

Prof. dr hab. Edward Szłyk

Toruń 8.11.2023r.

Wydział Chemii

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

w Toruniu

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Julii Wielgórskiej

“Opracowanie technologii wytwarzania kropek kwantowych tlenku cynku z prekursorów metaloorganicznych na skalę laboratoryjną i ponadlaboratoryjną celem zyskania nowej generacji nanomateriałów funkcjonalnych”, wykonanej na Wydziale Chemicznym, Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego, w ramach programu MNE „Doktorat wdrożeniowy” ed. II, we współpracy z firmą Nanooxo Sp. z o. o.

Rozprawa doktorska mgr inż. Julii Wielgórskiej obejmuje tematykę wytwarzania kropek kwantowych (KK) ZnO jako funkcjonalnych nanomateriałów nieorganiczno-organiczych, stabilizowanych warstwą organiczną, w celu zastosowania jako prekursorów pigmentów luminescencyjnych do farb i lakierów oraz jako filtry UV. Podjęta tematyka wynika ze znaczenia zastosowania kropek kwantowych dla rozwoju i rozwiązania ważnych problemów współczesnej cywilizacji. Dowodem bezpośrednim na znaczenie tematyki rozprawy, jest przyznanie w 2023 roku Nagrody Nobla z chemii za odkrycie i badania kropek kwantowych. Praca ma wpływ na rozwój dyscypliny nauk chemicznych poprzez poznanie sposobów wytwarzania i optymalizacji kształtu KK ZnO, w celu uzyskania zakładanych właściwości fizykochemicznych. Można stwierdzić, że rozprawa obejmuje obszary badawcze: chemii nieorganicznej, metaloorganicznej, nanotechnologii i analizy powierzchni. Ponadto istotny jest technologiczny rozprawy polegający na zwiększeniu skali syntezy do ilości komercyjnych. Ponadto opanowanie syntezy materiałów, o

zakładanych cechach, na poziomie nanowymiarów jest podstawowym problemem naukowym współczesnej nanotechnologii.

Cele rozprawy Doktorantka zdefiniowała w oparciu o analizę literatury tematu, z której wynika, że największym problemem otrzymanych metodą zol-żel i innych metod syntezy KK ZnO jest ich stabilizacja. Obserwowany brak stabilności KK ZnO powoduje przesunięcie pasm luminescencji i jej wygaszanie w roztworach wodnych oraz w środowisku kwaśnym i zasadowym. Aby rozwiązać zagadnienie naukowe i osiągnąć cele rozprawy Doktorantka zastosowała następujące techniki instrumentalne do charakterystyki otrzymanych KK: proszkową dyfraktometrię rentgenowską (PXRD), spektroskopię UV-Vis, fluorescencję (PL), widma oscylacyjne (FTIR) oraz analizę termiczną (TGA), które są odpowiednie dla badanych nanokrystalitów ZnO w roztworach i w fazie stałej.

Ocena jakości i formy rozprawy

Rozprawa napisana została w formie opracowania z osiągniętych wyników i zawiera rozdziały podzielone na: część literaturową, wyniki własne, podsumowanie, część eksperymentalną oraz opatrzona jest streszczeniem w języku polskim i angielskim. Literatura przedmiotu zebrana na końcu manuskryptu obejmuje 234 pozycje ułożone wg kolejności cytowania. Literatura cytowana jest dobrana właściwie do treści zagadnień związanych z tematyką rozprawy. Opis stanu badań w tematyce kropek kwantowych oraz ich zastosowań w produkcji materiałów do druku 3D, fluorescencyjnych farb i lakierów oraz filtrów UV jest wystarczający dla sformułowania problemów badawczych. Można więc stwierdzić, że forma rozprawy jest prawidłowa i spełnia wymagania ustawowe wymagane dla nadania stopnia doktora.

Rozdziały literaturowe traktują o kropkach kwantowych, a szczegółowo o nanokrystalicznym tlenku cynku. Opisane zostały fizyczne i chemiczne metody syntezy KK ZnO i ich modyfikacji, w zastosowaniach do wyrobu tuszy oraz pigmentów luminescencyjnych. Przegląd zakończony jest rozdziałem „ZnO QDs - wyzwania i perspektywy”, który zawiera podsumowanie i przedstawia najważniejsze cele wymagane dla rozwiązania problemu

funkcjonalnych ZnO QDs takie jak: wysoka krystaliczność, niewielki rozrzut wielkości cząstek, wysoka wydajność kwantowa fluorescencji, powtarzalność i odtwarzalność procesu technologicznego oraz stabilność kropek kwantowych w czasie (szczególnie w roztworze wodnym). Zdefiniowane cele naukowe są ważne dla dyscypliny nauk chemicznych, a ich osiągnięcie decyduje o wartości naukowej rozprawy. Autorka opisała także przegląd stanu badań na temat zwiększania skali wytwarzania KK do ilości komercyjnych, co jest ważnym celem doktoratu wdrożeniowego i wyzwaniem w technologii nanomateriałów. Forma i treść rozdziału literaturowego wyczerpują wymagania stawiane rozprawom doktorskim.

Treści opisane w rozdziale literaturowym zawierają kilka nieścisłości wymagających komentarza Autorki: Str. 27 „Długość jednego nanometra odpowiada pięciu atomom krzemu i dziesięciu atomom wodoru” – wskazane jest zacytowanie wymiaru Si i H oraz czy to są promienie atomowe? Str. 36. W opisie metody otrzymywania „zol-żel” ZnO QDs brakuje mechanizmu reakcji „transformacji do nanokryształów ZnO w temp. rzędu od 50 do 90°C z octanu cynku w obecności zasady i etanolu” (str. 36-37), ponieważ Rys. 4 jest tylko jej graficznym skrótem. Str. 41. Jak oszacowano „uporządkowany układ ligandów na powierzchni rdzenia? Stylistyczne - „4000 lat wstecz”?

Rezultaty badań Autorka przedstawiła w rozdziale III „Wyniki własne”, gdzie najpierw opisała syntezy KK ZnO stabilizowanych hydrofobową warstwą akrylamidową w celu wytwarzania pigmentów luminescencyjnych. Następnie omówiona została metaloorganiczną metodę OSSOM wytwarzania KK ZnO z akrylamidem(Akr) i N-(2-hydroksyetylo)-akrylamidem. Otrzymane nanocząstki charakteryzowano stosując techniki instrumentalne już wymienione, a wyniki potwierdziły obecność KK ZnO wykazujących luminescencję.

Do opisu wyników XRD na rys. 21 i dalszych nasuwa się pytanie o powód szerokiego rozmycia refleksów w kontekście zastosowania do wyznaczania rozmiaru nanokryształów, ponieważ nie ma w tym miejscu odniesienia do wzoru Scherrera. Ponadto Autorka proszona jest o wyjaśnienie, dlaczego nie badała mapowania pierwiastkowego KK ZnO, które potwierdziłoby

rozkład atomów cynku w nanokrystalitach? Drugi komentarz dotyczy braku badań XPS, które potwierdziłyby obecność ZnO i wykluczyły jony $Zn(OH)^+$ lub $Zn(OH)_2$? Taka możliwość jest prawdopodobna, ponieważ w widmie IR w zakresie $3200-3450\text{ cm}^{-1}$ występuje szerokie pasmo, które może być wynikiem nałożenia drgań rozciągających N-H i OH poszerzonych przez wiązania wodorowe. Obecność cząsteczek toluenu w widmie IR jest także słabo potwierdzona, ponieważ pasmo drgań C-H pierścienia fenyłowego ok. 3090 cm^{-1} na rysunku 21b wykazuje intensywność na poziomie szumu.

Str. 71. „zmiana czynnika utleniającego wpłynęła na zmianę właściwości...” Autorka proszona jest o komentarz - jak działa czynnik utleniający (powietrze) w tej reakcji i o mechanizm reakcji red-oks.? Wyjaśnienia wymaga także stwierdzenie (str. 73, 90 i dalsze), „wody jako czynnika utleniającego”?

Str. 72. Autorka napisała „sprawdzono stopień dyspergowalności...”, jednakże poniżej napisała „Badania rozpuszczalności w wybranych rozpuszczalnikach...”, i tak samo zatytułowana jest Tabela 3 „Rozpuszczalność ZnO-Akr...”, więc wskazane jest wyjaśnienie - czy badania rozpuszczalności były przeprowadzone dodatkowo, czy też termin ten można stosować wymiennie z dyspergowalnością (zdolność do ulegania dyspersji)?

W kolejnym zadaniu Doktorantka wykonała dyspersje KK z Akr i HEAA w lakierach komercyjnych w celu ich porównania i stwierdzenia obecności agregatów w końcowej dyspersji. Wyniki przedstawione w Tabelach 4 i 5 zostały wykorzystane do wyboru najlepszych układów do dalszych badań. Opisu Tabeli 4 jest niejasny, ponieważ parametry decydujące o kwalifikowalności stabilności podano jako: b. dobra „przepuszcza całkowicie światło, „w znacznym stopniu...” itd. Dlaczego stosowano ocenę subiektywną, gdy w dalszej części rozprawy zastosowano pomiar i wyliczono parametry przepuszczalności warstw pigmentów?

Dalsze badania objęły zastosowania hydrofobowych KK jako pigmentów luminescencyjnych w bejcach i farbach olejnych. Autorka otrzymała KK ZnO z anionami kwasu trifluorooctowego (ZnO-TFA) i perfluoropentanowego (ZnO-PFPeA) w reakcji z Et_2Zn . Badania

tychże KK, jako pigmentów luminescencyjnych, wykazały ich brak dostatecznej stabilności, wymaganej do wykorzystania w produkcji.

Celem polepszenia stabilności Autorka zmieniła sposób syntezy stosując reakcję związku metaloorganicznego, w obecności komercyjnych lakierów już na etapie reakcji rozkładu Et_2Zn , którą nazwała „metodą bezpośrednią”, w medium wieloskładnikowym. Ta innowacja zaowocowała wytworzeniem nanokrystalicznego ZnO kompatybilnego z lakierami użytymi do syntezy. Wytworzone w ten sposób pigmenty zawierały w otoczce organicznej: lakiery, tusze UV, lakiery rozpuszczalnikowe, atramenty do druku oraz żywicę epoksydową i wykazywały właściwości luminescencyjne zależne od rozmiaru KK. Uzyskane wyniki są bardzo ważne dla rozwoju możliwości wdrożenia materiałów zawierających ZnO QDs poprzez tworzenie kompozycji kilku pigmentów dających zmienną fluorescencję. Wszystkie kompozyty zostały zbadane metodami wymienionymi poprzednio i potwierdziły obecność ZnO QDs. Dodatkowo Autorka wyliczyła średnie czasy życia fluorescencji KK oraz wydajność kwantową fluorescencji (str.87-88). Dalsze prace pozwoliły na określenie optymalnej ilości wody oraz stabilności KK ZnO w czasie i wyznaczenie najlepszych warunków dla zastosowania w procesie produkcyjnym. Ten aspekt rozprawy należy uznać za ważny i wnoszący wiele elementów nowości naukowej w tematyce KK oraz jest istotny dla technologii wytwarzania pigmentów luminescencyjnych.

Kontynuacja badań technologicznych ZnO QDs dotyczyła wykonania nadruków luminescencyjnych w warunkach laboratoryjnych i drukarni, na różnych podłożach oraz oceny ich trwałości po roku narażenia na promieniowanie słoneczne. Poszerzenie tych badań o zależność fluorescencji od długości fali wzbudzenia dla ZnO-UVMatt, potwierdziło możliwość zastosowania w produkcji, czyli osiągnięcie celu rozprawy. Kolejne badania absorpcji promieniowania UV przez ZnO-091 potwierdziły jego skuteczność jako filtru UV, o poziomie absorpcji ok. 99%, co zostało już zastosowane w produktach firmy Nanoxo.

Drugim zadaniem pracy doktorskiej było otrzymanie ZnO QDs pokrytych warstwą hydrofilową, w celu zastosowania jako pigmentów dla lakierów samochodowych i filtrów UV.

Doktorantka osiągnęła ten cel poprzez syntezę ZnO QDs stabilizowanych hydrofilową warstwą organiczną, na bazie poliglikolu etylenowego (mPEG) i pochodnych organoalkoksylanowych. Jako polimer wybrano rozpuszczalny w wodzie eter monometylowy glikolu polietylenowego (mPEG), który posiada terminalną grupę hydroksylową oraz jest niskotoksyczny. Autorka zastosowała metodę OSSOM w reakcji nadmiaru $ZnEt_2$ z mPEG (o masie 2 - 20000) w THF, otrzymując 12 układów mPEG-OH, mPEG-MEQH, mPEG-NH₂, a wyniki zebrała w Tabeli 3.3. Do tej Tabeli nasuwa się pytanie: dlaczego współczynnik polidispersji nie był wyznaczony dla poprzednich układów?

Na podstawie rozpuszczalności w wodzie, do badań luminescencji Autorka wybrała układ ZnOmPEG-OH-2(5:1). Na podstawie wartości wydajności kwantowej luminescencji wybrano optymalne KK do badań nad transparentnością polimerów, dla zastosowań jako filtry UV, które zastosowano w lakierach produkowanych przez firmę Nanoxo.

Podobne badania przeprowadzono na układzie hydrofilowym KK ZnO stabilizowanym grupami organoalkoksylanowymi. Autorka zoptymalizowała warunki syntezy ($Et_2Zn:L$, nadmiar wody, rodzaj liganda oksylanowego, czas reakcji, temp.) dla 12 proligandów organoalkoksylanowych, otrzymując KK ZnO, wykazujących luminescencję w zakresie 490-550 nm. Badania XRD i IR potwierdziły skład KK stabilizowanych ligandami silanowymi. Wyznaczone parametry PL pozwoliły na wybranie układów: ZnO-Me-N-NH₂ i ZnO-Et-N-NH₂, które charakteryzowano dodatkowo badaniami czasu życia fluorescencji, analizy TGA i stabilności roztworów wodnych w czasie oraz w funkcji pH, a także cytotoksyczności antybakteryjnej. Wyniki potwierdziły uzyskanie cech istotnych dla zastosowania tych układów jako pigmenty luminescencyjne i działające antybakteryjnie.

Trzeci rozdział badań własnych opisuje prace nad przeskalowaniem procesu otrzymywania ZnO QDs pokrytych warstwą hydrofilową lub hydrofobową do ilości potrzebnej do wdrożenia produkcji pigmentów do lakierów samochodowych i/lub filtrów UV. Ten rozdział ma charakter prac rozwojowych, ponieważ podejmuje zadanie udoskonalenia procesu syntezy w oparciu o

przebadane układy. Autorka wybrała najpierw materiał hydrofobowy ZnO-DMSO KK jako produkt jednoetapowej syntezy metaloorganicznej. Po zwiększeniu skali syntezy 20 razy w stosunku do wyjściowej, otrzymano materiał spełniający wymagania komercyjnych lakierów. Poszerzenie badań o analog z dimetyloacetamidem zaowocowało KK ZnO-DMAC, który także zastosowano jako tusz luminescencyjny w macierzystej firmie. Przeskalowanie (20x) tego drugiego układu nie powiodło się, wskutek zwiększenia rozmiaru ZnO i niskiej wydajności reakcji. Stosując metodykę analizy KK, Autorka przebadła KK ZnO Akr-Tol, jako pigment luminescencyjny do mediów wieloskładnikowych ale stwierdziła stratę właściwości KK w skali 12x laboratoryjna. Zastosowanie hydrofobowych KK z lakierem C063 dało pozytywne rezultaty skalowania, przy 20-krotnym zwiększeniu, a użycie ultradźwięków skróciło znacznie czas syntezy (do 5 z 14 dni). Podobne badania przeprowadzono z ZnO QDS stabilizowanych warstwą hydrofilową z proligandami krzemoorganicznymi uzyskując pozytywne wyniki dla ZnO-Et, ZnO-Me-N-NH₂, ZnO-Me-NH₂. Dzięki zmniejszeniu objętości rozpuszczalnika, uzyskano korzystne walory ekologiczne i ekonomiczne syntezy. Autorka stwierdziła, że czas i objętość użytego rozpuszczalnika decydują o jakości KK i wydajność procesu skalowania do produkcji pożądaných materiałów. Przedstawione wyniki skalowania syntezy wskazują na znajomości procesu technologii wytwarzania KK, ponieważ Autorka wyznaczyła czynniki decydujące o jakości i wydajności syntezy w skali komercyjnej.

Końcowy rozdział rozprawy „Część eksperymentalna” zawiera dane o odczynnikach, lakierach i tuszach, stosowanej aparaturze, badania mikrobiologiczne i dokładne opisy syntez wszystkich kropek kwantowych ZnO, załączone zostały także wyniki badań IR potwierdzające skład otrzymanych kropek kwantowych oraz wyniki pozostałych metod spektroskopowych (UV, Vis, XRD) i DLS. Opisane zostały także eksperymenty przeskalowania syntezy do warunków komercyjnych wraz z podaniem strony www gdzie opisano wdrożenie KK w firmie Nanoxo. Ten rozdział potwierdza pełne wykonanie zadań badawczych rozprawy i uzupełnia dane przedstawione w rozdziale „Badania własne”.

Badania przeprowadzone przez mgr inż. Julię Wielgórską wykazały, że dzięki dobrze zaprojektowanej syntezie KK ZnO i ich charakterystyce można wyodrębnić parametry decydujące o jakości KK i wpływie organicznych modyfikatorów i proligandów na cechy nanocząstek ZnO, istotne w zastosowaniach komercyjnych. Do najważniejszych osiągnięć naukowych rozprawy w dyscyplinie nauk chemicznych z obszaru nanotechnologii KK należą:

- a) Opracowanie syntezy wytwarzania KK ZnO metodą metaloorganiczną w obecności komercyjnych lakierów poprzez reakcję rozkładu dietylo cynku, nazwaną „metodą bezpośrednią” w medium wieloskładnikowym.
- b) Wytworzenie kompozycji pigmentów dających zmienną fluorescencję, które zawierały w otoczce organicznej: lakiery, tusze UV, lakiery rozpuszczalnikowe, atramenty do druku oraz żywicę epoksydową, co jest ważne dla procesu wdrożenia materiałów zawierających KK ZnO.
- c) Określenie optymalnej ilości wody oraz stabilności w czasie KK ZnO, potrzebnej do uzyskania najlepszych warunków procesu wytwarzania nanokrystalicznych pigmentów i lakierów luminescencyjnych.
- d) Otrzymanie KK QDs pokrytych warstwą hydrofilową na bazie poliglikolu etylenowego(mPEG) oraz pochodnych organoalkoksylosilanolowych tworzących jednorodną dyspersję, jako pigmentów dla lakierów samochodowych i filtrów UV.
- e) Wybranie układów: ZnO-Me-N-NH₂ i ZnO-Et-N-NH₂ dla zastosowania ich jako pigmenty luminescencyjne o działaniu antybakteryjnym.

Przeprowadzone badania nad zwiększeniem skali wytwarzania KK do poziomu gramów jest potwierdzeniem realizacji założeń doktoratu wdrożeniowego. Dodatkowym potwierdzeniem potencjału wdrożeniowego KK jest zgłoszenie patentowe do UP RP na otrzymywanie KK ZnO dostosowanych do medium w którym pełnią rolę pigmentu luminescencyjnego oraz zastosowaniem wybranych materiałów przez firmę Nanoxo w produkcji.

Reasumując należy stwierdzić, że mgr inż. J. Wielgórska podczas realizacji rozprawy wykazała się znajomością zagadnień chemii cynku, syntezy i charakterystyki nanocząstek ZnO, opanowała metody analizy KK: spektroskopowe, mikroskopowe, badania rozkładu rozmiaru i analizy termicznej. Realizowana przez Doktorantkę tematyka wnosi elementy nowości naukowej do technologii wytwarzania kropek kwantowych ZnO, ponieważ wprowadza nowe sposoby ich syntezy, oczyszczania i izolowania oraz wykorzystania do nowych funkcji. Wyniki rozprawy wskazują, że Doktorantka rozwiązała problem naukowy oraz nabyła umiejętność prowadzenia badań naukowych, a także posiada wiedzę, wymaganą do nadania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk przyrodniczych i ścisłych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Podsumowując stwierdzam jednoznacznie, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z 2018 r. i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Julii Wielgórskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Edward Sitych