



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 29.09.22

Recenzja pracy doktorskiej mgr Marii Jędrzejewskiej zatytułowanej

„Opracowanie efektywnych metod wytwarzania i domieszkowania nanokrystalicznego tlenku cynku z zastosowaniem ścieżki metaloorganicznej”

Wydział Chemii

Tlenek cynku ze względu na swoją oryginalną budowę, złożoną z przenikających się tetraedrów ZnO_4 i OZn_4 o rozsuniętych przestrzennie centach ładunku dodatniego i ujemnego oraz swoisty balans pomiędzy jonowym i kowalencyjnym charakterem wiązań chemicznych pomiędzy atomami cynku i tlenu, wykazuje niezwykłą plastyczność w kształtowaniu morfologii ziaren ZnO oraz wynikające z kształtu, struktury i zdefektowania niepowtarzalne właściwości fizykochemiczne. Klasyczne właściwości objętościowego ZnO , takie jak moduł sprężystości, energetyczna przerwa wzbroniona, właściwości piezoelektryczne itp. nie pozostają bowiem stałe, ale zmieniają się wraz z rozmiarem i kształtem ziaren. Drugą ważną kategorię stanowią właściwości silnie zależne od zdefektowania ZnO , takie jak przewodnictwo elektryczne, magnetyzm, właściwości optyczne oraz katalityczne i fotokatalityczne. Jednakże rzeczywisty potencjał aplikacyjny nanomateriałów otrzymanych na bazie ZnO uzależniony jest od opanowania stosownej technologii ich wytwarzania, która zapewni wysoką powtarzalność otrzymanych układów oraz możliwość skutecznego kształtowania ich lokalnych i kolektywnych właściwości poprzez planowaną modyfikację morfologii i wielkości ziaren, stężenia nośników ładunku oraz stężenia i rodzaju centrów redoksowych na drodze funkcjonalnego domieszkowania. Bez wątpienia, jednym z najważniejszych wątków badawczych jest zatem opracowanie powtarzalnej syntezy nanokryształów ZnO o kontrolowanym rozmiarze, kształcie i domieszkowaniu.

ul. Gronostajowa 2
PL 30-387 Kraków
tel. +48(12) 686 2770
fax +48(12) 686 2750
sekretar@chemia.uj.edu.pl
www.chemia.uj.edu.pl

W tym kontekście wybór tematyki rozprawy doktorskiej pani mgr Marii Jędrzejewskiej należy uznać za trafny, aktualny i ambitny. Jej praca poświęcona jest bowiem opracowaniu metody syntezy nanokryształów ZnO o regularnych rozmiarach kropek kwantowych zarówno czystych, jak i domieszkowanych jonami Li. Warto tutaj nadmienić, iż stosowanie prekursorów metaloorganicznych do syntezy nanomateriałów, nie tylko w Polsce, jest wciąż rzadkie i dalekie od rutynowego działania.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Marii Jędrzejewskiej została wykonana pod kierownictwem Profesora dra hab. Janusza Lewińskiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Doktorantka przeprowadziła udane syntezy nanokryształów ZnO kilkoma nowatorskimi metodami, wywodzącymi się z panoplium chemii metaloorganicznej i mechanochemii oraz dokonała ich charakterystyki fizykochemicznej za pomocą licznych technik badawczych, takich jak XRD, SEM/TEM, MAS-NMR, PLQY, DLS, IR, XPS. Zbadane zostały również przesiewowo właściwości fotokatalityczne otrzymanych materiałów w reakcjach mineralizacji modelowych barwników.

Biorąc pod uwagę bardzo duże zainteresowanie tlenkiem cynku i materiałami pochodnymi, jakiego jesteśmy ostatnio świadkami, zarówno taki wybór tematu pracy, jak i zakres planowanych działań należy uznać za trafny i w pełni aktualny, lecz w świetle bogatej literatury niełatwy w realizacji.

Manuskrypt w klasycznym podziale na wstęp, część literaturową i doświadczalną, podsumowanie wyników oraz spis literatury i załączniki liczy 215 numerowanych stron, w tym na część literaturową przypada 82 strony, na część doświadczalną zaś 125 stron. Bogaty spis cytowanej literatury obejmuje 333 pozycje, i jest w reprezentatywny dla aktualnego stanu wiedzy w obszarze objętym tematyką rozprawy. Tekst wzbogacają liczne rysunki (98) i zestawienia tabelaryczne (11) najważniejszych wyników liczbowych, co ułatwia analizę omawianych zagadnień. Pod względem edytorskim praca napisana jest starannie i odznacza się czytelną formą prowadzonej narracji. Przedstawiony manuskrypt wyróżnia się również dopracowaną i jednolitą szatą graficzną. Pewnym mankamentem jest jednak zbyt liczne używanie mało czytelnych akronimów oraz nadużywanie anglicyzmów. W przypadku nowych wyrażeń/pojęć o nie ustalonej jeszcze polskiej terminologii, jest ono w pełni uzasadnione, gdyż sprzyja precyzji komunikacji. Jednakże stosowanie angielskich terminów dla pojęć dobrze ugruntowanych na kanwie języka polskiego prowadzi do niepotrzebnych makaronizmów (np. „*red shift*” zamiast przesunięcie batochromowe, „*quantum dots*” zamiast kropki kwantowe, „*eco-friendly*” zamiast przyjazny dla środowiska,

„trapping” zamiast pułapowanie, „fingerprint” zamiast pasmo diagnostyczne). Niekiedy ich nagromadzenie prowadzi do mało przejrzystego żargonu: „wzorując się na dwuetapowej (typu *one-pot*) metodzie syntezy typu „*self-supporting* – OSSOM”, str. 154.

Nie jest intencją recenzenta wykazywanie tutaj wszystkich drobnych potknięć i niedociągnięć stylistycznych i językowych, gdyż w żaden sposób nie wpływają one na końcową pozytywną ocenę merytoryczną przedstawionej pracy. Wynika to raczej z formalnego obowiązku zwrócenia uwagi na ten aspekt pracy doktorskiej, niż z chęci prostego wytykania błędów.

We wstępie mgr Jędrzejewska przedstawia krótkie wprowadzenie to tematyki badawczej rozprawy oraz zarysowuje zasadnicze cele poznawcze pracy. Część literaturowa (obszerny rozdział II) obejmuje 6 podrozdziałów poświęconych przedstawieniu krótkiego zarysu rozwoju chemii nanomateriałów (o charakterze nieco popularnonaukowym), omówieniu chemii koordynacyjnej powierzchni nanokryształów, struktury tlenku cynku i jego fizykochemicznej charakterystyki oraz przeglądowi metod otrzymywania ZnO i domieszkowanych układów nanokrystalicznych. Przegląd literatury wieńczy krótki podrozdział poświęcony fotokatalitycznym zastosowaniom tlenku cynku. W moim odczuciu ta część pracy, dokumentując ogrom pracy Doktorantki włożony w zapoznanie się z tak licznymi pozycjami literaturowymi, została napisana w sposób poprawny, który zasadniczo odzwierciedla główne wątki badawcze i aktualny stan wiedzy w określonym tematyką rozprawy obszarze. Biorąc pod uwagę bogatą literaturę przedmiotu, w Rozdziale II.3 brakuje jednak szerszego omówienia publikacji związanych z elektronową strukturą pasmową ZnO i jego zdefektowaniem, które silnie wpływa na właściwości fizykochemiczne i reaktywność.

W Rozdziale II.2. pojawia się natomiast pewne zamieszanie odnośnie definicji i przykładów ligandów typu L i X wg. klasyfikacji Greena, co wymaga szerszego komentarza. Stwierdzenie, że „W odniesieniu do atomu centralnego (M), ligandy mogą być donorami jednego (L) lub dwóch (X) elektronów w orbitalach wiążących ...”, stoi w sprzeczności z liczbą elektronów przedstawioną na Rys. 3. Ponadto diagram na Rys. 3, gdzie wszystkie poziomy energetyczne M, L, X i Z, są jednakowo położone w skali energii, jest chyba zbyt dużym uproszczeniem, gdyż nie ilustruje właściwie donorowego lub akceptorowego charakteru ligandów (vide Fig. 2 w publikacji Chem. Commun., 2012, 48, 11481–11503). Wątpliwości budzi również lokalizacja kationów Li⁺ w pozycjach wakancji tlenowych (Rys. 23), na przekór potencjałowi Madelunga, stabilizującego aniony, a nie kationy w tych

pozycjach węzłowych. Myślę, że podczas obrony pracy będzie okazja, aby te zagadnienia przedyskutować nieco szerzej.

Rozdział II.4.2. poświęcony jest przeglądowi metod wytwarzania nanokrystalicznego tlenku cynku z prekursorów metaloorganicznych. Wraz z Rozdziałem II.5.4, gdzie omówione zostały główne strategie syntezy układów heterometalicznych, należą bez wątpienia do najlepszych części literaturowego przeglądu. Ich lektura, choć niełatwa na względu na dużą kondensację materiału, pozwala na lepsze zrozumienie ogólnego kontekstu badawczego pracy doktorskiej p. Jędrzejewskiej i docenienie na tym tle wartości uzyskanych przez nią wyników.

W ten fragment pracy wkładły się pewne niejasne sformułowania dotyczące procesu termolizy „w obecności tlenu molekularnego, co przyczyniło się do powstawania wakansów tlenowych” (str. 31), czy też „bezprzerwowych” stanów elektronowych klastra alkoksyoxyoksocynkowego (str 42.) W moim rozumieniu termodynamiki defektów, tworzeniu wakancji tlenowych raczej sprzyja brak tlenu, niż jego obecność, a określenie „bezprzerwowych stanów elektronowych” wymaga nieco szerszego komentarza, aby jego semantyczne implikacje były w pełni jasne.

Właściwości fotokatalityczne należą bezsprzecznie do ważnej charakterystyki materiałów półprzewodnikowych na bazie ZnO. Zostały one omówione zwięźle w Rozdziale II.6., który wieńczy obszerna Tabela 1, gdzie Doktorantka skrupulatnie zebrała liczne przykłady literaturowe, poczynwszy od roku 2015, dotyczące zarówno syntezy materiałów, podstawowej charakterystyki nanoziaren ZnO, jak i warunków prowadzenia fotokatalitycznych reakcji oraz stopni konwersji i stałych szybkości reakcji mineralizacji zanieczyszczeń organicznych w wodzie. Przegląd literatury wieńczy krótkie podsumowanie, gdzie w sposób trafny zostały uwypuklone zasadnicze zalety wykorzystania krótkołańcuchowych ligandów sulfotlenkowych oraz kompleksów cynkowo-organicznych i cynkowo-litowo-organicznych do syntezy nanoziaren ZnO i Li-ZnO o kontrolowanym rozmiarze w zakresie wielkości kropek kwantowych, stanowiące dogodny pomost do racjonalnego planowania pracy doświadczalnej Doktorantki.

W podsumowaniu należy podkreślić, iż literaturowa część rozprawy świadczy o dobrym rozeznaniu mgr Jędrzejewskiej w aktualnym stanie wiedzy w obszarze tematyki jej rozprawy doktorskiej. Rozdział ten został napisana w sposób zwięzły i poprawny, a poza drobnymi niejasnościami opisanymi powyżej, nie budzi większych merytorycznych zastrzeżeń.

Wyniki badań i ich dyskusja zostały opisane w Rozdziale III, który rozpoczyna krótkie, czytelne wprowadzenie opisujące jego strukturę, co ułatwia późniejszą lekturę pełnego tekstu. Przeprowadzone badania ogniskowały się wokół trzech zasadniczych zagadnień 1) syntezy i charakterystyki fizykochemicznej nanokryształów ZnO z łatwo usuwalną otoczką organiczną, 2) syntezy ZnO domieszkowanego jonami Li z wykorzystaniem metod chemii metaloorganicznej i mechanochemicznej oraz 3) badania właściwości fotokatalitycznych otrzymanych materiałów, ZnO i Li-ZnO, w modelowych reakcjach mineralizacji organicznych zanieczyszczeń wody.

Zastosowanie przez Doktorantkę prekursorów alkilocynkowych na drodze powolnej hydrolizy (indukowanej kontaktem z powietrzem atmosferycznym), pozwoliło na opracowanie prostej jednoetapowej metody syntezy tlenku cynku o rozmiarach kropek kwantowych przy użyciu sulfotlenkowych rozpuszczalników o małej masie cząsteczkowej (DMSO, DBSO, TMSO, MPSO, DPSO i DTSO). Zbadany został wpływ czynnika hydrolizującego (H_2O , D_2O , H_2O_2) oraz O_2 na rozmiar i kształt syntezowanych nanokryształów. Określono również wpływ 8. różnych ligandów sulfotlenkowych różniących się grupą funkcyjną na rozmiar, stabilność i właściwości fizykochemiczne nanoziaren ZnO, wykazując, że ligandy zawierające grupy aromatyczne sprzyjają powstawaniu bardziej stabilnych układów koloidalnych, co zostało wyjaśnione możliwością powstawania asocjatów na drodze samoorganizacji indukowanej oddziaływaniami niekowalencyjnymi. Badania wykazały, że zastosowanie ligandów długołańcuchowych (DOSO i DDSO) w opracowanej syntezie metaloorganicznej ZnO nie prowadzi do poprawy jakości otrzymywanych nanokryształów tlenku cynku. Na podstawie analizy pomiarów TG, DLS, IR, MAS-NMR, opracowany został model ziarna i labilnej organicznej otoczki nanokryształów ZnO, ustalona została forma koordynacji ligandów do powierzchni poprzez atomy tlenu, ich gęstość upakowania oraz metoda depasywacji powierzchni. Zbadane właściwości luminescencyjne wykazały długie (mikrosekundowe) czasy rekombinacji rozdzielonych ładunków, co jest korzystne dla zastosowań zsyntezowanych materiałów, m.in. w fotokatalizie.

Opracowana przez Doktorantkę metoda wydajnej i powtarzalnej syntezy dobrej jakości stabilnych nanokryształów ZnO o jednolitym rozmiarze, oparta na wykorzystaniu sulfotlenków o niskiej masie cząsteczkowej, stanowi podstawę polskiego patentu (Pat.238480) i międzynarodowego zgłoszenia patentowego (PCT/PL2020/000046). Otrzymane nanokryształy ZnO zostały zaś z powodzeniem wykorzystane jako warstwa przewodząca elektrony

w perowskitowych ogniwach słonecznych (vide, publikacja w *Solar Energy* 2020, 197, 50–57. w której współautorem jest M. Jędrzejewska).

W podsumowaniu tego Rozdziału pracy, warto podkreślić szeroki zakres, staranność i rzetelność przeprowadzonych badań oraz przekonującą w znakomitej większości interpretację otrzymanych wyników. Jednakże, nie w pełni jasna pozostaje opisywana na str. 105 „istotność obu źródeł tlenu – wody i tlenu zawartego w powietrzu atmosferycznym – na proces tworzenia się nanokryształów”. O ile rola wody w hydrolizie wiązań Zn-Et, prowadzącej do powstawania grup Zn-OH, kluczowych dla uruchomienia następczo-równoległych procesów olacji i oksolacji, prowadzących do powstawania więźby tlenku cynku jest bezdyskusyjna, to udział tlenu nie wydaje się być tutaj konieczny.

Obszerny Rozdział III.2 poświęcony został syntezie nanokryształów tlenku cynku, domieszkowanych jonami litu, stabilizowanych labilną otoczką organiczną z wykorzystaniem metod chemii metaloorganicznej (jednoetapowej z DMSO i metody OSSOM) oraz mechanochemicznej. Do syntezy Doktorantka wykorzystwała zarówno ligandy typu L, jak i X, związki metaloorganiczne (EtLi, *n*BuLi) oraz nieorganiczne prekursorzy jonów litu. Metodą syntezy z wykorzystaniem dietylocynku i *n*-butylolitu w DMSO, otrzymane zostały 3 preparaty o różnym nominalnym poziomie domieszkowania (1, 5 i 10 %) i rozmiarach ziaren w zakresie 3,6-3.8 nm, malejących nieznacznie ze wzrostem stężenia Li, co pozostaje w zgodzie z hipsochromowym przesunięciem maksimum luminescencji. Widma MAS-NMR jąder ${}^6\text{Li}$ i ${}^7\text{Li}$ pozwoliły na potwierdzenie wbudowania jonów litu do matrycy ZnO, jednak dokładna lokalizacja ze względu na poszerzenie sygnałów nie była możliwa. Nanokryształy ZnO, otrzymane metodą OSSOM w obecności kwasu heksanowego jako liganda i THF jako rozpuszczalnika, nieznacznie różniły się rozmiarami ziaren ze wzrostem stężenia Li, a ich właściwości luminescencyjne były praktycznie jednakowe. Zastąpienie kwasu karboksylowego fosforanem dibutyli prowadziło natomiast do powstawania nanoziaren o rozmiarach ok. 5 nm i ponad dwukrotnego wzrostu wydajności kwantowej dla preparatu zawierającego 5% mol Li. Synteza preparatów Li-ZnO z wykorzystaniem prekursorów litu takich jak octan, benzoetan, aktanian czy też dodecylosiarczan, prowadziła do powstawania nanokryształów ZnO o strukturze wurcytu, które wykazywały luminescencję o barwie zmieniającej się od żółtej, poprzez zielononiebieską do niebieskiej, o zróżnicowanej wydajności kwantowej (10-22%).

Najciekawszym poznawczo wątkiem tej części rozprawy doktorskiej jest Podrozdział III 2.4, poświęcony syntezie metaloorganicznych kompleksów cynkowo-litowych i transformacji polimerów koordynacyjnych bezpośrednio do Li-ZnO. W ten elegancki sposób można kontrolować nie tylko sam proces domieszkowania, lecz również dodatkowo wykorzystywać zastosowane karboksylanowe ligandy prekursora o różnej steryczności do stabilizacji powstających nanozieran ZnO. Doktorantka z sukcesem przeprowadziła reakcje prekursorów dialkilocynkowych z szeregiem alifatycznych i aromatycznych kwasów karboksylowych w obecności trzech wybranych związków organicznych Li. Struktura otrzymanych heterometalicznych polimerów koordynacyjnych oraz ich transformacja do Li-ZnO zostały zbadane za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej oraz spektroskopii MAS-NMR i IR. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie struktury krystalograficznej otrzymanych kompleksów litowo-cynkowych, a w szczególności na wykazanie, że niezależnie od zastosowanego prekursora wspólnym motywem otrzymanych kompleksów jest występowanie charakterystycznej koordynacji liganda karboksylanowego typu $\mu_3:\eta^1:\eta^2$, łączącej 2 jony Li i 1 Zn lub 3 jony Li, z wyjątkiem kompleksu z benzoensanem o mostkującej koordynacji $\mu_2:\eta^1:\eta^2$. Rzeczywisty poziom domieszkowania nanokryształów ZnO nie został jednak określony analitycznie.

W podsumowaniu, przeprowadzone badania pozwoliły mgr. inż. Jędrzejewskiej ustalić wpływ rodzaju i stężenia prekursorów cynku i litu oraz rodzaju ligandów na wielkość i stabilność nanokryształów Li-ZnO i na lepszą kontrolę procesów hydrolizy, domieszkowania oraz krystalogenezy nanoziaren ZnO. Odnotować należy tutaj zaproponowanie prostszego schematu syntezy poprzez zastosowanie prekursorów litu spełniających podwójną rolę, źródła jonów Li oraz stabilizujących ligandów organicznych. Sukcesem Doktorantki, wartym szczególnego podkreślenia, jest otrzymanie nanoziaren ZnO domieszkowanych jonami Li z prekursorów stabilizowanych anionami kwasu piwalowego, o rekordowej, na tle dotychczasowych doniesień literaturowych, 45% wydajności kwantowej.

Badania aktywności fotokatalitycznej wybranych nanokryształów ZnO i Li-ZnO zostały przeprowadzone dla modelowych reakcji mineralizacji błękitu metylenowego i rodoaminy B. Wykazały one, że reakcja fotoutleniania przebiega zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu. Wyznaczone zostały podstawowe parametry kinetyczne badanych reakcji (stałe szybkości i czasy połowicznego zaniku). Zaobserwowano silną zależność stałej szybkości od rodzaju

użytego fotokatalizatora, co zostało powiązane z wpływem specyficznej otoczki organicznej wokół ziaren ZnO i zróżnicowanego stanu chemicznego powierzchni (obecność terminujących grup hydroksylowych) na aktywność w procesach degradacji. Uzyskane wyniki nie pozwoliły jednak na ustalenie w sposób jednoznaczny roli domieszkowania Li w tych reakcjach. Brak jest również informacji na temat fotostabilności otrzymanych materiałów. Szkoda, że podrozdział poświęcony podsumowaniu wyników fotokatalitycznych (str. 177) dość pobieżnie i to w raczej dygresyjny sposób traktuje te zagadnienia.

W podsumowaniu, pomimo iż mgr Jędrzejewska podjęła się trudnego zadania niełatwej syntezy stabilnych i jednorodnych nanokryształów ZnO o rozmiarach kropek kwantowych oraz ich skutecznego domieszkowania jonami Li, kompleksowej charakterystyki otrzymanych materiałów wieloma zaawansowanymi metodami (TEM, XRD, MAS-NMR, PLQY) oraz określenia ich właściwości fizykochemicznych i fotokatalitycznych, udało się jej uzyskać znaczące poznawczo rezultaty. Dzięki właściwemu doborowi metod syntezy oraz stabilizujących ligandów możliwe było bowiem otrzymanie zaawansowanych nanomateriałów na bazie tlenku cynku ukierunkowanych do dedykowanych zastosowań.

Chciałbym zatem podkreślić, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marii Jędrzejewskiej zasługuje w pełni na pochlebny ocenę. Dotyczy to zarówno doboru tematu, jak i zakresu przeprowadzonych badań i rangi uzyskanych oryginalnych wyników. Dodatkowo jej wartość podnosi fakt, iż jej wynikiem są publikacje i patenty, których Doktorantka jest współautorką. W moim przekonaniu spełnione zostały zatem warunki określone w "art. 186 Ustawy z 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.), dlatego też wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Marii Jędrzejewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Zbigniew Sojka