



Wrocław, 17 listopada 2023 roku

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Anny Wojewódzkiej

pt.: *Otrzymywanie i charakterystyka nanokrystalicznych form tlenku cynku z homo- i heteroligandową otoczką organiczną*

Praca doktorska Pani mgr inż. Anny Wojewódzkiej zatytułowana: *Otrzymywanie i charakterystyka nanokrystalicznych form tlenku cynku z homo- i heteroligandową otoczką organiczną* została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Katalizy i Chemii Metalooorganicznej pod opieką promotorską prof. dr. hab. Janusza Lewińskiego oraz promotorstwem pomocniczym dr inż. Małgorzaty Wolskiej-Pietkiewicz. Opisane w rozprawie badania wpisują się w tematykę badawczą prowadzoną od ponad dekady przez zespół prof. J. Lewińskiego, skupioną na nanometrycznym ZnO, który nieustannie skupia uwagę naukowców i wynalazców, jako atrakcyjny nanomateriał o wielu potencjalnych zastosowaniach. Od czasu gdy zwrócono uwagę na szczególne właściwości fizyczne obiektów nanometrycznych, nastąpiło ogromne zainteresowanie tym nietoksycznym materiałem w celu poszukiwania nowych zastosowań dla ZnO. Spojrzenie na znane od dziesięcioleci układy koloidalne pod kątem ich struktury na poziomie molekularnym jest ogromnym osiągnięciem nanonauki czy nanotechnologii. Ukoronowaniem kilku dekad poszukiwań i badań nanocząstek półprzewodnikowych zostało docenione i wyróżnione tegoroczną nagrodą Nobla w dziedzinie chemii dla trzech badaczy M. Bawendiego, L. Brusa i A. Ekimova.

W tym kontekście przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Anny Wojewódzkiej wpisuje się w ten nurt badań, polegających na poszukiwaniu nowych metod syntezy i stabilizacji nanometrycznych form ZnO. Doktorantka podjęła się tego wyzwania wykorzystując i rozwijając oryginalną metodę syntetyczną opracowaną w zespole prof. Lewińskiego, tzw. metodę OSSOM (ang. *one-pot self-supporting organometallic approach*), która oparta jest na kontrolowanej reakcji związków metalooorganicznych wobec składników powietrza atmosferycznego, w tym tlenu molekularnego i wody. Odpowiednia budowa i reaktywność prekursorów metalooorganicznych pozwalają na bardziej kontrolowany proces tworzenia i agregacji nanometrycznych form ZnO.

Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie efektywnej metody wytwarzania nanokrystalicznych form ZnO stabilizowanych heteroligandową otoczką organiczną z zastosowaniem ścieżki metalooorganicznej. Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny

Wojewódzkiej została napisana w formie monografii i obejmuje: przegląd literatury, wyniki badań własnych z dyskusją, podsumowanie oraz część eksperymentalną co stanowi łącznie 177 stron maszynopisu. Na końcu rozprawy zamieszczono spis bibliograficzny liczący 218 pozycji literaturowych. Część literaturowa zajmuje 57 stron, gdzie czytelnik zapoznawany jest z wybranymi zagadnieniami na temat znanych metod syntezy nanocząstek ZnO oraz sposobów ich modyfikacji. Z kolei część dotycząca wyników własnych podzielona została na 3 części, w których Autorka omawia sposoby wytwarzania nanocząstek z otoczką homoligandową, następnie heteroligandową, aż w końcu przedstawia analizę sposobu ułożenia ligandów na powierzchni nanocząstek ZnO z wykorzystaniem zaawansowanych badań spektroskopii rezonansu magnetycznego w ciele stałym.

Lektura przeglądu literatury wprowadza czytelnika w kontekst obszaru zainteresowań Doktorantki. Sporo miejsca Autorka poświęciła tu na zdefiniowanie i omówienie pojęcia *nanotechnologia* oraz znaczenia tej dziedziny w rozwoju współczesnej nauki oraz techniki. Następnie odnajdujemy tu przegląd metod syntezy nanometrycznych form ZnO, w tym klasyczną metodę zol-żel oraz alternatywną ścieżkę syntetyczną z wykorzystaniem prekursorów metaloorganicznych typu R_2Zn (R = grupa alkilowa), która była szeroko badana przez grupę profesora Chaudret. Dobór odpowiedniego prekursora metaloorganicznego jest bardzo istotny, a wykorzystanie bardzo reaktywnych związków dialkilocynkowych ma swoje poważne ograniczenia. Stąd też wprowadzenie odpowiednich ligandów stabilizujących już na etapie syntezy prekursorów metaloorganicznych typu $RZnX$ (X = monoanionowy ligand organiczny) otwiera nowe możliwości syntetyczne i daje większą kontrolę nad procesem wzrostu nanokryształów ZnO. To spostrzeżenie stało się podstawą oryginalnej metody OSSOM opracowanej w zespole prof. Lewińskiego i było z powodzeniem rozwijane, między innymi, przez mgr inż. A. Wojewódką w ramach jej pracy doktorskiej. Niezwykle ważnym aspektem w syntezie nanocząstek jest stabilizacja granicy faz nanocząstka-otoczenie. Temu zagadnieniu Autorka poświęca znaczącą część przeglądu skupiając się na klasyfikacji ligandów w oparciu o system klasyfikacyjny *covalent bond classification* M. Greena (ligandy typu L, X oraz Z). Uważam, że ten fragment jest niezwykle istotnym spojrzeniem na chemię koordynacyjną granicy faz a często niedocenianym przez badaczy, gdyż równowagi przebiegające na granicy faz nanocząstka-otoczenie decydują o geometrii, stabilności czy rozpuszczalności nanokryształów, co ma ogromne konsekwencje w kontekście ich przyszłych zastosowań. Kolejnym wyzwaniem jest zastosowanie wieloskładnikowych otoczek ligandowych do stabilizacji nanocząstek. Takie podejście stawia nowe wyzwania ze względu na różne sposoby organizacji ligandów na powierzchni, szczególnie trudne jest dobranie odpowiednio czułych metod analitycznych do właściwego zdiagnozowania rozkładu powierzchniowego ligandów. Ten problem został również zasygnalizowany przez Autorkę. Tak opracowany przegląd literatury czyta się z dużą przyjemnością, gdyż przy zwięzłym ujęciu tematu daje klarowny obraz aktualnego stanu wiedzy

oraz perspektyw. W tej części pracy zabrakło mi podrozdziału omawiającego korelację pomiędzy wielkością rdzenia nanocząstek ZnO i ich właściwościami spektralnymi. Autorka w części wyników własnych często odwołuje się do wydajności kwantowej i czasów życia fluorescencji nanocząstek, i takie zestawienie na podstawie danych literaturowych byłoby tu pomocne.

Opis wyników własnych podzielony został na trzy części. Pierwsza część dotyczy syntezy koloidalnych form ZnO stabilizowanych jednoskładnikową otoczką ligandową (ligandy karboksylanowe). Tak otrzymane materiały miały posłużyć jako układy referencyjne w stosunku do bardziej złożonych układów heteroligandowych. Dobór ligandów karboksylanowych podyktowany był wykorzystaniem zarówno hydrofilowych jak i hydrofobowych reszt kwasowych. Doktorantka wykorzystała zarówno alifatyczne jak i alifatyczno-aromatyczne kwasy karboksylowe a także zawierające łańcuchy polieterowe czy olefinę. Biorąc pod uwagę ogromną liczbę możliwych kwasów karboksylowych dostępnych komercyjnie, dobór takich reszt kwasowych uważam za przemyślny i pozwalający na bardziej systematyczne badania oraz zaobserwowanie korelacji w oparciu o rozmiar czy lipofilowość reszt kwasowych. Wykorzystując kwasy karboksylowe Doktorantka otrzymała odpowiednie karboksylany alkilocynkowe EtZnX w bezpośredniej reakcji kwasów karboksylowych z dietylocynkiem w tetrahydrofuranie. Tak otrzymane prekursorzy poddawane były działaniu powietrza atmosferycznego przez określony czas w temperaturze pokojowej. W przeciwieństwie do homoleptycznych związków metaloorganicznych R_2Zn , pochodne RZnX wykazują znacznie niższą reaktywność wobec ditlenu i wody, dzięki czemu zastosowane podejście syntetyczne jest bardziej bezpieczne i pozwala na lepszą kontrolę procesu wzrostu nanocząstek ZnO. Doktorantka skupiła się tu na zachowaniu zbliżonych warunków reakcji w każdym z przypadków, co ma ogromne znaczenie w analizie porównawczej. Tak otrzymane nanokrystaliczne formy ZnO wykazywały intensywną żółtą luminescencję zarówno w roztworze jak i w ciele stałym. Otrzymane materiały zostały starannie scharakteryzowane z wykorzystaniem szeregu metod analitycznych. Badania dyfraktometrii rentgenowskiej wykazały istnienie fazy ZnO o rozmiarach nanometrycznych. Te obserwacje zostały potwierdzone również obrazowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), która pozwoliła na oszacowanie kształtu i rozmiarów nanokryształów na podstawie analizy obrazów TEM. W tym miejscu mam pewne zastrzeżenie co do sposobu podawania rozmiaru nanocząstek z nadmierną dokładnością, skoro podawany błąd rozmiaru nanocząstki jest rzędu 0,5 nm to podawanie rozmiarów nanocząstek z dokładnością 0,01 nm jest nieuzasadnione (tabela 1). Ciekawym rozszerzeniem tych analiz była próba oceny sposobu skoordynowania ligandów karboksylanowych do powierzchni nanocząstek na podstawie analizy drgań grupy karboksylowej. Zabrakło mi natomiast komentarza dotyczącego zmierzonych wartości wydajności kwantowej czy czasów życia luminescencji dla poszczególnych układów. Skoro

wartości te zostały podane w tabeli to powinny zostać skomentowane w tekście. Znaczącą część dyskusji zajmuje również analiza danych termogravimetrycznych (TGA) dla każdego z otrzymanych materiałów. Wszystkie analizy TGA zostały przeprowadzone w atmosferze utleniającej (powietrze syntetyczne) a profile temperaturowe osiągają stałe wartości powyżej 400 °C. Nasuwa się tu naturalnie pytanie o wykorzystanie wyników analizy TGA do wyznaczenia składu badanych materiałów w postaci $(\text{ZnO})_x(\text{O}_2\text{R})_y$ w oparciu o tak dokładną analizę wagową, przyjmując, że końcowym produktem rozkładu jest czysty ZnO. Tak duże ubytki masy, przekraczające 50% początkowej masy próbki, sugerują dominującą zawartość fazy organicznej w badanych próbkach. Prosiłbym zatem o przedstawienie takiego zestawienia w trakcie obrony z odpowiednim komentarzem.

W kolejnym podejściu Doktorantka wykorzystała technikę analitycznego ultrawiórowania do zbadania trwałości w czasie otrzymanych układów koloidalnych. Badanie te dostarczyły ciekawych wniosków, jednak miały one charakter badań wstępnych i nie zostały w szerszym zakresie wykorzystane do badania innych układów, co pozostawia pewien niedosyt.

W kolejnych etapach pracy Doktorantka rozszerzyła swoje badania o heteroligandowe nanoukłady ZnO, które otrzymywała z prekursorów cynkoorganicznych stabilizowanych dwoma rodzajami ligandów z wykorzystaniem dwóch odmiennych ścieżek syntetycznych. Ze względu na rosnącą liczbę możliwych kombinacji ligandów, Doktorantka zdecydowała się na wykorzystanie anionu 2-[2-(2-metoksyetoksy)etoksy]octanowego jako wspólnego liganda we wszystkich badanych układach. Wszystkie otrzymane układy nanocząstek ZnO zostały skrupulatnie scharakteryzowane przez Autorkę z wykorzystaniem szeregu metod analitycznych, potwierdzając uzyskanie założonego celu syntetycznego. Szczególnie pomocna okazała się tu analiza widm w podczerwieni, która pozwoliła na bardziej jednoznaczne jakościowe przypisanie ligandów obecnych w badanych próbkach. Połączenie metod analitycznych pozwoliło na potwierdzenie, z dużym prawdopodobieństwem, obecności obu ligandów na powierzchni nanocząstek niezależnie od zastosowanej metody syntezy prekursora heteroligandowego.

W kolejnym etapie badań Doktorantka podjęła się sprawdzenia możliwości wytworzenia ZnO NCs stabilizowanych ligandami typu X (donor 1 elektronu) oraz L (donor 2 elektronów), które w swojej budowie mają różne grupy kotwiczące (karboksylan, grupa amidowa oraz grupa alkoksylowa). Następnie tę grupę ligandów wykorzystano do zbadania możliwych połączeń heteroligandowych. W każdym przypadku Doktorantka dokonała skrupulatnej akwizycji danych oraz ich dokładnej analizy. W efekcie wykonane badania potwierdziły tworzenie się nanometrycznych form ZnO o pseudosferycznym kształcie i rozmiarze w granicach 3-4 nm. Istotną obserwacją w tej części było, że do stabilizacji nano-ZnO niezbędne są silnie zakotwiczone ligandy typu X (alkoksylowe), co skutkuje wytworzeniem silnie związanej warstwy ochronnej. Z pewnością wyniki te istotnie poszerzają dotychczasową wiedzę o nanometrycznych formach ZnO stabilizowanych różnymi grupami ligandów.

Ostatnim wyzwaniem badawczym podjętym przez mgr inż. A. Wojewódką była próba określenia sposobu ułożenia ligandów na powierzchni nanocząstek wybranych układów heteroligandowych z wykorzystaniem metody DNP NMR w ciele stałym. Badania te zostały wykonane we współpracy z dr Saumyą Badoni z CEA Grenoble. Na podstawie przeprowadzonych badań udało się zaproponować sposób dystrybucji różnych ligandów na powierzchni nanocząstek ZnO. Odkrycia te wnoszą nowy, ciekawy aspekt do analizy powierzchni takich nanoukładów i pozwolą na lepsze zrozumienie i projektowanie nanocząstek.

Część eksperymentalna pracy zawiera opis przeprowadzonych przez Autorkę syntez oraz stosowanych procedur. Metodologia zastosowana w pracy skupiona jest na otrzymywaniu związków metaloorganicznych z wykorzystaniem techniki Schlenka. Główny nacisk położony został na szeroką charakterystykę otrzymanych materiałów z wykorzystaniem licznych metod analitycznych. Prekursory nanocząstek ZnO zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni, co na tym etapie syntezy wydaje się wystarczające. Etap syntezy nanocząstek w obecności powietrza atmosferycznego jest nieco dyskusyjny ze względu na możliwe zmiany wilgotności, a należy tu podkreślić, że para wodna jest niezbędnym reagentem w badanych reakcjach. Czy Doktorantka mogłaby skomentować wpływ wilgotności otoczenia na przebieg syntezy nanocząstek ZnO? Podsumowując tę część pracy mogę stwierdzić, że opis metod syntetycznych przygotowany został rzetelnie i pozwoli na odtworzenie przeprowadzonych eksperymentów. Od strony technicznej rozprawa jest napisana poprawnie i nie sprawia czytającemu problemów w analizie przedstawionych treści a oprawa graficzna tekstu wykonana jest starannie i czytelnie.

Na całkowity dorobek naukowy Doktorantki przypadają 4 publikacje w renomowanych czasopiśmie międzynarodowych: *Applied Organometallic Chemistry* (2020), *Scientific Reports* (2019), *Chemistry – A European Journal* (2018) oraz *Organometallics* (2015). Doktorantka nie wskazała, które z tych prac są tematycznie powiązane z doktoratem jednak bardziej szczegółowa analiza wskazuje, że zagadnienia omawiane w doktoracie zostały zawarte w dwóch publikacjach: *Scientific Reports* oraz *Chemistry- A European Journal*, w których mgr inż. A. Wojewódzka jest odpowiednio 3 i 4 autorem. Część wyników nie została jeszcze opublikowana, co zostało zasygnalizowane w dysertacji. Należy z uznaniem podkreślić, że Doktorantka pozyskała środki z Narodowego Centrum Nauki w formie projektu *Preludium 15*.

Podsumowując, w świetle powyższych faktów stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca mgr inż. Anny Wojewódzkiej spełnia wymagania stawiane kandydatom, określone w obowiązujących przepisach. W związku z tym wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Anny Wojewódzkiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,

Wojciech Bury
Dr hab. inż. Wojciech Bury