



dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postolek, prof. PK 19.12.2023 r., Kraków  
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej  
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków  
[k.matras@pk.edu.pl](mailto:k.matras@pk.edu.pl), tel. +48 126283059

Recenzja rozprawy doktorskiej  
mgr inż. Julii Wielgórskiej

pt. *„Opracowanie technologii wytwarzania kropek kwantowych tlenku cynku z prekursorów metaloorganicznych na skalę laboratoryjną i ponadlaboratoryjną celem uzyskania nowej generacji nanomateriałów funkcjonalnych”*

część jawna

## I. Podstawa opracowania

Recenzja została przygotowana na zlecenie Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej Pana prof. dr hab. inż. Janusza Zachara. Praca doktorska została wykonana w ramach II edycji programu „Doktorat Wdrożeniowy” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Edukacji we współpracy z firmą Nanoxo Sp. z o.o. Promotorem pracy doktorskiej był prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński.

## II. Wybór tematyki badawczej, ocena pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Julii Wielgórskiej jest interesującym dziełem naukowym opisującym badania interdyscyplinarne z pogranicza chemii nanomateriałów, fizyki półprzewodników, optoelektroniki i biologii. Przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej są badania aplikacyjne mające na celu opracowanie, optymalizację, skalowanie i charakterystykę podstawowych właściwości fizykochemicznych, a także zastosowanie nowego typu funkcjonalnych organiczno-nieorganicznych nanomateriałów na bazie nanokrystalicznego tlenku cynku (ZnO).

Koloidalne nanocząstki nieorganicznych półprzewodników, których rozmiar nie przekracza pewnej krytycznej wielkości, zwanej promieniem ekscytonu Bohra danego materiału, nazywamy kropkami kwantowymi (z ang. Quantum Dots (QDs)). W praktyce, typowe kropki kwantowe np. z CdSe wykazują rozmiary rzędu od 2 do 10 nm.

Charakterystyczną cechą nieorganicznych nanocząstek o tak małych rozmiarach, jest występowanie tzw. efektu uwięzienia kwantowego, na wskutek którego szerokość pasma wzbronionego półprzewodnika zwiększa się wraz z zmniejszeniem się rozmiaru nanomateriału. Zjawisko to jest spowodowane ograniczeniem ruchu nośników ładunku do małej przestrzeni, poniżej wielkości promienia Bohra ekscytonu półprzewodnika. W konsekwencji dla nanokryształów o wymiarach mniejszych od tej wielkości, obserwuje się przesunięcie widm absorpcji i fotoluminescencji w stronę wyższych pasm energii.

Nanokrystały nieorganicznych półprzewodników zawdzięczają swoją popularność nie tylko dzięki możliwości kontroli przerwy energetycznej poprzez zmianę rozmiaru, ale również poprzez modyfikację kształtu, składu i struktury rdzenia nieorganicznego. Istotny wpływ na właściwości aplikacyjne koloidalnych nanokryształów ma również rodzaj użytego ligandu do ich stabilizacji. Od wielu lat prowadzone są intensywnie badania nad zastosowaniem nieorganicznych nanokryształów w różnych obszarach techniki m.in. w optoelektronice, biologii, w medycynie, w ochronie środowiska. O niezwykle istotnym znaczeniu półprzewodnikowych kropek kwantowych dla rozwoju wspomnianych dziedzin może stanowić fakt przyznania tegorocznej Nagrody Nobla w dziedzinie chemii za ich odkrycie i syntezę. Wyróżnienie to otrzymali trzej wybitni naukowcy: prof. Mounqi Gabriel Bawendi, prof. Louis Eugene Brus i prof. Alexey Ivanovich Ekimov. Należy zwrócić również uwagę, że nanomateriały te od wielu lat są przedmiotem licznych badań zarówno w ośrodkach uniwersyteckich, jak i w ośrodkach badawczych czołowych koncernów przemysłowych. Pomimo dużego postępu w tym obszarze, nadal spore wyzwanie stanowi opracowanie metod otrzymywania na dużą skalę koloidalnych nanocząstek o powtarzalnych i stabilnych właściwościach, szczególnie bez zawartości toksycznych elementów.

**Tlenek cynku (ZnO), będący przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej, jest stabilnym i nietoksycznym półprzewodnikiem o przerwie energetycznej wynoszącej dla materiału objętościowego 3,37 eV. Z tego punktu widzenia, podjęta w pracy doktorskiej tematyka badawcza jest niezwykle aktualna i istotna dla komercyjnego zastosowania nowych, funkcjonalnych organiczno-nieorganicznych nanomateriałów ZnO w obszarze optoelektroniki i biomedycyny.**

Wydana drukiem praca doktorska liczy 194 strony. Recenzowana dysertacja ma układ klasyczny, składa się ze strony tytułowej, wykazu skrótów stosowanych w pracy (3 strony), streszczenia w j. polskim i angielskim (6 stron), spisu treści (1 strona), celu i zakresu pracy doktorskiej (rozdział I, 2 strony), części literaturowej (rozdział II, 37 stron), części zatytułowanej wyniki własne (rozdział III, 85 stron), podsumowania wniosków (rozdział IV, 4 strony), części eksperymentalnej (rozdział V, 21 stron) i bibliografii (20 stron). Układ pracy jest przejrzysty, a zawarte w niej treści są poprawnie rozdzielone i stanowią o jej czytelności.

W strukturze pracy doktorskiej Pani mgr inż. Julii Wielgórskiej można wyróżnić dwie zasadnicze części składowe. Pierwsza część, obejmująca rozdziały I-III ma charakter wstępu teoretycznego, będącego efektem przeglądu literaturowego. Natomiast pozostałe trzy rozdziały dotyczą odpowiednio technologii wytwarzania badanych funkcjonalnych organiczno-nieorganicznych nanomateriałów na bazie nanokrystalicznego tlenku cynku (ZnO), metod ich skalowania, charakterystyki oraz zastosowania. Ta część pracy ze względu na aplikacyjny charakter wyników badań, które stanowią tajemnicę przedsiębiorstwa Nanoxo Sp. z o.o., została objęta klauzulą poufności, dlatego też w niniejszej recenzji zostanie ona omówiona bardzo ogólnie. Natomiast, szczegółowe uwagi i komentarze dotyczącej części eksperymentalnej zostały przekazane Doktorantce w dołączonym do recenzji dodatkowym załączniku (Załączniki nr 1) o charakterze poufnym.

Przechodząc do oceny poszczególnych części rozprawy. Pierwsza część manuskryptu jest efektem badań literaturowych Doktorantki. W tej części Autorka rozprawy odniosła się do 223 pozycji literaturowych z ostatnich lat, opracowując tym samym bardzo wartościowe studium podstawowej oraz najnowszej wiedzy na temat nanokryształów nieorganicznych półprzewodników. W tej części pracy zostały szczegółowo omówione najważniejsze zagadnienia związane z właściwościami półprzewodnikowych kropek kwantowych, w tym nanocząstek ZnO. Jeden z podrozdziałów został poświęcony dokładnemu omówieniu metod otrzymywania nanometrycznych form ZnO, zarówno metodami fizycznymi jak i chemicznymi. W przypadku tych drugich szerzej zostały omówione metody hydrotermalne, syntezy zol-żel i metody z zastosowaniem prekursorów metaloorganicznych. Szczególnie interesująca była część poświęcona opracowanej na Politechnice Warszawskiej w zespole prof. Lewińskiego metody syntezy nanokrystalicznych materiałów ZnO za pomocą metody metaloorganicznej, a konkretnie metody OSSOM (z ang. *one-pot self-supporting organometallic approach*). Zaletą

tej metody jest otrzymywanie wysokiej jakości nanocząstek ZnO o dobrze zdefiniowanej i uporządkowanej warstwie stabilizującej.

Jak wiemy, właściwości przetwórcze nanocząstek, a więc ich potencjalne zastosowanie, w dużej mierze zależą od rodzaju zastosowanych ligandów powierzchniowych, które odgrywają bardzo ważną rolę zarówno w procesie wzrostu nanokryształów jak i w zapewnieniu ich stabilności koloidalnej, przeciwdziałają bowiem tworzeniu się aglomeratów. Nanokryształy, ze względu na duży udział atomów powierzchniowych wykazują silną tendencję do agregacji, zarówno w roztworze jak i w ciele stałym tzn. nośniku (matrycy), w którym są zdyspergowane. Obecność ligandów powierzchniowych ogranicza to zjawisko, poprzez wysycenie powierzchni nanocząstek. W zależności od charakteru zastosowanego ligandu pierwotnego, nanocząstki mogą wykazywać właściwości hydrofobowe lub hydrofilowe. Nanokryształy z ligandami hydrofilowymi znajdują zazwyczaj zastosowanie w bioobrazowaniu i analityce biomedycznej, natomiast w nanokryształach z ligandami hydrofobowymi wykorzystywane są w urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych. Zagadnienia dotyczące charakteru i modyfikacji powierzchni nanocząstek zostały również dokładniej omówiony przez Doktorantkę w rozdziale II.4. Omówione zostały metody modyfikacji powierzchni nanokrystalicznych form ZnO z uwzględnieniem ligandów na bazie akrylanów, silanów i glikoli polietylenowych. Wybór omówionych bliżej stabilizatorów nie był przypadkowy, gdyż tego rodzaju ligandy powierzchniowe zostały następnie wykorzystane przez Autorkę w badaniach własnych.

Kolejny rozdział pracy dotyczy zastosowania nanocząstek ZnO m.in. w przemyśle optoelektronicznym, w medycynie, w biotechnologii i katalizie. Ostatnia część wstępu teoretycznego została poświęcony możliwościom dalszego rozwoju nanocząstek ZnO do opracowania tuszy i atramentów do druku powierzchni antybakteryjnych, filtrów UV, elementów urządzeń optoelektronicznych, czujników, sensorów i znaczników luminescencyjnych. Rozdział ten zamyka podsumowanie mające na celu pokreślenie wyzwań technologicznych i dalszych perspektyw komercyjnego wykorzystania nanocząstek ZnO. Jak słusznie Doktorantka zauważyła, jednym z czynników limitujących rozwój i zastosowanie na większą skalę nanokryształów ZnO jest brak dobrze opracowanych, powtarzalnych procesów technologicznych syntezy i modyfikacji ich powierzchni. Większość opracowań naukowych mówi o otrzymaniu produktu w postaci koloidalnych nanocząstek ZnO o całkowitej masie

rzędu kilku lub kilkudziesięciu miligramów na szarżę. Jest to zdecydowanie za mało by móc myśleć o komercyjnym zastosowaniu takiego materiału.

Biorąc pod uwagę złożoność tematyki badawczej pracy z pogranicza dwóch dyscyplin naukowych, wstęp literaturowy pracy doktorskiej oceniam pozytywnie, gdyż jest to dobrze napisany, treściwy tekst zapoznający czytelnika z technologią kropek kwantowych i druku układów elektronicznych, pokazując najważniejsze zalety, bariery i wyzwania technologii. Cel pracy i postawiona hipoteza badawcza są jasne, nie budzą wątpliwości. Wprowadzenie klarownie i wyczerpująco naświetla problem badawczy i tematykę doktoratu. Całość została napisana jasnym i poprawnym językiem, tekst dodatkowo został wzbogacony licznymi rysunkami. Niestety mam też kilka krytycznych uwag do tej części pracy.

1. Pierwsza zasadnicza rzecz jaka rzuciła mi się podczas czytania pracy, jest fakt, że Doktorantka wielokrotnie w całej pracy pisze, że nanocząstki ulegają „rozpuszczeniu” w danym rozpuszczalniku. Informację tą można znaleźć na stronach: 30, 44, 64, oraz w tabelach nr 3, 6, 14, 17 na stronach 72, 79, 108, 120, 123. Jest to dość duży błąd, często popełniamy przez studentów. Jak wiadomo, wszystkie nanocząstki koloidalne po zdyspergowaniu (inaczej roztworzeniu) w wybranym rozpuszczalniku lub układzie rozpuszczalników są układami koloidalnymi, często nazywanymi suspensjami lub zawiesinami. Dlatego też nie mam mowy w tym przypadku o jakimikolwiek procesie „rozpuszczania się” nanocząstek. W przypadku wspomnianych tabel nr 3, 6, 14, 17 bardziej poprawne było by użycie pojęcia „mieszalność” danych nanocząstek niż pojęcie „rozpuszczalność”.
2. Kolejna rzecz, która budzi moją wątpliwość jest nazywanie w pracy opracowanych nanometrycznych form tlenku cynku (ZnO) kropkami kwantowymi. Jak słusznie Autorka stwierdziła na stronie 29 *„Rozmiar kropek kwantowych jest mniejszy niż promień ekscytynu Bohra dla danego materiału (12), przez co QDs charakteryzują się unikalnymi właściwościami, np. wysokim stosunkiem powierzchni do objętości, wysoką stabilnością w czasie czy wykazują kwantowy efekt rozmiaru.”* Problem nazewnictwa nanocząstek ZnO Doktoranta zresztą porusza w rozdziale nr. II.2.1. pt. *Kropki kwantowe ZnO*. gdzie słusznie zauważyła, że większość opisanych

nanometrycznych form ZnO nie do końca spełnia wszystkie założenia definicji QDs jeśli chodzi o ich rozmiar. Promień ekscytynu Bohra dla ZnO wynosi 0,9 nm, przez co bardzo trudno jest uzyskać faktycznie kropki kwantowe, których rozmiar nie przekraczałby tej wielkości. Biorąc pod uwagę powyższą informację, bardziej słuszne byłoby nazywanie opracowanych w pracy nanometrycznych form ZnO po prostu nanocząstkami lub nanokryształami.

3. Kolejne pytanie jakie mnie nurtuje, to jaka jest faktyczna roczna światowa produkcja kropek kwantowych i nanocząstek ZnO. W rozdziale nr II.1.1 pt. „*Kropki kwanowe-charakterystyka*” Doktorantka podaje, że „*szacowana produkcja QDs wynosi od 0,6 do 55 ton (24) z szacowaną roczną stopą wzrostu na poziomie 58% od 2015 do 2025 roku.*” Z kolei w rozdziale II.2 pt. „*ZnO w ujęciu makroskopowym oraz nanometrycznym*” Kandydatka pisze: „*Produkcja ZnO wynosi około  $10^5$  ton rocznie*”. Bardzo proszę tu o komentarz i doprecyzowanie przedstawionych danych.
4. Biorąc pod uwagę fakt, że przedstawiona do recenzji praca doktora powstała w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” i dotyczy badań komercyjnych, muszę wyrazić moje rozczarowanie brakiem przeglądu literatury patentowej w niniejszej pracy na temat wytwarzania i komercyjnego zastosowania nanocząstek ZnO. Na pewno przegląd taki bardzo wzbogaciłby całą pracę oraz dodatkowo pomógłby by podkreślić innowacyjność opracowanych rozwiązań, które w mojej opinii są bezsprzeczne.
5. Część zamieszczonych rysunków w części teoretycznej ma słabą jakość, przykładowo rys. nr. 1 strona 29 i nr. 12 strona 52.

Część doświadczalna pracy jest bardzo obszerna, stanowi ona główną część tekstu. Tak jak już wspominałam wyżej, stanowi ona tajemnicę przedsiębiorstwa Nanoxo Sp. z o.o., Chciałam podkreślić w tym miejscu, że część doświadczalna, uwzględniając również dyskusję wyników, została napisana w bardzo jasny, logiczny i przejrzysty sposób. Od początku wiadomo co Doktorantka chce osiągnąć poprzez prowadzenie poszczególnych etapów badań, dokładnie opisuje ich przebieg oraz wykorzystanie poszczególnych techniki analitycznych a także co najważniejsze, otrzymane wyniki, umie racjonalnie wytłumaczyć. Świadczy to o

dojrzałości naukowej Doktorantki, która niewątpliwie przejawia potencjał w roli naukowca czy eksperymentatora.

Głównym celem pracy doktorskiej było zaprojektowanie, optymalizacja i skalowanie procesu wytwarzania nanocząstek ZnO o zdefiniowanej powierzchni, stabilizowanych zarówno hydrofilową jak i hydrofobową warstwą organiczną. W pierwszej kolejności Doktoranta opracowałam szereg nowych funkcjonalnych organiczno-nieorganicznych nanomateriałów ZnO wykorzystując m.in. metodę metaloorganiczną OSSOM. Opracowane nanomateriały dzięki zastosowaniu szeregu różnych powierzchniowych związków organicznych, znalazły zastosowanie jako luminescencyjne pigmenty (nanododatki) do farb i lakierów, elastomerów oraz filtrów UV. W celu otrzymania nanocząstek ZnO o hydrofobowych właściwościach zostały wykorzystane wybrane składniki lakierów (np. akryloamidy i jego pochodne), ligandy perfluorowane oraz układy wieloskładnikowe (dostępnie komercyjnie lakiery i farby). W celu otrzymania powtarzalnych i stabilnych układów koloidalnych nanocząstek ZnO, została przeprowadzona systematyczna optymalizacja procesu otrzymywania w trakcie której modyfikowano rodzaj użytego rozpuszczalnika, czynnika utleniającego i rodzaj ligandu lub polimerycznych ligandów. Najbardziej stabilne układy koloidalne nanocząstek ZnO zostały wykorzystane do opracowania luminescencyjnych tuszy do druku za pomocą sitodruku.

W kolejnej części pracy Doktorantka opracowała nanokrystaliczne formy ZnO o właściwościach hydrofilowych dzięki zastosowaniu pochodnych glikolu polietylenowego lub organosiloksanów jako stabilizatorów. Opracowane nanomateriały charakteryzowały się dużą stabilnością w roztworach o szerokim zakresie pH. W kolejnym etapie badań wybrane nanomateriały zostały wykorzystane do opracowania efektywnych filtrów pochłaniających szkodliwe promieniowanie UV. **Opracowane polimerowe nanokompozyty z nanocząstkami ZnO zostały wdrożone w firmie Nanoxo Sp. z o.o. pod nazwą handlową „Quantsil”. W mojej opinii jest to jedno z większych osiągnięć Doktorantki.** Ostatnia część pracy dotyczy procesu skalowania wytwarzania wybranych nanomateriałów.

Na każdym etapie pracy otrzymane nanomateriały były charakteryzowane ze pomocą standardowych techniki analitycznych tj. dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), spektroskopii absorpcyjnej (UV-Vis), analizy termogravimetrycznej (TG, DTG) oraz metody dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Dobór zastosowanych metod badawczych, jest dobrze przemyślany, a ich wszechstronny i

wzajemnie uzupełniający się charakter w mojej opinii pozwolił na zrealizowanie głównego celu rozprawy tj. opracowania technologii wytwarzania nanocząstek ZnO na skalę laboratoryjną i ponadlaboratoryjną poprzez powiązanie własności fizykochemicznych opracowanych nanomateriałów z parametrami technologicznymi prowadzenia procesu ich wytwarzania.

Podsumowując, mocną stroną przedstawionej do oceny pracy doktorskiej jest opracowanie procedur preparatywnych otrzymywania w skali laboratoryjnej i ponadlaboratoryjnej funkcjonalnych organiczno-nieorganicznych nanomateriałów tlenku cynku o powtarzalnych właściwościach oraz przeprowadzenie ich dokładnej charakterystyki komplementarnymi metodami badawczymi. Istotnym osiągnięciem o charakterze aplikacyjnym jest wytworzenie i wdrożenie w firmie Nanoxo Sp. z o.o. elastomerowych filtrów pochłaniających szkodliwe promieniowanie UV pod nazwą handlową „Quantsil” z opracowanych nanocząstek ZnO. Do słabszych stron pracy zaliczyć można pominięcie literatury patentowej w procesie przygotowania przeglądu literaturowego oraz czasami niefrasobliwe stosowanie wybranych pojęć. Na koniec pragnę podkreślić, że wspomniane uwagi nie wpływają znacząco na wartość naukową rozprawy doktorskiej, która oceniam bardzo pozytywnie.

### III. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Julii Wielgórskiej pt. *„Opracowanie technologii wytwarzania kropek kwantowych tlenku cynku z prekursorów metaloorganicznych na skalę laboratoryjną i ponadlaboratoryjną celem uzyskania nowej generacji nanomateriałów funkcjonalnych”* stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego i technologicznego spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Julii Wielgórskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.