

Warszawa, 19.12.2023 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. Julii Wielgórskiej
p.t. „Opracowanie technologii wytwarzania kropek kwantowych tlenku cynku z prekursorów
metaloorganicznych na skalę laboratoryjną i ponadlaboratoryjną celem uzyskania nowej
generacji nanomateriałów funkcjonalnych”

Recenzowana rozprawa poświęcona jest doświadczalnym badaniom możliwości wytwarzania kropek kwantowych z tlenku cynku (ZnO) stabilizowanych hydrofobową albo hydrofilową powłoką organiczną, jak również późniejszej weryfikacji zastosowania opracowanych materiałów jako pigmentów luminescencyjnych w farbach i lakierach oraz jako składnika blokującego promieniowanie nadfioletowe (UV) w elastomerach. Istotną część pracy stanowi również badanie możliwości zwiększenia skali syntezy opracowanych kropek kwantowych bez pogorszenia ich własności. Wytwarzanie tlenku cynku, a w szczególności nanostruktur tego materiału jest tematem prac bardzo wielu grup badawczych na całym świecie. Jest to związane z relatywną łatwością wytwarzania krystalicznych form tego materiału, jego wysoką wydajnością emisji luminescencji, długim czasem życia ekscytonów oraz aktywną chemicznie powierzchnią. Cechy te są pozytywne materiałowo, ale negatywne „naukowo”. Cechy materiałowe powodują, że nanostruktury ZnO posiadają bardzo wysoki potencjał aplikacyjny i mogą pomóc rozwiązać realne problemy światowe takie, jak: niedostateczna produkcja tzw. zielonej energii elektrycznej (poprzez wykorzystanie w bardziej wydajnych ogniwach słonecznych), niewystarczająca szybka diagnostyka chorób (poprzez wykorzystanie

w szybszych i skuteczniejszych bioczułnikach), rosnące zanieczyszczenie środowiska (poprzez wykorzystanie w fotokatalitycznych układach oczyszczania powietrza i wody), rozwój chorób nowotworowych skóry (poprzez wykorzystanie w wysokowydajnych, przezroczystych filtrach blokujących światło UV) itp. Niestety łatwość syntezy nanostruktur ZnO powoduje powstawanie niezliczonej liczby coraz to nowszych doniesień o kolejnym sposobie wytwarzania bliżej nieokreślonego nanostrukturalnego ZnO i jego prostych testów w jednym ze standardowych układów: fotokatalitycznej degradacji barwników bądź sensorach gazów. W zdecydowanej większości badacze nie rozpatrują kwestii niezbędnych do prawdziwego wdrożenia takich, jak jednorodność morfologii struktur - bądź monodispersyjność w przypadku nanocząstek, powtarzalność własności otrzymanych nanostruktur między partiami syntetycznymi czy skalowalność do skali ponadlaboratoryjnej. Dzięki takiemu podejściu, mimo ponad 30 lat rozwoju tematyki nanostruktur ZnO w literaturze naukowej, nie osiągnięto jednolitego standardu wytwarzania i od kilku lat obserwowana jest niechęć do tematu nanostruktur ZnO, co utrudnia pracę oraz publikację wyników grupom rzetelnie pracującym nad opracowaniem nie tylko nowych form tych materiałów ale i technologii ich wytwarzania. Na tym tle praca Doktorantki wyróżnia się bardzo pozytywnie dzięki badaniu nowych reakcji prowadzących do otrzymania materiałów monodispersyjnych o wysokiej stabilności, powtarzalności oraz projektowanych z myślą o konkretnych zastosowaniach. Macierzysta grupa mgr inż. Wielgórskiej na Politechnice Warszawskiej jest jedną z wiodących światowych grup badawczych pracujących nad nanostrukturami ZnO i posiada wszelkie niezbędne wyposażenie oraz procedury dla zapewnienia zarówno wysokiej jakości wyników jak i ich wiarygodności i powtarzalności. W tym miejscu należy również podkreślić fakt, że badania były realizowane w ramach doktoratu wdrożeniowego realizowanego we współpracy z firmą Nanoxo Sp. z o. o., co wpłynęło korzystnie na aplikacyjną, a wręcz komercyjną orientację pracy, nie odejmując jej wartości badawczo-naukowej. Wreszcie, aktualność i naukową wagę tematu wytwarzania kropek kwantowych oraz zastosowanego podejścia opartego na reakcjach prekursorów metaloorganicznych podkreśla przyznanie tegorocznej nagrody Nobla z Chemii za odkrycie i syntezę kropek kwantowych. Jeden z laureatów, Moungi Bawendi, zaproponował w swoich pionierskich pracach sposób syntezy monodispersyjnych kropek kwantowych CdS, CdSe i CdTe właśnie w oparciu o prekursory metaloorganiczne.

Rozprawa obejmuje 194 strony i jest podzielona na 5 rozdziałów. W rozdziale 1. znajduje się wprowadzenie i określenie celu pracy. Cel został zdefiniowany w sposób dość ogólnikowy,

jako „[...] opracowanie nowych, efektywnych i uniwersalnych metod oraz modyfikacja już znanych technologii wytwarzania kropek kwantowych tlenku cynku [...] z zastosowaniem prekursorów cynkoorganicznych w skali laboratoryjnej [...] oraz ponadlaboratoryjnej [...] celem uzyskania nowej generacji nanomateriałów funkcjonalnych.” Natomiast następnie wspomniano o orientacji prac na badania stabilności oraz weryfikacja działania wytwarzanych materiałów jako nanokrystaliczne pigmenty luminescencyjne w lakierach, farbach i tuszach oraz filtrach UV. Wydaje się, że można było te dwa stwierdzenia połączyć tak, aby cel pracy był bardziej wdrożeniowy, tj. obejmujący określenie konkretnych parametrów, których osiągnięcie jest istotne dla oceny przydatności do wdrożenia. Rozdział 2. zawiera przegląd literatury obejmujący kolejno nanotechnologię w ogólności, kropki kwantowe jako formę materii, własności ZnO, własności kropek kwantowych ZnO, metody wytwarzania nanokrystalicznego ZnO, modyfikacja powierzchni nanocząstek ZnO, zastosowania nanocząstek ZnO oraz identyfikację wyzwań i perspektyw dla tego materiału. W ramach tego rozdziału opisane są stosowane w pracy podejścia eksperymentalne, a także uzasadniony jest ich wybór, zidentyfikowane są problemy i wyzwania jak również zastosowania zbliżone do istotnych dla pracy. Rozdział skonstruowany jest prawidłowo i pozwala czytelnikowi zrozumieć zastosowane techniki oraz podejście eksperymentalne do syntezy i funkcjonalizacji nanocząstek, jak również umieścić prowadzone prace na tle literatury naukowej i wyzwań technologicznych. Muszę jednakże skomentować krótki, ale traumatyczny dla fizyka ciała stałego opis zjawisk kwantowych zachodzących w kropkach kwantowych ZnO, znajdujący się na stronie 33. Uczono mnie, że elektron jest cząstką, a dziura - kwazicząstką występującą w ciele stałym. Elektron z pasma walencyjnego kryształu może zostać wzbudzony do pasma przewodnictwa w skutek absorpcji fotonu o energii większej od energii przerwy zabronionej materiału. Elektron taki i powstała w skutek wzbudzenia dziura mogą związać się oddziaływaniem kulombowskim i stworzyć ekscyton - kwazicząstkę w ciele stałym. Ekscyton może po jakimś czasie ulec rekombinacji promienistej, bądź bezpromienistej. W przypadku rekombinacji promienistej dochodzi do emisji fotonu, którego energia zbliżona jest do energii przerwy zabronionej, a emisja jest nazywana emisją krawędziową. Doktorantka zamiast o rekombinacji pisze o anihilacji (!) w której dochodzi do oddziaływania cząstki z antycząstką (!!!) „gdzie w efekcie zostaną zamienione na fotony”. Śpieszę wyjaśnić, że antycząstką elektronu jest nie dziura, ale pozyton - elementarna cząstka antymaterii. I o ile elektron z pozytonem faktycznie ulegają anihilacji, nie musi się to dziać w ciele stałym i dochodzi wówczas do emisji nie fotonów UV o energii kilku elektronowoltów, a kwantów gamma o energii setek tysięcy elektronowoltów. Widać, że Doktorantka rozumie,

mówiąc bardzo potocznie, że para elektron-dziura znika i pojawia się foton, ale na tym poziomie po prostu nie wypada mylić tak podstawowej nomenklatury.

Rozdział 3. zawiera opis wyników własnych, po którym następuje podsumowanie w rozdziale 4. oraz opis szczegółów eksperymentalnych w rozdziale 5., po którym następuje bibliografia oraz spis rysunków i spis tabel. Rozdziały od 3. do 5. stanowią tajemnicę przedsiębiorstwa w związku z czym niniejsza recenzja - ze swojej natury publiczna - będzie omawiać prowadzone prace w sposób dużo bardziej ogólny, niż ma to miejsce zazwyczaj w recenzjach prac doktorskich. Układ pracy jest klarowny i logiczny i pozwala prześledzić działania badawcze w kontekście celu pracy, istniejących wyzwań technologicznych oraz pożądanych zastosowań. Jako materiał referencyjny dla rozważań nad stabilnością i skalowalnością metod wytwarzania kropek kwantowych ZnO wykorzystano opracowaną w zespole macierzystym technologię wytwarzania kropek kwantowych ZnO stabilizowanych ligandami DMSO. Materiał ten jest długoczasowo stabilny, charakteryzuje się wysoką jednorodnością własności fizycznych oraz bardzo dobrze sprawdza się w ogniwach fotowoltaicznych, co świadczy o jego wysokiej jakości i czyni z niego dobry punkt odniesienia. Część dotyczącą syntezy nowych materiałów dla zastosowań w tuszach luminescencyjnych oraz warstwach blokujących promieniowanie UV, Doktorantka podzieliła na części dotyczące syntezy nanocząstek ZnO stabilizowanych odpowiednio organiczną powłoką hydrofobową oraz organiczną powłoką hydrofilową. Podczas prac Doktorantka prawidłowo prowadziła eksperymenty, identyfikując kolejne kroki mogące prowadzić do osiągnięcia założonego na początku celu. W bardzo innowacyjny sposób podeszła do problemu opracowania nieagregujących nanocząstek w mediach hydrofobowych takich, jak tusze czy lakiery, wykorzystując cząsteczki występujące w tych mediach jako elementy składowe organicznej powłoki nanocząstek, co pozwoliło na otrzymanie w nich dyspersji o pożądanych właściwościach. Poprzez zademonstrowanie syntezy szeregu nanocząstek z różnymi rodzajami otoczek, dobranych do komercyjnie istotnych rodzajów tuszy i lakierów, mgr inż. Wielgórska zademonstrowała racjonalne podejście do projektowania nanomateriałów dopasowanych do konkretnych zastosowań. Należy podkreślić bardzo duży nakład pracy i liczbę wykonanych próbek, która nie stanowiła bezmyślnej produkcji, ale przetestowanie możliwie dużej liczby kombinacji logicznie wybranych ligandów z istotnymi rozpuszczalnikami dla zbadania stabilności, jednorodności dyspersji i własności otrzymanych zawiesin w formie docelowej - tuszy, lakierów czy filtrów UV. Doktorantka wykazała prawidłowy dobór technik charakteryzacji otrzymanych nanomateriałów, obejmujący m.in. dyfrakcję promieniowania X dla badania struktury krystalicznej rdzenia ZnO, spektroskopię

fourierowską w podczerwieni oraz analizę termogravimetryczną dla badania własności otoczek organicznych, pomiarów fotoluminescencji oraz absorpcji światła dla zbadania własności optycznych nanocząstek, czy obrazowanie transmisyjną mikroskopią elektronową oraz pomiary dynamicznego rozpraszania światła dla określenia rozmiarów nanocząstek. Techniki te pozwoliły uzyskać wszelkie potrzebne informacje na temat własności otrzymanych materiałów. Wykonanie, charakteryzacja i optymalizacja własności próbných wydruków z wykorzystaniem opracowanych tuszów, farb i lakierów, jak również wytworzenie, charakteryzacja i optymalizacja własności filtrów UV z zastosowaniem opracowanych dyspersji nanocząstek w matrycy poli(dimetylosiloksanu) pozwoliło określić własności opracowanych rozwiązań dla konkretnych zastosowań, jak również wybrać z nich te o najwyższym potencjale komercyjnym, co pozwoliło na wdrożenie wyników prac w przedsiębiorstwie w formie szeregu produktów. Co szczególnie ważne, otrzymane materiały charakteryzują się bardzo dobrą stabilnością zarówno w formie zawiesin nanocząstek jak i wydruków wykonanych z ich użyciem. Przykładowo, opracowane zawiesiny z otoczkami hydrofobowymi po roku przechowywania w powietrzu nie zmieniły swoich własności optycznych. Nie wystąpiła w nich również agregacja nanocząstek. Analogicznie, opracowane zawiesiny nanocząsteczek z hydrofilowymi otoczkami wykazały stabilność przez rok w roztworach o szerokim zakresie pH, od silnie kwasowego do silnie zasadowego. Są to bardzo dobre wyniki i pokazują, że zastosowane przez Doktorantkę podejście pozwoliło rozwiązać istotne problemy technologiczne - opracować zawiesiny nanocząstek w mediach dobranych do konkretnych zastosowań charakteryzujące się jednorodnością, powtarzalnością i stabilnością czasową własności fizykochemicznych bez specjalnych środków przechowywania.

Bardzo ciekawa część wyników własnych dotyczy skalowania syntez ponad skalę laboratoryjną. Jest to rzadko spotykane w badaniach zagadnienie, które jest jednakże kluczowe dla opłacalnego wdrożenia każdej z technologii opracowywanej w małej skali. Doktorantka zwiększyła 20-krotnie skalę syntezy zarówno dla nanocząstek z otoczką hydrofobową jak i dla nanocząstek z otoczką hydrofilową. Podczas prac zidentyfikowała nieoczywiste, a kluczowe czynniki pozwalające na skuteczne zwiększenie skali, takie jak odpowiednie skalowanie objętości użytego rozpuszczalnika czy dostęp do czynnika utleniającego. Doktorantka dużo uwagi poświęciła utrzymaniu jednakowych własności nanocząstek po kolejnych etapach zwiększania skali, co skutkowało w niektórych przypadkach odrzuceniem obiecujących rozwiązań małoskalowych ze względu na trudności w skalowaniu. Prowadzi to do pouczającego wniosku, że nie zawsze optymalne wyniki

otrzymane w małej skali będą odpowiednie do wdrożenia w skali dużej. Dzięki zbadaniu dużej liczby nanocząstek z różnymi otoczkami organicznymi we wcześniejszych etapach pracy, mgr inż. Wielgórska była w stanie zidentyfikować rozwiązania odpowiednie dla wdrożenia w skali ponadlaboratoryjnej. Otrzymane materiały w dużej skali charakteryzowały się bardzo zbliżonymi własnościami do materiałów otrzymanych w skali laboratoryjnej, a różnice były bliskie błędom pomiarowym. Proces zwiększenia skali syntez należy zatem uznać za udany.

Postawione na początku rozprawy cele zostały zrealizowane. W mojej ocenie największymi osiągnięciami mgr inż. Wielgórskiej są:

1. opracowanie technologii syntezy nanocząstek z otoczkami hydrofobowymi wykorzystującymi cząsteczki składowe mediów w których wytwarzana jest ostateczna dyspersja;
2. opracowanie technologii syntezy nanocząstek hydrofilowych i zastosowanie ich w filtrach UV;
3. opisanie procedur dla skalowania wytwarzanych materiałów ponad skalę laboratoryjną.

Układ graficzny rozprawy jest bardzo dobry, szata graficzna jest spójna, diagramy i wykresy są czytelne. Rozprawa napisana jest poprawnym formalnym językiem polskim wolnym od kolokwializmów. W pojedynczych miejscach w rozdziałach wstępnych szyk zdań utrudnia zrozumienie myśli, ale występuje to sporadycznie i nie wpływa na odbiór całości. Jak wspomniano, opis występujących własności fizycznych w zakresie rekombinacji ekscytonów woła o pomstę do nieba (str. 33.), a zdarza się, że w innych przypadkach opis fizyczny jest nieprecyzyjny, np. w przypadku materiału o heksagonalnej krystalicznej komórce elementarnej lepiej mówić o objętości zajmowanej przez jeden atom cynku w nm^3 , niż o tym że jeden atom zajmuje objętość sześcianu z krawędzią o długości 0.228 nm (str. 34.) - w sieci heksagonalnej sześcianów brak. Ogólnie jednak tekst jako całość czyta się bardzo dobrze i nie ma wątpliwości co to sposobu prowadzenia wywodu.

Mgr inż. Wielgórska jest współautorką jednej publikacji naukowej w czasopiśmie z listy JCR, i nie jest współautorką patentów. Nie otrzymałem również danych dotyczących wystąpień konferencyjnych. Ograniczony zakres aktywności w zakresie rozpowszechniania wyników jest zrozumiały w kontekście charakteru pracy Doktorantki stanowiący tajemnicę przedsiębiorstwa. Uważam, że przedłożona praca doktorska stanowi przykład bardzo dobrze

zrealizowanego doktoratu wdrożeniowego - łączy innowacyjność, zaawansowane technologie oraz znajomość dziedziny nauki ze skupieniem na wynikach aplikacyjnych i komercyjnych, rozwiązując istotne trudności technologiczne.

Podsumowując, stwierdzam że ze względu na otrzymane wyniki rozwiązujące określony problem naukowy jak i ich potencjał do zastosowania w gospodarce, rozprawa doktorska mgr inż. Julii Wielgórskiej spełnia ustawowe warunki stawiane pracom na stopień doktora, zgodnie z art. 187 Prawa o szkolnictwie wyższym i nauce, i składam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Julii Wielgórskiej do obrony pracy doktorskiej.



dr hab. Michał A. Borysiewicz