



UNIwersytet
Warszawski
Wydział Chemii



Prof. dr hab. Magdalena Skompska
Kierownik Pracowni Elektrochemii
Tel.: 22 55 26411
e-mail: mskomps@chem.uw.edu.pl

Warszawa 18.02.2025

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Zygmunta Drużyńskiego pt.:
„Metalooorganiczne metody wytwarzania nanokryształów tlenku cynku z
zastosowaniem związków stabilizujących o charakterze jonów obojnaczych oraz
rozszerzenie metody o zastosowanie wybranych imidazolowych cieczy jonowych”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Zygmunta Drużyńskiego pt.: „Metalooorganiczne metody wytwarzania nanokryształów tlenku cynku z zastosowaniem związków stabilizujących o charakterze jonów obojnaczych oraz rozszerzenie metody o zastosowanie wybranych imidazolowych cieczy jonowych” została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Katalizy i Chemii Metalooorganicznej, pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Janusza Lewińskiego. Metoda syntezy metalooorganicznej, służąca do otrzymywania ZnO w postaci nanokryształów (NCs), jest od wielu lat z dużym powodzeniem rozwijana przez grupę badawczą Prof. J. Lewińskiego, ale wciąż w tej dziedzinie pojawiają się nowe wyzwania, takie jak to, podjęte przez mgr inż. Zygmunta Drużyńskiego. Celem Jego pracy było wytworzenie monodispersyjnych ZnO NCs o bardzo dobrej stabilności w czasie, poprzez zastosowanie odpowiednich ligandów, które nie tylko stabilizują nanocząstki koloidalne, ale również determinują rozpuszczalność otrzymanego materiału oraz wpływają na jego właściwości optyczne i elektroniczne. Właściwie dobrana warstwa stabilizująca powierzchnię NCs jest niezwykle ważnym elementem projektowania funkcjonalnych nanomateriałów, bowiem warunkuje ona transfer ładunku między nanokrystalitami a także między nanokrystalitami i ich dalszym otoczeniem. Wymiernym efektem badań zrealizowanych w pracy doktorskiej przez mgr inż. Z. Drużyńskiego było zastosowanie przygotowanych przez Niego nanokryształów ZnO do wytworzenia gęsto upakowanych warstw transportujących elektrony, stanowiących jeden z ważnych elementów budulcowych perowskitowych ogniw słonecznych.

Wyniki swoich badań mgr inż. Z. Drużyński przedstawił w postaci rozprawy liczącej 160 stron, zawierającej 71 rysunków, spośród których aż 60 dotyczy wyników uzyskanych przez Doktoranta. Bibliografia obejmuje 209 odnośników literaturowych. Praca ma układ klasyczny i składa się z pięciu rozdziałów: I. Wprowadzenie i cel pracy, II. Przegląd literatury, III. Wyniki własne i dyskusja, IV. Podsumowanie i V. Część eksperymentalna.

W części literaturowej Autor przedstawił w zwięzły sposób właściwości nanokrystalicznego ZnO, które decydują o atrakcyjności aplikacyjnej tego półprzewodnika, opisał chemiczne metody otrzymywania ZnO NCs, w tym metodę syntezy metaloorganicznej z zastosowaniem stabilizujących ligandów i procedurę OSSOM (*one-pot self-supporting organometallic approach*), opracowaną wcześniej przez zespół Prof. J. Lewińskiego. W kolejnym rozdziale Doktorant scharakteryzował dwie grupy ligandów - betainy i ciecze jonowe, które zdecydował się zastosować w swojej pracy doktorskiej do stabilizacji nanokryształów ZnO. Te dwa typy ligandów stosowane były do tej pory w syntezie nanocząstek metalicznych, nanokryształów perowskitów, tlenków metali, kropek kwantowych, ale tylko w nielicznych przypadkach do stabilizacji koloidalnych nanokryształów ZnO. Brak takich badań w dotychczasowej literaturze przedmiotu był dla mgr Drużyńskiego motywacją, jak sam to określił pod koniec części literaturowej rozprawy, do rozszerzenia metaloorganicznych metod wytwarzania ZnO NCs, z zastosowaniem ligandów o charakterze jonów obojnaczych i soli organicznych.

Część literaturową oceniam pozytywnie, bowiem prezentuje ona aktualny stan wiedzy i stanowi bardzo dobre wprowadzenie do części doświadczalnej. *Natomiast w moim odczuciu zabrakło postawienia hipotezy badawczej, dotyczącej wpływu wybranych przez Doktoranta ligandów na właściwości zsyntezowanych nanokryształów, biorąc pod uwagę ich budowę i inne czynniki, na przykład strukturę samego ZnO, które mogą być istotne dla stabilizacji nanokryształów. Czy nanokryształy otoczone stosowanymi wcześniej ligandami nie wykazywały wystarczającej stabilności?* Informacje na ten temat pojawiają się co prawda „między wierszami” w tekście w Rozdziale III, ale byłoby lepiej, gdyby się znalazły się wcześniej, po krótkim podsumowaniu przeglądu literaturowego.

Rozdział III, w którym Doktorant zaprezentował i przedyskutował wyniki badań własnych, podzielony jest na 2 części. W pierwszej z nich, ligandami stosowanymi w syntezie metodą OSSOM były organiczne jony obojnacze, natomiast w drugiej rolę tę pełniły sole organiczne (sole cholinowe oraz ciecze jonowe). Wszystkie wytworzone układy zostały przez Doktoranta kompleksowo scharakteryzowane z zastosowaniem wielu technik pomiarowych, takich jak rentgenowska dyfraktometria proszkowa, HRTEM, DLS z pomiarem potencjału zeta, TGA, FTIR, UV-Vis i PL czasowo rozdzielcza. Dzięki temu dla każdego rodzaju nanokrystalitów określony został skład i wielkość rdzenia ZnO, średnica solwodynamiczna, potwierdzona została wurcytowa struktura ZnO i obecność liganda na powierzchni rdzenia, a także zostały określone parametry optyczne nanocząstek, czas trwania luminescencji oraz wydajność kwantowa luminescencji.

W przypadku syntez z zastosowaniem jonów obojnaczych należących do grupy betain, Doktorant poddawał mieszaninę prekursora cynkoorganicznego (Et_2Zn) i wybranego proliganda działaniu czynnika utleniającego, w postaci tlenu z powietrza atmosferycznego lub poprzez dodanie wody jako jedyne źródła tlenu, w temperaturze -78°C , a następnie ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej do temperatury otoczenia. Rozmiary otrzymanych nanokryształów mieściły się w zakresie 4,8 – 8,4 nm, a ich zawiesiny w były stabilne zarówno w środowiskach polarnych protycznych (MeOH, EtOH, aceton, 1-Pr-OH), jak i polarych aprotycznych (DMF, DMSO). Dobra stabilność koloidalna stwierdzona została również w wodzie i buforach o pH 4, 7 i 9. Wyjątkowe pod tym względem okazały się nanokryształy ZnO otoczone N-dodecylo-N,N-(dimetyloamonio)butanianem (DDMAB), bowiem nie ulegały one

strąceniu nawet w rozpuszczalnikach niepolarnych, takich jak chloroform DCM, THF, eter dietylowy, czy toluen, a rozpuszczalnikiem strącającym, spośród wszystkich przetestowanych przez Doktoranta, okazał się jedynie heksan. Jednak tak długi ligand nie jest korzystny w przypadku wielu zastosowań praktycznych, bowiem może on blokować transport ładunku między sąsiadującymi ze sobą nanokryształami lub/i między kryształem a ewentualnym reagentem, na przykład w przypadku zastosowań fotokatalitycznych. Z tego względu ZnO NCs stabilizowane betainą (z krótkim, jednowęglowym łącznikiem między kationowym i anionowym końcem liganda) przetestowany został w roli warstwy przewodzącej dla elektronów (ETL), a blokującej przepływ dziur, w ogniwach perowskitowych. Ogniwa te osiągnęły wydajność PCE 16,7%. Badania przeprowadzone zostały w jednym z najlepszych laboratoriów zajmujących się rozwojem ogniw trzeciej generacji, kierowanym przez Prof. M. Grätzela w EPFL w Lozannie. Kolejna modyfikacja tych ogniw, polegająca na pasywacji powierzchni ZnO-ETL solami NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{F}^-$) pozwoliła uzyskać bardzo wysoki współczynnik konwersji 21,9 % i znaczną poprawę stabilności operacyjnej ogniwa. Wyniki tych badań zostały opublikowane w roku 2024 w *Energy Environ. Mater.*, a mgr inż. Z. Drużyński jest jednym z wiodących autorów tej pracy.

Pasywacja warstwy ZnO halogenkami amonu ma niwelować defekty na granicy faz ZnO-/perowskit, *ale czy wiadomo dlaczego najlepsze rezultaty otrzymano dla NH_4F ?* Ponadto, według mojej wiedzy i doświadczenia, do perowskitu dodawane są często bardzo małe ilości innych substancji takich jak kwasy organiczne, w celu zwiększenia rozmiaru ziaren i poprawy morfologii warstwy aktywnej, i dlatego nasuwa się pytanie *czy betaina może również pełnić analogiczną rolę przedostając się w śladowych ilościach do warstwy perowskitu?* Czy w ogniwach perowskitowych przetestowane były również inne wytworzone przez Doktoranta nanokryształy koloidalne?

W następnej części pracy (Rozdział III.1.3) Doktorant stabilizował nanokryształy ZnO glicyną i jej metylowymi pochodnymi, pozbawionymi obojnaczego charakteru. W tym przypadku i we wszystkich pozostałych, zastosował już tylko jedną metodę utleniania – poprzez ekspozycję na działanie tlenu z powietrza. Okazało się jednak, że w przypadku zastosowania tej grupy ligandów procedura prowadząca do otrzymania luminescencyjnych nanokryształów wymagała dalszej modyfikacji, polegającej na zmianie medium reakcyjnego z THF na toluen, a następnie dodatkowe strącenie za pomocą heksanu. Pokonanie tych problemów świadczy o dużej wiedzy Doktoranta w dziedzinie syntezy metaloorganicznej oraz Jego wielkiej biegłości eksperymentalnej. Zawiesiny wytworzonych w ten sposób nanocząstek w metanolu wykazywały stabilność podobną do ZnO-BET, lecz spadek rzędowości liganda prowadził do spadku stabilności zawiesiny. *Nasuwa się więc pytanie w jaki sposób można wyjaśnić zaobserwowaną tendencję?*

W dalszej części swojej pracy doktorskiej mgr inż. Zygmunt Drużyński opracował kolejne procedury syntezy ZnO NCs w obecności jonowych ligandów w postaci soli organicznych. Solami tymi były kolejno sole choliny, składające się z kationu cholinowego (posiadającego czwartorzędową grupę aminową) i różnego rodzaju anionu, następnie sole fosfoniowe, a na końcu imidazolowe ciecze jonowe. Podobnie jak poprzednio, Doktorant scharakteryzował uzyskane nanokryształy ZnO, określając ich rozmiar, średnicę solwodynamiczną, właściwości optyczne, strukturę krystaliczną ZnO, wydajność kwantowej luminescencji (PLQY) oraz stabilność koloidalną. Przeprowadził również analizę rozkładu termicznego wytworzonych

układów. Co ciekawe, mimo iż otrzymane nanokryształy miały w większości rdzenie o rozmiarach 4,7-8,6 nm (a więc podobne do tych, wytwarzanych we wcześniejszych syntezach), to przerwa energetyczna ZnO NCs, wyznaczona z widm absorpcyjnych UV-Vis, w przypadku zastosowania ligandów cholinowych była znacznie większa niż dla ZnO-BET NCs i wynosiła aż 4,16 eV. Z kolei dyspersje wytworzone w obecności cieczy jonowych zachowywały stabilność w mieszaninie poreakcyjnej, co oznacza, że ZnO NCs przygotowane w ten sposób można bezpośrednio wykorzystać przygotowując różnego rodzaju urządzenia optoelektroniczne.

Rozdział IV pracy stanowi podsumowanie wyników badań przeprowadzonych przez Doktoranta, natomiast w ostatnim Rozdziale V zostały przedstawione szczegóły dotyczące wszystkich stosowanych lub modyfikowanych przez Niego procedur eksperymentalnych, dane dotyczące widm FTIR i NMR zarówno samych ligandów, jaki i otoczonych przez nie nanokryształów ZnO oraz informacje na temat stosowanego sprzętu pomiarowego.

Podsumowując część doświadczalną, nie mam zastrzeżeń co do poprawności interpretacji wyników. Doktorant przeprowadził dziesiątki, o ile nie setki syntez oraz wykonał taką samą liczbę analiz, wykazując się wielką sprawnością w pracy laboratoryjnej oraz skrupulatnością w opracowywaniu wyników analiz. Jestem pod wrażeniem ilości materiału doświadczalnego przedstawionego przez mgr inż. Z. Drużyńskiego w Jego rozprawie doktorskiej. Wyniki tych badań stały się podstawą wystąpienia o patent krajowy oraz zaprezentowane zostały w formie publikacji w bardzo dobrych czasopismach naukowych. Szkoda, że Doktorant nie dołączył osobnego spisu wszystkich prac, których jest współautorem, a także tych, dotyczących rozprawy.

Elementami nowości w przedłożonej rozprawie doktorskiej niewątpliwie są:

1. Opracowanie procedur wytwarzania stabilnych zawiesin koloidalnych nanokrystalitów ZnO metodą OSSOM, z zastosowaniem ligandów o charakterze jonów obojnaczych z rodziny betain i sulfobetain, wybranych cieczy jonowych i soli organicznych.
2. Wykazanie, że wybrane ligandy zapewniają bardzo dobrą stabilizację w szerokiej gamie polarnych i niepolarnych rozpuszczalników organicznych, a także w wodzie. Wyjątkową stabilnością odznaczał się ZnO otoczony DDMA – ulegał on sedymentacji jedynie w heksanie.
3. Osiągnięcie jednej z najwyższych, raportowanej w literaturze, wydajności PCE (21,9 %) perowskitowego ogniwa słonecznego, dzięki zastosowaniu jako ETL koloidalnych nanocząstek ZnO stabilizowanych betainą oraz naniesieniu pasywującej warstwy NH_4F pomiędzy ETL a perowskitową warstwą aktywną.
4. Wykazanie, że ciecze jonowe mogą być zastosowane do uzyskania stabilnej dyspersji ZnO NCs, bezpośrednio w środowisku reakcji.

Edycja pracy jest staranna. Jednak z powodu wielkiej ilości zgromadzonego materiału doświadczalnego, w niektórych fragmentach rozprawa mgr inż. Z. Drużyńskiego nabiera charakteru raportu, w którym zebrane są starannie wszystkie wyniki i obserwacje, ale w moim odczuciu mogłoby być więcej dogłębnej analizy przyczynowo - skutkowej.

W trakcie czytania pracy nasunęło mi się kilka pytań. Niektóre z nich, bardziej ogólnej natury, sformułowałam w trakcie komentowania kolejnych części rozprawy. Poniżej przedstawione są pytania, dotyczące konkretnych wyników przedstawionych na rysunkach lub wykresach.

1. Dlaczego na widmie FTIR ZnO-CAR wytworzonego pierwszą metodą (utlenianie O_2 z powietrza) nie widać szerokiego pasma w zakresie $500-450\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznego dla drgań rozciągających Zn-O, a zamiast tego pojawia się ostry pik przy około 500 cm^{-1} , nie występujący w widmie liganda? Podobną sytuację (brak pasma pochodzącego od Zn-O) zaobserwować można w widmach NCs stabilizowanych bromkiem i wodorotlenkiem choliny. Co ciekawe w tym drugim przypadku obserwuje się szerokie pasmo przy ok 600 cm^{-1} w widmie samego liganda, którego z kolei brak w widmie ZnO- Ch^+OH^- . W jaki sposób można wyjaśnić te przypadki?
2. Zastanawiająca jest zmiana znaku potencjału zeta dla zawiesiny w wodzie od 37 mV (po 48 h) do -37 mV (po 96 h). Czy to zachowanie było powtarzalne? Autor tłumaczy je adsorpcją anionów hydroksylowych obecnych w demineralizowanej wodzie, ale przecież ich nie przybywa w funkcji czasu, a ponadto ich stężenie w roztworze o pH 7 jest bardzo małe. Jeśli ta próbka była poddawana działaniu powietrza, w którym również zawarty jest CO_2 , to może warto rozważyć powstawanie jonów HCO_3^- , które mogą adsorbować się na powierzchni. Zastanawiający jest również fakt, że wartość potencjału zeta w wodzie po 240 h jest bardziej ujemna niż w obecności buforów.
3. Skoro wymiary wszystkich ZnO NCs stabilizowanych betainami mieściły się w grupie nanokrystalitów spełniających warunki kwantowego efektu rozmiarowego, to dlaczego wyznaczona energia pasma zabronionego w większości przypadków była zbliżona do tej dla materiału objętościowego (ok. 3,34 eV)? Co ciekawe, E_g ZnO NCs była natomiast znacznie większa (4,16 eV) w przypadku zastosowania ligandów cholinowych. W jaki sposób można wyjaśnić te różnice?
4. Na Rys. 18 przedstawione zostały widma absorpcyjne i emisyjne koloidów ZnO NCs otoczonych różnymi ligandami. W widmach absorpcyjnych produktów syntez przeprowadzonych w obecności powietrza jest widoczny wyraźny "ogon absorpcyjny", którego nie obserwowano dla produktów syntez z dodatkiem wody. Z czego mogą wynikać te różnice? Ponadto uwaga natury edytorskiej - linie czarna i granatowa są trudne do rozróżnienia, zwłaszcza w przypadku linii przerywanej.
5. Czy zawiesiny koloidalne otoczone wybranymi przed Doktoranta ligandami wykazały dużo większą stabilność niż te które były wytwarzane wcześniej również metodą OSSOM, ale ze użyciem innych ligandów?
6. W jaki sposób wyznaczana była bezwzględna wydajność kwantowa PLQY?

Do obowiązku recenzenta należy również zasygnalizowanie dostrzeżonych drobnych błędów edytorskich (wynikających najczęściej z przeoczenia), które nie będą wymagały wyjaśnienia w trakcie obrony pracy.

1. Na stronie 34 zamiast wyrażenia adsorpcja użyto słowa absorpcja.
2. Na stronie 39 DMSO został wymieniony dwukrotnie (wśród rozpuszczalników polarnych).

3. Sformułowanie „zawieszanie nanomateriału w rozpuszczalniku” można by zastąpić frazą: „sprządzenie zawiesiny nanomateriału w rozpuszczalniku”.
4. Na str. 43. Autor pisze: „NDSB-201 oraz SB-8 są przedstawicielami długołańcuchowych zwitterjonów” Autorowi chodziło zapewne o DDMAB a nie o NDSB-201, który zakończony jest pierścieniem aromatycznym.
5. Strona 69 – Zamiast „ładunek negatywny” lepiej jest używać określenia „ładunek ujemny”, bowiem słowo negatywny kojarzy się raczej z oceną, niż ze znakiem ładunku.
6. Na stronie 68 Autor użył sformułowania „wzrost potencjału zeta od -33,4 mV do -4,4 mV”. Bardziej jednoznaczne byłoby „zmniejszenie się ujemnej wartości potencjału zeta”.

Podsumowanie

Rozprawa doktorska mgr inż. Zygmunta Drużyńskiego zawiera bardzo obszerny materiał doświadczalny, a badania zostały przeprowadzone bardzo rzetelnie. Doktorant opracował kilkanaście procedur metaloorganicznej syntezy nanokryształów ZnO z zastosowaniem kilku grup ligandów oraz przeprowadził wszechstronną charakterystykę otrzymanych koloidów. Opracowane procedury zostały opatentowane, a część wyników została opublikowana w bardzo dobrych czasopismach naukowych. Nanokryształy ZnO stabilizowane betainą zostały z powodzeniem zastosowane w ogniwach perowskitowych do wytworzenia warstw ETL, a przygotowane ogniwa wykazały bardzo wysoką wydajność przetwarzania energii.

Uwagi, jakie przedstawiłam w niniejszej recenzji mają w charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją wysoką ocenę merytoryczną pracy. Nie mam wątpliwości, że praca doktorska Pana mgr inż. Zygmunta Drużyńskiego spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim, wynikające z Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (*Dz. Ustaw z 2023 r. poz. 742 z późniejszymi zmianami*) i dlatego wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Zygmunta Drużyńskiego do dalszych etapów procedury doktorskiej.