



AKADEMIA GÓRNICZO–HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii

prof. dr hab. Konrad Szaciłowski

Kraków, 12.03.2025

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Zygmunta Wojciecha  
Drużyńskiego**

**„Metaloorganiczne metody wytwarzania nanokryształów tlenku cynku z  
zastosowaniem związków stabilizujących o charakterze jonów  
obojniaczych oraz rozszerzenie metody o zastosowanie wybranych  
imidazoliowych cieczy jonowych”**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Zygmunta Wojciecha Drużyńskiego dotyczy ciągle jeszcze aktualnego tematu – syntezy nanocząstek tlenku cynku. W tym przypadku Doktorant wybrał metodę utleniania dietylocynku w obecności różnych związków stabilizujących, w tym związków o charakterze cieczy jonowych. Praca zawiera zbiór procedur syntetycznych oraz opisuje podstawowe właściwości fizykochemiczne i spektroskopowe otrzymanych nanostruktur, a także trochę wyników z badań aplikacyjnych dotyczących zastosowania nanocząstek ZnO jako warstwy przewodzącej w perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych.

Rozprawa mgr. inż. Zygmunta Wojciecha Drużyńskiego ma układ klasyczny. Pracę rozpoczyna spis stosowanych skrótów i oznaczeń, po którym następują polskie i angielskie streszczenie. Kolejny rozdział, zatytułowany „Wprowadzenie i cel pracy” przedstawia (dość lakonicznie) wybrane terminy z zakresu nanotechnologii oraz pokazuje mnogość form nanostrukturalnego tlenku cynku. Cel pracy jest szczegółowo



Akademia Górniczo–Hutnicza

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii

al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

tel. +48 12 617 5283, e-mail: [szacilow@agh.edu.pl](mailto:szacilow@agh.edu.pl)

opisany, choć w przedstawionym opisie brak naukowego uzasadnienia wyboru stosowanych związków stabilizujących nanocząstki tlenku cynku. Kolejnym, liczącym 23 strony rozdziałem jest przegląd literatury, w którym Doktorant przedstawia istniejący stan wiedzy z zakresu wytwarzania i stabilizacji nanocząstek ZnO oraz metod ich stabilizacji różnego rodzaju ligandami. W końcowej części przeglądu literaturowego wprowadzony jest drugi temat – zastosowanie jonów obojniczych do stabilizacji nanocząstek. W na pierwszej stronie tej części Autor klasyfikację CBS ligandów, opracowaną przez Malcolma Greena w 1995 roku. Część ta ma charakter nieco chaotyczny i mniej logiczny od części pierwszej przeglądu, a także pozostaje jedynie w luźnym związku z resztą pracy. Następnie Autor przedstawia zastosowanie betain do stabilizacji różnego rodzaju nanocząstek metalicznych, perowskitowych i tlenkowych. Związek tej części z resztą pracy jest także dość luźny. Ostatnio, najkrótsza część przeglądu traktuje o zastosowaniu cieczy jonowych do otrzymywania nanocząstek. Zdecydowanie najdłuższą i najbardziej rozbudowaną częścią pracy są „Wyniki własne i dyskusja”. W tej części Doktorant szczegółowo omawia wyniki swojej pracy. Rozprawę kończy część doświadczalna, tabela zestawiająca najważniejsze parametry otrzymanych produktów oraz spis cytowanej literatury liczący 200 pozycji. U wagi na przyjęty format cytowani trudno stwierdzić, czy rezultatem badań były jakiegokolwiek publikacje w udziale Doktoranta, w pracy brakuje też spisu publikacji i wystąpień konferencyjnych Autora.

W pracy można napotkać znaczną liczbę drobnych błędów redakcyjnych i językowych, a także braków i niedociągnięć interpretacyjnych. Autor nągminnie używa łacińskich wyrażen *vide supra* i *vide infra* w niepoprawny sposób, pisząc na przykład: „(...) pomimo podjętej *vide supra* krótkiej dyskusji” (str. 49). Praca jest bogato ilustrowana, choć niektóre ilustracje (na przykład fotografie dziesiątek próbek w świetle widzialnym i ultrafiolecie) wydaje się zbędne, znacznie większą wartość naukową miały by dokładne dane spektroskopowe, wraz ze szczegółową interpretacją. Ponadto w większości przypadków brakuje informacji o stosowanej długości fali wzbudzenia przy pomiarach fotoluminescencji.

Poniżej przedstawiono najważniejsze uwagi krytyczne, ich wyjaśnienie w czasie publicznej obrony zdecydowanie podniesie rangę prezentowanych w rozprawie wyników.

1. Na stronie 17 Autor bardzo nieprecyzyjnie definiuje kropki kwantowe i zalicza do nich obiekty takie jak nanocząstki metaliczne, organiczne (celulozowe i lipidowe), fullereny i nanorurki węglowe, a także tlenki metali.
2. W „Celu pracy” (strona 18) brak uzasadnienia wyboru takich a nie innych stabilizatorów nanocząstek ZnO.
3. Na stronie 19 pojawia się niepokojące zdanie „Wszystkie dostatecznie małe nanocząstki są nanokryształami”. Z drugiej strony wiadomo, że istnieje wiele klas nanocząstek amorficznych, opisanych choćby w artykule Jie Fenga (*Soft Matter*, 2019,15, 2400-2410), czy Katsuhiko Tsukimury (*Scientific Reports* 2021, 11, 6997).
4. Na stronie 21 Autor cytuje wartość promienia Bohra dla ekscytonu w tlenku cynku na poziomie 1,8 nm. Z drugiej strony Autor obserwuje znaczące zmiany długości fali fotoluminescencji ZnO w zależności od wielkości i dekoracji powierzchni dla znacznie większych nanokryształów ZnO. Z czego może to wynikać?
5. Komentarz o zastosowaniu surfaktantów do dekorowanie powierzchni nanocząstek jest bardzo ogólny. Co Autor ma na myśli pisząc: „(...) surfaktanty stosowane są nie tylko jako związki stabilizujące właściwości szerokiej gamy nanomateriałów, ale także zmieniające charakterystykę ich powierzchni w kierunku wybranych zastosowań.”
6. We wstępie do części „Wyniki własne i dyskusja” (str. 39) Doktorant wspomina o projektowaniu nanokryształów tlenku cynku. Na czym w tym konkretnym przypadku polegało projektowanie tych nanocząstek?
7. Na str. 49 Doktorant analizuje różnice w promieniach nanocząstek wyznaczonych z równania Scherrera i promieni hydrodynamicznych i stawia dwie konkurencyjne hipotezy: istnienie rozbudowanej otoczki organicznej lub agregację nanocząstek. Czy jest możliwa weryfikacja doświadczalna tych hipotez, jeśli tak, to w jakim pomiarze można by tego dokonać?
8. Na stronie 53 Autor dyskutuje zmiany wydajności kwantowej i czas życia fotoluminescencji oraz barwy emitowanego światła w zależności od liganda

i obecności wody w mieszaninie reakcyjnej. Jakie mogą być przyczyny tych zależności, a w szczególności jak obecność wody na powierzchni nanocząstek może wpływać na ich właściwości fotofizyczne? Obecność wody jako jednego z ligandów na powierzchni ZnO wydaje się być oczywista z uwagi na różnice w krzywych termograwimetrycznych (str. 55).

9. Na stronie 56 Autor stwierdza, że wielostopniowy rozkład termiczny ligandów powierzchniowych „świadczy o złożonym charakterze oddziaływań między otoczką organiczną a nieorganicznym rdzeniem”. Co dokładnie należy rozumieć pod pojęciem „złożonego charakteru oddziaływań” i czy nie ma prostszego wyjaśnienia obserwowanego zjawiska? Jakiego typu oddziaływań można się spodziewać w badanym przypadku? Ten sam komentarz odnosi się do opisu na stronie 86.
10. Stwierdzenie, że grupy funkcyjne zawierające czwartorzędowy atom azotu połączony z atomami węgla nie posiada charakterystycznych drgań w podczerwieni (str. 59) nie jest chyba poprawne. Przykładowo, wodorotlenek tetrametyloamoniowy posiada bardzo silne pasma przy  $\sim 1500$  i  $950\text{ cm}^{-1}$ , a w przypadku cząsteczek o niższej symetrii i bardziej złożonej strukturze można się spodziewać znacznie bogatszego widma IR.
11. Stwierdzenie o „degradującej roli wody” która powoduje wygaszenie fotoluminescencji nanokryształów półprzewodnikowych (str. 61) jest bardzo ogólne i mylące. Jaki konkretnie proces może być odpowiedzialny za wygaszenie fotoluminescencji w wodzie?
12. Z czego wynika brak efektu solwatochromowego dla badanych nanokryształów ZnO (str. 64)?
13. Termin „wakacje” zamiast „luki” jest chyba bardziej odpowiedni.
14. Co Autor ma na myśli pisząc o „wodzie, która ma dużą siłę jonową”(str. 66)? Jest to bardzo niejasne stwierdzenie. Jak można wyznaczyć siłę jonową wody i od czego ona zależy?
15. Na stronie 67 Doktorant stwierdza, że niektóre nanocząstki nie ulegały wzbudzeniu? Na jakiej podstawie?

16. Opis przesunięć pasm emisji i absorpcji jest bardzo niejasny (str. 67). Jakie procesy chemiczne i fotofizyczne mogą odpowiadać za obserwowane zjawiska?
17. Jaka może być przyczyna wysokich wydajności kwantowych fotoluminescencji ZnO modyfikowanego solami fosfoniowymi (str. 103)? Czy w tym przypadku jest możliwy rozpad czwartorzędowych kationów fosfoniowych i koordynacja trzeciorzędowej fosfiny do powierzchni ZnO?
18. Stwierdzenie, że w kationach tetrafenylfosfoniowych występuje wiązanie węgiel-fosfor jest trywialne (str. 104).
19. Co to znaczy, że pasma „różnią się o jeden stopień w sile sygnału” (strona 104)?
20. Jakiego typu oddziaływań  $\pi$ -elektronowych można się spodziewać pomiędzy układami aromatycznymi (pierścień fenylowy) a powierzchnią ZnO (str. 104)?
21. Na stronie 106 brak interpretacji wysokiej wartości wydajności kwantowej. Jaki proces może być przyczyną tego zjawiska?
22. Dlaczego w przypadku jednej z próbek przerwano pomiar termogravimetryczny przy temperaturze 800°C pomimo że rozkład wyraźnie nie przebiegł do końca?

Powyższe pytania wskazują, że Doktorant zebrał bardzo duży i bardzo wartościowy materiał badawczy, lecz nie zinterpretował znacznej części wyników, i to wyników najciekawszych, gdyż dotyczących właściwości fotoluminescencyjnych otrzymywanych nanomateriałów. Z tego punktu widzenia znaczna część rozprawy jest raczej raportem z wykonanych badań, raportem, który oczekuje na dalszą interpretację. Ponadto w prezentowanych wynikach często brak istotnych szczegółów doświadczanych, jak na przykład długość fali światła wzbudzającego.

Mimo wielu uwag krytycznych dotyczących interpretacji wyników, wysoko oceniam przedstawioną pracę. Doktorant niewątpliwie wykazał się wielką pracowitością i dociekliwością badawczą, badając wpływ tak wielu parametrów na morfologię i właściwości fizykochemiczne nanocząstek tlenku cynku. Rozprawa stanowi wstęp do rozwiązania wielu nowych problemów badawczych i stanowi początek nowej, fascynującej ścieżki badań.

Wobec powyższego stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Zygmunta Wojciecha Drużyńskiego spełnia warunki ustawowe określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478, 619,1630) a także normy zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Niniejszym wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Zygmunta Wojciecha Drużyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Co więcej należy zauważyć, iż rozprawa mgr. inż. Zygmunta Wojciecha Drużyńskiego została wydrukowana dwustronnie, dzięki czemu spełnia warunki określone w paragrafie 1c Uchwały Prezydium Rządu z dnia 29 lipca 1950 roku w sprawie oszczędności w używaniu papieru (M.P. 1950.A-89.1116).