sprawiedliwości pod numerem TP/36/14, niniejszym poświadczam zgodność powyższego tłumaczenia z okazanym mi oryginałem dokumentu w formie elektronicznej.

Nr w repertorium: 497/2025

Wrocław, dnia 7 lutego 2025 r.

Joanna Woźniczak



JOANNA WOŹNICZAK
PRZYSIĘGŁY JEZYKA
ANGIELSKIEGO
NR TP/36/14