



Wrocław, 25.09.2022.

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

Rozprawa doktorska mgr inż. Marii Jędrzejewskiej zatytułowana „Opracowanie efektywnych metod wytwarzania i domieszkowania nanokrystalicznego tlenku cynku z zastosowaniem ścieżki Metaloorganicznej” powstała na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Jej promotorem jest prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński, a promotorem pomocniczym dr inż. Małgorzata Wolska-Pietkiewicz. Projekt badawczy, którego efektem jest m. in. prezentowany doktorat, był współfinansowany przez grant Unii Europejskiej (POIR.04.04.00-00-20C6/16-00), grant NCN Preludium 19 (2020/37/N/ST5/01969) oraz w ramach POB Technologie Materiałowe-2 PW w ramach Programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB).

Rozprawę rozpoczyna lista użytych skrótów oraz dwustronicowe Streszczenie w języku polskim i angielskim (*Abstract*), po których Autorka umieściła Spis treści. Lista skrótów jest ważnym składnikiem rozprawy, bardzo ułatwia czytanie. Nie znalazłem jednak na niej wyjaśnienia np. skrótów SG, DDA, OSSOM. Być może stoi za tym jakaś logika, swego rodzaju algorytm wyboru skrótów do wspomnianej listy, ale z pewnością lepiej byłoby, gdyby wszystkie użyte w rozprawie się na niej znalazły.

Doktorat ma klasyczną, logiczną strukturę. Po krótkim Wprowadzeniu i prezentacji celu pracy Autorka przedstawia Przegląd Literatury. Następnie czytelnik znajduje prezentację wyników badań własnych Pani Marii Jędrzejewskiej oraz ich dyskusję. W kolejnym rozdziale Autorka podsumowuje swoje wyniki, a na końcu rozprawy, na ponad 25 stronach, przedstawia Część Eksperymentalną. Większość rozdziałów podzielona jest racjonalnie na podrozdziały. Do struktury rozprawy nie mam zastrzeżeń. Jest przejrzysta i pozwala prezentować i dyskutować wyniki badań tak, by czytelnik mógł bez problemów śledzić tok myśli. Piszę o tym, gdyż wydrukowana w formie książki rozprawa jest obszerna, z liczącą 333 pozycje literaturą zajmuje 215 stron, więc odpowiednia, przemyślana struktura ma szczególne znaczenie.

Można powiedzieć, że rozprawa w całości poświęcona jest jednemu związkowi chemicznemu, tlenkowi cynku – ZnO wytwarzanemu w formie nanokrystalicznej. Nano-ZnO uchodzi za jeden z najważniejszych półprzewodników, budząc uzasadnione nadzieje na

wykorzystanie na przykład w fotowoltaice lub fotokatalizie – bardzo ważnych obszarach przyszłych technologii. Jego właściwości można modyfikować i nimi zarządzać poprzez odpowiednie domieszkowanie. Autorka wykorzystywała w tym celu jony Li^+ . Nie jest to w pełni nowością. Efekt wprowadzenia tego jonu do sieci krystalicznej nano-ZnO został w literaturze opisany wcześniej. Jednocześnie wcześniej stosowane metody syntezy takich materiałów okazały się mieć istotne wady, dając produkty o trudno kontrolowanym stężeniu Li^+ i jednorodności jego dystrybucji w materiałach, a tym samym niejednorodnych właściwościach. Co więcej, wcześniej opracowane metody syntezy dają w efekcie materiały zanieczyszczone składnikami trudnymi do usunięcia, a obniżającymi jakość nano-ZnO. Stąd podjęcie się przez Autorkę opracowania oryginalnej metody syntezy, która wolna byłaby od słabości wcześniej wykorzystywanych technik wytwarzania nano-ZnO, i która dawałaby jednorodny, dobrze kontrolowany co do składu i właściwości produkt, było bardzo dobrze merytorycznie uzasadnione. Z drugiej strony, zadanie to było naukowo bardzo trudne. Autorka – powiem z wyprzedzeniem – świetnie sobie z tym tematem poradziła.

Podstawowym celem pracy było opracowanie oryginalnej metody syntezy nano-ZnO, którego cząstki stabilizowane byłyby labilną i łatwo usuwalną otoczką organiczną. Oryginalną ideą było, aby do realizacji tego celu użyć niskocząsteczkowych ligandów sulfotlenkowych, które we wcześniejszych badaniach w tym obszarze praktycznie nie były wykorzystywane. W dalszych etapach Autorka zakładała zbadanie wpływu obecności litu na właściwości nano-ZnO, gdy domieszka jest jednorodnie rozproszona w sieci nano-ZnO, a jej koncentracja jest dobrze kontrolowana. Kolejnym zadaniem, które Pani Maria Jędrzejewska sobie postawiła było opracowanie metody wytwarzania heterometalicznych związków cynkowo-litowych.

Rozprawa, co zauważam i podkreślam z przyjemnością, napisana jest dobrym językiem. Jest w nim i prostota, i konkretność, i jasność przekazu. Dzięki temu tekst dobrze i z przyjemnością się czyta. Nie znaczy to, że czytelnik nie znajduje nadmiernych uproszczeń i skrótów, które „zgrzytają” przy czytaniu – podam później kilka przykładów. Nie jest to jednak nagminne, czy choćby częste.

W pierwszej części Autorka umiejętnie dobiera przykłady historyczne i literaturowe do ilustracji historii rozwoju nanotechnologii. Zaczyna przy tym swoje wywody od przywołania obrazu Paulo Gauguina z 1897 roku „Skąd przyszliśmy? Kim jesteśmy? Dokąd idziemy” twierdząc, że jest to świetna ilustracja/wprowadzenie do nanotechnologii. Choć część ta jest – słusznie zresztą – krótka, to czytelnik znajdzie tam odwołania do najważniejszych zdarzeń i prac, które odcisnęły rzeczywiste piętno na tym obszarze badań. Nie zapomina Autorka ani o geniuszu fizyki, Richardzie Feynmannie i jego wykładzie z 1959 roku *There is plenty of room at the bottom*, ale przywołuje także genialne obserwacje Michaela Faradaya zmiany barwy cząstek złota i zadziwiająco prawidłową interpretację tego zjawiska, co uczynił jeszcze w XIX wieku.

Choć całość rozprawy doktorskiej opiera się na syntezie wysokiej jakości nano-ZnO, to trzeba podkreślić, że dla zrozumienia efektów syntez i wyciągnięcia odpowiednio głębokich, wielokierunkowych wniosków, Autorka przeprowadziła kompleksowe i kompletne badania

fizykochemiczne wytworzonych produktów. Wykorzystała szereg technik badawczych, takich jak absorpcyjna i emisyjna spektroskopia UV-Vis, HR-TEM, PXRD, FTIR, DLS oraz ^6Li i ^7Li NMR. Metody badawcze zostały dobrane bardzo logicznie, w pełni prawidłowo. Nie ma tutaj żadnego nadmiaru (na zasadzie: mam aparat to zmierzę, zawsze coś więcej będzie), a dokładnie to co jest potrzebne. Podkreślam tę dobrą selekcję metod fizykochemicznych, bo wiele manuskryptów otrzymywanych do recenzji, a nawet opublikowanych prac grzeszy tym, że metody badawcze są nie tyle „dobre” co po prostu „użyte”. Pani Maria Jędrzejewska daje przykład swoim doktoratem, że w pełni panuje nad tymi problemami.

Cele projektu, pisałem o nich powyżej, definiowały doktorat jako bardzo duże przedsięwzięcie naukowe. Istotne znaczenie ma fakt, że cele te były bardzo spójne merytorycznie. Można było mieć wątpliwości, czy da się je zrealizować na tyle solidnie i kompletnie, by można uznać temat za faktycznie zrealizowany, a nie tylko rozpoczęty. Na szczęście lektura rozprawy doktorskiej Pani Marii Jędrzejewskiej pokazuje, że całość zaplanowanych prac i ich wyniki dowodzą, że zaplanowane badania zostały zrealizowane w pełni i z zachowaniem najwyższej jakości.

Trzeba od razu stwierdzić, że Autorka bardzo udanie zrealizowała podstawowe zadanie, którego się podjęła. Faktycznie opracowała metodę syntezy nano-ZnO, która skutecznie wykorzystuje do dyspersji i stabilizacji produktu krótkołańcuchowe ligandy sulfotlenkowe. Nie tylko pozwalają one stabilizować roztwory koloidalne, ale są też łatwe do usunięcia z powierzchni nanocząstek ZnO odślaniając ją skutecznie na interakcję na przykład w procesie katalizy. To duży postęp w stosunku do wcześniej opracowanych i używanych metod syntezy. Autorka poświęca tej sprawie osobny rozdział „III.3. Badanie właściwości fotokatalitycznych wybranych ZnO NCs”. Wnioski wyciągane z prezentowanych w tym rozdziale wyników zyskałyby jeszcze na naukowej wadze, gdyby Autorka ilościowo przeanalizowała wzrost intensywności PL nano-ZnO od spadku intensywności absorpcji roztworu. Zamiast tego Pani Jędrzejewska efekt zmian absorpcji ujęła w swej analizie jedynie jakościowo. Niemniej wyniki są jednoznacznie pozytywne – nano-ZnO otrzymany jedną z metod opracowanych przez Autorkę wykazuje znacznie efektywniejsze działanie w procesie katalitycznego rozkładu wybranych zanieczyszczeń organicznych, niż jego analog wytworzony metodą zol-żel. Seria eksperymentów prezentowanych w tym rozdziale pokazała przy tym, jak ważne są specyficzne parametry procesu syntezy dla zachowania skuteczności działania fotokatalitycznego nano-ZnO. Zaprezentowany w rozprawie doktorskiej dorobek Autorki ma bardzo duże znaczenia dla kontynuowania prac badawczych w tym obszarze nauki. Można go z pewnością traktować jako znaczący wkład do nauki światowej, już dziś mający wpływ na jej rozwój.

Z całości prezentowanego materiału naukowego za najważniejsze osiągnięcia, będące niewątpliwie bardzo istotnym wkładem do nauki światowej, uznaję:

1. Opracowanie metody wytwarzania stabilnych i redyspergowalnych nanocząstek ZnO. Były one stabilizowane otoczką krótkołańcuchowych ligandów sulfotlenkowych. Jednoetapowa synteza daje materiał o kontrolowanych, powtarzalnych właściwościach fizykochemicznych, co jest jej wielkim atutem. Metodę polegającą na

ekspozycji dietylocynku w DMSO na powietrze, można określić, jako stosunkowo prostą, co nadaje jej uniwersalności. Metoda syntezy została opatentowana na poziomie międzynarodowym.

2. Opracowanie metody wytwarzania domieszkowanych Li nanocząstek ZnO. Badania nad tymi materiałami pokazały istotne zróżnicowanie parametrów i właściwości fizykochemicznych w zależności od szczegółów zastosowanej procedury syntezy. Doskonaleniu metody poświęcono wiele czasu i wysiłku doprowadzając do dobrego zrozumienia mechanizmów regulujących właściwości produktów. To obszar badań bardzo rozwojowy, a uzyskane wyniki mają ogromne znaczenie dla światowych badań na materiałami katalitycznymi.
3. Zastosowanie prekursorów heterometalicznych w mechanochemicznym, bezrozpuszczalnikowym procesie syntezy domieszkowanego nano-ZnO. To w ogóle zupełna nowość w podejściu do tego typu syntez na skalę światową.
4. Dogłębne scharakteryzowanie otrzymanych materiałów bardzo różnorodnymi, kompatybilnymi metodami fizykochemicznymi.

Wspomniałem już, że w mojej ocenie praca jest napisana poprawnym językiem, jasnym i generalnie precyzyjnym. Szata graficzna jest także na wysokim poziomie, dzięki czemu doktorat jest schludny, a to wzmacnia chęć poznania jego treści. Nie znaczy to, że nie widzę żadnych usterek, czy słabości w rozprawie doktorskiej Pani Marii Jędrzejewskiej. Poniżej wspomnę kilka, które mają charakter techniczno-edytorski:

S. 22: W zdaniu „...tego typu materiałem jest m. in. krystaliczny tlenek cynku, który obecnie stanowi **więc** zarówno ciekawy, jak i pełen wyzwań przedmiot badań” słowo „więc” jest nie tylko zbędne, ale w moim odczuciu nieprawidłowo użyte.

S. 87: Podpis pod rysunkiem inaczej definiuje linię ciągłą i przerywaną niż opis wewnątrz tego rysunku.

Uwaga generalna: wielka szkoda, że rysunki zawierające kilka linii widmowych nie zawsze są kolorowe – utrudnia to znacząco ich szybkie zrozumienie. Np. Rys. 39, 41. W rozdziale III.3. kolory są używane, ale niejako „oszczędnie” – w jednej tonacji. Powód takiego podejścia trudno zrozumieć, choć te rysunki są w zasadzie czytelne.

S. 176: rys. 97. „...naświetlaniu o długości fali 365 nm”. Powinno być: „...naświetlaniu promieniowaniem o długości fali 365 nm”.

S. 161. Dyfraktogramy wzorcowe z bazy danych powinny być opisane numerem pdf lub innym, precyzyjnie je identyfikującym (np. Rys. 50, 88).

Nie znajduję w pracy usterek, które merytorycznie obciążałyby jej wartość. Praca jest bardzo spójna tematycznie, choć – jak już zaznaczałem powyżej – porusza wiele wątków badawczych osadzonych wszakże na jednym pnii. Doktorat Pani Jędrzejewskiej stanowi

zamkniętą logicznie całość. Z drugiej strony, otwiera nowe pytania naukowe, co uznaję za kolejną jego zaletę.

Nie mam żadnych wątpliwości, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marii Jędrzejewskiej spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim, w szczególności warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz określonych rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018. ws. szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim. W mojej ocenie to spełnienie jest nawet z wyraźnym nadmiarem. Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Marię Jędrzejewską do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo szeroki i wartościowy materiał eksperymentalny, bardzo solidne jego omówienie i krytyczne wyciąganie wartościowych wniosków, które są bez wątpienia ważne dla nauki światowej i dobrze jej się przysłużą, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Marii Jędrzejewskiej.


Prof. dr hab. Eugeniusz Zych