

Warszawa, 8.09.2022 r.

dr hab. Michał A. Borysiewicz
Sieć Badawcza Łukasiewicz
- Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Marii Jędrzejewskiej
p.t. „Opracowanie efektywnych metod wytwarzania i domieszkowania nanokrystalicznego
tlenku cynku z zastosowaniem ścieżki metaloorganicznej”

Recenzowana praca poświęcona jest doświadczalnym badaniom możliwości wytwarzania nanocząstek tlenku cynku (ZnO) technikami chemicznymi, w szczególności z zastosowaniem ścieżki metaloorganicznej. Tematyka nanocząstek, a w szczególności nanocząstek ZnO należy do bardzo intensywnie badanych w ostatnich latach. Dzięki relatywnej prostocie wytwarzania nanostruktur ZnO liczne raporty dotyczące nowych metod wytwarzania tychże, zdominowały przestrzeń publikacji naukowych dotyczącą nanostruktur ZnO. Zdecydowana większość z nich jednakże cechuje się ograniczonym stopniem kontroli własności otrzymywanych materiałów jak również brakiem powtarzalności. W przypadku syntez solwotermalnych nanocząstek, istotnym problemem jest brak kontroli nieintencjonalnych domieszek w nanocząstkach, wielkości nanocząstek i potencjału do agregacji bądź dyspersji w czasie oraz stabilności długoczasowej czy wreszcie pokrycia bądź funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek. Jakkolwiek nanostruktury ZnO wykazują obiecujące właściwości w zakresie aktywności fotokatalitycznej, transportu elektronów, czułości w sensorach biologicznych czy chemicznych i innych, wyżej wymienione ograniczenia jak również niedojrzałość technologiczna procesów ich wytwarzania blokują rozwój komercyjnych zastosowań tych materiałów. Niniejsza praca wychodzi naprzeciw tym wyzwaniom prezentując ambitne badania i rozwiązania mogące pomóc w przezwyciężeniu typowych ograniczeń metod wytwarzania nanocząstek ZnO z myślą o zastosowaniach w przyrządach komercyjnych.

Główny cel jaki postawiła sobie Autorka rozprawy to:

- rozwinięcie badań dotyczących otrzymywania układów nanokrystalicznego tlenku cynku stabilizowanych labilną, łatwo usuwalną otoczką organiczną z wykorzystaniem niskocząsteczkowych ligandów sulfotlenkowych.

Cel ten został uzupełniony o dodatkowe etapy:

- zbadanie wpływu obecności jonów litu na właściwości fizykochemiczne nanocząstek ZnO z uwzględnieniem czynników procesowych potencjalnie wpływających na efektywność domieszkowania;
- syntezę domieszkowanych nanocząstek ZnO z heterometalicznych nowo zaproponowanych związków cynkowo-litowych.

Unikalną tematyką dodatkową poruszaną w rozprawie jest zbadanie możliwości zaadaptowania otrzymanych sposobów syntezy dla potrzeb techniki syntezy mechanochemicznej w celu otrzymania ‘zielonego’, alternatywnego sposobu syntezy, niewymagającego stosowania rozpuszczalników.

Jako odniesienie do zastosowań, Autorka zademonstrowała i przedyskutowała działanie wybranych otrzymanych nanocząstek ZnO jako fotokatalizatora rozkładu zanieczyszczeń w wodzie.

Praca realizowana była w Zakładzie Katalizy i Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej we współpracy z Instytutem Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Wydziałem Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytutem Technologii Elektronowej oraz Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego. Grupa macierzysta Autorki posiada wszelkie kompetencje naukowe i techniczne wraz z najwyższej klasy zapleczem laboratoryjnym niezbędnym do przeprowadzenia zaplanowanych badań.

Rozprawa obejmuje 215 stron i podzielona jest na pięć głównych rozdziałów. Rozdział I obejmuje wprowadzenie i określenie celu pracy, rozdział II obejmuje przegląd literatury, rozdział III - wyniki badań własnych Autorki, rozdział IV zawieraj podsumowanie, a w rozdziale V ujęto szczegółowy opis przebiegu eksperymentów. Jest to układ z którym osobiście spotykałem się raczej w publikacjach naukowych, niż w recenzowanych przeze mnie dotychczas rozprawach doktorskich, i o ile umożliwia skupienie się na wynikach

bardziej niż na opisach eksperymentów, bywały momenty w których czytając rozprawę musiałem przeskakiwać do rozdziału V, żeby sprawdzić szczegóły eksperymentalne, co nieznacznie utrudniało odbiór. Jest to jednak uwaga która nie wpływa na merytoryczną zawartość rozprawy. Drugą rzeczą, która zwróciła moją uwagę w kwestii układu pracy jest bardzo rozbudowana część badań literaturowych, w której Autorka wyjaśnia bardzo szczegółowo podstawowe kwestie związane z nanocząstkami, omawia chemię koordynacyjną powierzchni nanocząsteczek, wprowadza rozróżnienie między ligandami typu L oraz X, istotne dla późniejszej dyskusji wyników, omawia zagadnienia związane z nanocząstkami ZnO, opisuje kwestie związane z domieszkowaniem nanocząstek i kompleksami litu, a wreszcie omawia aktywność fotokataliczną nanocząstek ZnO. Należy podkreślić, że Autorka nie ogranicza się do wymienienia podejść, czy zjawisk, ale umiejętnie opisuje problemy pojawiające się podczas syntez bądź aplikacji. W szczególności identyfikuje nieintencjonalne wbudowywanie się jonów litu do nanocząstek ZnO podczas syntez wymagających stosowania wodorotlenków litu (metoda zol-żel) i opisuje problemy z tym związane co stanowi bardzo dobre podłoże do dalszej dyskusji wyników własnych i dobrze umieszcza cele badawcze na tle wiedzy literaturowej. Można się jednakże zastanowić czy niektóre części w rozdziale II nie są omówione zbyt szczegółowo - w szczególności część związana z kompleksami litu, które chociaż istotne dla części pracy eksperymentalnej, nie są jej przewodnim tematem. W tym rozdziale zabrakło mi za to krótkiego omówienia nanostruktur ZnO i sposobu, w jaki nanocząstki ZnO mogą je zastąpić i w jakich zastosowaniach - taka krótka dyskusja umocowałaby lepiej prezentowane wyniki w przestrzeni badań nad ZnO.

Zasadniczą część pracy stanowi rozdział III opisujący wyniki badań własnych Autorki. Rozpoczyna się od opisu wyników badań nad wytworzeniem nanocząstek ZnO stabilizowanych krótkocząsteczkowymi ligandami sulfotlenkowymi w oparciu o powolną reakcję dietylocynku (DEZ) z powietrzem atmosferycznym w obecności silnie koordynującego rozpuszczalnika będącego jednocześnie neutralnym ligandem - dimetylosulfotlenku (DMSO). Autorka wspomina że podejście to zostało opracowane przez dr Małgorzatę Wolską-Pietkiewicz, a w niniejszej pracy jest ono rozwijane a materiały są badane bardziej szczegółowo. Rozumiem że sama reakcja została wcześniej zaproponowana i wstępnie opisana łącznie z jej produktami, a następnie nastąpiły modyfikacje (np. dotyczące filtracji, strącania, ponownego zawieszania itd.) o których pisze Autorka, natomiast można to było bardziej zdecydowanie rozdzielić w treści. W wyniku przeprowadzonej reakcji Autorka wykazuje udaną syntezę nanocząstek ZnO o średnicy rdzenia ok. 5 nm i wyraźnej

luminescencji w paśmie 560 nm. Udane pokrycie powierzchni cząsteczkami ligandu uwidocznione jest m.in. przez fakt, że nanocząstki nie agregują w okresie 9 miesięcy, wykazując wysoką stabilność wytworzonego rozwiązania. Co szczególnie istotne, otoczkę ligandową można w większości łatwo usunąć z nanocząsteczek stosując aceton oraz podwyższoną temperaturę - tak przygotowane nanocząstki - dzięki zmierzonym wysokim czasom zaniku luminescencji - są bardzo dobrym kandydatem do zastosowań w przyrządach wymagających wydajnego transferu ładunku pomiędzy nanocząsteczkami, np. w ogniwach słonecznych 3. generacji, a jednocześnie mogą zostać ponownie zawieszane w DMSO dla dalszego przechowywania. W świetle innych metod wykorzystujących silnie związane ligandy opracowane rozwiązanie jest innowacyjne i pokonuje istotne bariery ograniczające komercyjne wykorzystanie nanocząstek ZnO, dzięki czemu zostało zgłoszone do ochrony patentem międzynarodowym.

Kolejnym etapem badań była zamiana DMSO na dibutylosulfotlenek (DBSO) a także sulfotlenki z grupami zawierającymi pierścienie aromatyczne. O ile zastosowanie DBSO nie stanowiło większego problemu ze względu na jego komercyjną dostępność i postać cieczy, o tyle pozostałe sulfotlenki ze względu na swoje występowanie w ciele stałym wymagały zmiany podejścia. W tym celu konieczne było przeprowadzenie najpierw reakcji DEZ z wybranym ligandem rozpuszczonym w tetrahydrofuranie (THF) dla wytworzenia prekursora cynkoorganicznego, a następnie kontrolowaną, powolną ekspozycję tegoż na powietrze atmosferyczne. Na tej drodze otrzymano szereg nanocząstek ZnO z otoczkami wykonanymi z wybranych ligandów sulfotlenkowych oraz przeprowadzono ich charakteryzację wykazując, że podejście to jest odpowiednie dla osiągnięcia dobrze zdefiniowanych, małych nanocząstek nieulegających agregacji. Autorka wykazała dodatkowo, że zastosowanie długołańcuchowych ligandów sulfotlenkowych (dioktylosulfotlenku oraz didodecylosulfotlenku) powoduje agregację nanocząstek posiadających je na powierzchni, co potwierdza słuszność początkowych założeń.

Następnym zagadnieniem podjętym przez Autorkę jest realizacja kontrolowanego domieszkowania nanocząstek ZnO za pomocą jonów litu. Opisane prace zrealizowano w oparciu o kilka podejść. Rozpoczęto od otrzymania nanocząstek ZnO stabilizowanych ligandami typu L oraz X w obecności organicznych i nieorganicznych źródeł litu, wykazano że obecność różnych stężeń litu w roztworze początkowym wpływa na wielkość otrzymywanych nanocząstek oraz na ich widma emisyjne dla ligandów typu L (DMSO). Przy zastosowaniu silnie związanych ligandów typu X, nie zaobserwowano tych efektów - jest to bardzo elegancki eksperyment potwierdzający raportowany literaturowo wpływ jonów litu na

proces wzrostu nanocząstek - nie tylko na ich domieszkowanie - tutaj z dostępem litu moderowanym rodzajem ligandów.

Kolejnym etapem było skonstruowanie kompleksów litowo-cynkowych dla wykorzystania ich do syntezy nanokrystalicznego ZnO. Autorka zaproponowała bardzo ciekawy pomysł na syntezę domieszkowanych nanocząstek ZnO z zastosowaniem substancji zastępujących standardowy prekursor DEZ jako źródło cynku, jednocześnie dodając do niego lit tak, aby posiadać jedno źródło cynku i litu w reakcji. Ta część rozdziału III zajmuje istotną jego część i dotyczy przede wszystkim omówienia projektowania i syntezy ww. ligandów. Udana synteza i charakteryzacja ligandów poprzedziła wytworzenie nanocząstek ZnO domieszkowanych litem z ich wykorzystaniem. Jest to bardzo ciekawe podejście, które może stać się unikalną ścieżką wytwarzania nanocząstek ZnO innymi jonami, a także prawdopodobnie innych nanocząstek tlenkowych domieszkowaniem odpowiednimi jonami.

Istotny brak jaki jednakże widzę w podrozdziałach dotyczących syntezy nanocząstek ZnO domieszkowanych w kontrolowany sposób jonami litu leży w braku próby określenia własności samej domieszki litu w ZnO. W zasadzie informacje dotyczące jonów litu sprowadzają się do określenia czy jony litu są wewnątrz nanocząstki czy na jej powierzchni, oraz w jaki sposób ich obecność wpływa na własności fizykochemiczne nanocząstek, co jest dobrym pierwszym krokiem, jednak pozostawia niedosyt w przypadku dyskusji procesu domieszkowania. Przede wszystkim brakuje jakiegokolwiek ilościowego określenia zawartości jonów litu wewnątrz nanocząstek, a nie w mieszaninie początkowej. Oczywiście liczba atomów z nanocząstki jest ograniczona, jednakże zakładając że w tym przypadku domieszkowanie będzie raczej na poziomie procentów bądź promili, można próbować określić liczbę atomów domieszki albo ich procentowy udział technikami takimi jak ICP-MS czy obrazowaniem transmisyjną mikroskopią elektronową (TEM) z kontrastem chemicznym - co pryncypialnie jest możliwe do realizacji na wykorzystywanym w badaniach mikroskopie. Ponadto można było podjąć próbę lepszej identyfikacji położenia Li w strukturze krystalicznej ZnO. Jak Autorka sama definiuje we wstępie, Li w pozycji podstawieniowej w podsieci cynku w ZnO jest uważany za płytki akceptor. W pozycji międzywęzłowej jest z kolei uważany za płytki donator. Można w celu identyfikacji otoczenia sieciowego jonów litu zastosować techniki absorpcji rentgenowskiej (XAS), ale nawet z prostych pomiarów luminescencji można by wyznaczyć pewne dane - analiza widma blisko krawędzi pasma (NBE) zmierzona w temperaturze ciekłego helu umożliwia zazwyczaj rozróżnienie obecności linii pochodzących od donatorów, bądź akceptorów. Uważam, że nawet bez wykonywania

dodatkowych eksperymentów można było spróbować, na podstawie przesunięć obserwowanej energii przerwy energetycznej nanocząstek ZnO, dostarczyć argumentu poszlakowego dotyczącego położenia jonów litu. Oczywiście jest to złożona analiza, i wymagałaby uwzględnienia również wpływu wielkości nanocząstek na obserwowaną przerwę niedomieszkowanego materiału, jednakże jestem przekonany, że nie była by ona poza zasięgiem Autorki. Jako uzupełnienie, można było przeprowadzić dyfrakcję elektronów w ramach obrazowania TEM, bądź odwrotną transformatę Fouriera uzyskanych obrazów nanocząstek TEM dla otrzymania informacji na temat stałych sieci nanocząstek, które powinny ulec różnym zmianom, zależnie od tego, gdzie w sieci ZnO znajdzie się jon litu. Sama Autorka omawia tego typu zmiany we wstępie literaturowym (rys. 26, s.56) jednakże nie korzysta z możliwości określenia tego w swoich materiałach.

Na końcu badań syntetycznych przeprowadzono badania możliwości zastosowania przygotowanych prekursorów w syntezie mechanochemicznej. Autorka wykazała że podejście mechanochemiczne może w udany sposób doprowadzić do osiągnięcia analogicznych efektów, jak podejście wykorzystujące środowisko rozpuszczalnika, co jest obiecujące ze względu na coraz większą świadomość konieczności ograniczenia stosowania rozpuszczalników dla bezpiecznego środowiska.

Na zakończenie rozdziału III przedstawiono wyniki badań zastosowania nanocząstek ZnO syntezowanych wybranymi metodami w fotokatalitycznej degradacji modelowych zanieczyszczeń wody: błękitu metylenowego (MB) oraz rodaminy B (RB). Wykazano wysoką aktywność dla nanocząstek ZnO wytworzonych przez Autorkę z zastosowaniem nowych metod. Co ciekawe, nanocząstki które były stabilizowane ligandami typu X praktycznie nie wykazywały jej w ogóle. Jest to istotna obserwacja umożliwiająca racjonalne planowanie do podejścia syntetycznego dla wytwarzania nanocząstek dla konkretnych zastosowań jak również wykazuje na wysokie możliwości aplikacyjne nanocząstek otrzymywanych zgodnie ze sposobami opracowanymi w pracy.

Podsumowując, Autorka zrealizowała bardzo szeroko zakrojone badania kontrolowanej syntezy nanocząstek ZnO oraz ich kontrolowanego domieszkowania jonami litu. Zaproponowała unikalne rozwiązania dla otrzymania stabilnych nanocząstek ZnO z łatwo usuwalną otoczką oraz opisała proces który może być podstawą nie tylko dla domieszkowania jonami Li, ale dla wytwarzania nanocząstek domieszkowanych również innymi jonami i wykazała dużą dojrzałość w planowaniu eksperymentów, ich realizacji, analizie oraz selekcji

próbek dla dalszych eksperymentów. Zakres eksperymentalny przedmiotowej rozprawy doktorskiej jest zdecydowanie ponadstandardowy.

Postawione na początku rozprawy cele zostały zrealizowane. W mojej ocenie największymi osiągnięciami mgr inż. Jędrzejewskiej są: rozwinięcie metody syntezy nanocząstek ZnO w obecności ligandów sulfotlenkowych oraz identyfikacja sposobu usuwania tych ligandów a także zaproponowanie metody wytwarzania domieszkowanych litem nanocząstek ZnO z wykorzystaniem kompleksów Zn-Li stabilizowanych ligandami karboksylanowymi jak również synteza tychże kompleksów.

Na podstawie treści rozprawy mogę stwierdzić, że mgr inż. Jędrzejewska opanowała biegle procesy syntez zarówno nanocząstek jak i ich prekursorów z zastosowaniem warunków beztlenowych i bezwodnych z wykorzystaniem materiałów metaloorganicznych, oraz że rozumie procesy wzrostu nanocząstek, własności ich powierzchni, procesy tworzenia kompleksów oraz wpływ warunków syntetycznych na własności otrzymanych materiałów a także umie charakteryzować wytworzony materiał.

Praca jest napisana poprawnym językiem polskim w sposób czytelny i zrozumiały, bez używania kolokwializmów czy żargonu, co jest godne docenienia. Pojawiające się rzadko literówki są zrozumiałe przy tak dużej objętości i nie utrudniają odbioru pracy. Na szczególne uznanie zasługuje wzorowa oprawa graficzna przygotowana przez Autorkę. Każdy rysunek został indywidualnie opracowany, na schematach linia jest wyraźna, kolorystyka spójna, rysunki są czytelne, zdjęcia są przycięte do odpowiednich rozmiarów a ich kontrast jest dobrze dobrany. Wszystko to wspomaga przekazywanie informacji i znakomicie uzupełnia tekst.

Mgr inż. Jędrzejewska jest współautorką jednej publikacji związanej z pracą doktorską w czasopiśmie Solar Energy, oraz współautorką dwóch innych publikacji w czasopismach z tzw. „listy filadelfijskiej”, co jest wynikiem przyzwoitym, brakuje w mojej ocenie jednak publikacji gdzie mgr inż. Jędrzejewska byłaby pierwszą autorką. Oprócz tego, mgr inż. Jędrzejewska jest współautorką dwóch zgłoszeń patentowych, w tym jednego międzynarodowego i jednego polskiego. Na to drugie został przyznany patent, który co rzadkie w polskich realiach, został skomercjalizowany. Aktywność patentową Autorki należy zatem uznać za wyróżniającą.

Mimo wspomnianych drobnych uchybień, stwierdzam że ze względu na zawartość merytoryczną rozprawa doktorska mgr inż. Marii Jędrzejewskiej spełnia z naddatkiem ustawowe warunki stawiane pracom na stopień doktora i składam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Marii Jędrzejewskiej do publicznej obrony pracy doktorskiej.



dr hab. Michał A. Borysiewicz