



dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postołek, prof. PK  
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej  
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków  
[k.matras@pk.edu.pl](mailto:k.matras@pk.edu.pl), tel. +48 126283059

Kraków, 06.02.2025 r.

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

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

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod opieką promotora prof. dr hab. inż. Janusza Lewińskiego oraz promotora pomocniczego Pani dr inż. Małgorzaty Wolskiej-Pietkiewicz.

Głównym celem pracy doktorskiej jest opracowanie nowej grupy funkcjonalnych organiczno-nieorganicznych nanomateriałów opartych na nanokrystalicznym tlenku cynku (ZnO) oraz zbadanie ich podstawowych właściwości fizykochemicznych. Badania przedstawione przez Doktoranta wpisują się zatem w jeden z kluczowych i aktualnych nurtów naukowych ostatnich trzydziestu lat w chemii, inżynierii materiałowej i fizyce, koncentrujących się na intensywnym rozwoju nanokryształów półprzewodnikowych i funkcjonalnych nanomateriałów. O znaczeniu półprzewodnikowych kropek kwantowych dla postępu w tych dziedzinach świadczy choćby fakt przyznania w 2023 roku Nagrody Nobla w dziedzinie chemii za ich odkrycie i syntezę.

Nieorganiczne, półprzewodnikowe kropki kwantowe, a także opracowane na ich bazie funkcjonalne nanomateriały, zyskały popularność dzięki możliwości precyzyjnej regulacji ich właściwości optoelektronicznych, w tym przerwy energetycznej, poprzez zmianę takich parametrów jak rozmiar, kształt, skład i struktura rdzenia nieorganicznego. Jak wynika z licznych badań, kluczową rolę w kształtowaniu właściwości użytkowych nanomateriałów odgrywa również wybór odpowiednich ligandów stabilizujących nanokryształy. Aby poprawić parametry technologiczne funkcjonalnych nanomateriałów, konieczne jest opracowanie



skutecznych metod ich syntezy oraz modyfikacji powierzchni, najczęściej poprzez wymianę ligandów pierwotnych na funkcjonalne. Ligandy powierzchniowe mają istotny wpływ na wzrost nanokryształów oraz ich stabilność koloidalną, zapobiegając aglomeracji, a także determinują ich praktyczne zastosowanie. Przykładowo, nanocząstki z ligandami hydrofilowymi są powszechnie wykorzystywane w bioobrazowaniu i biomedycynie, natomiast nanokryształy stosowane w elektronice i optoelektronice zazwyczaj posiadają ligandy hydrofobowe, ponieważ warstwy aktywne nanoszone są z roztworów niewodnych. Niestety, wprowadzenie nanomateriałów posiadających przykładowo długi łańcuch alifatyczny do matrycy polimerowej, często skutkuje ich przypadkowym rozmieszczeniem oraz utrudnieniem w procesie transportu ładunku elektrycznego, wpływając tym samym negatywnie na parametry wytworzonych z nich urządzeń optoelektronicznych. Dlatego dobór odpowiednich ligandów powierzchniowych nanocząstek oraz opracowanie metod ich kontrolowanej i powtarzalnej syntezy stanowią nie tylko kluczowy czynnik determinujący praktyczne zastosowanie nanomateriałów, ale także jedno z największych wyzwań współczesnej chemii nanomateriałów.

**Z tego punktu widzenia, rozprawa doktorska Pana mgr inż. Zygmunta Drużyńskiego jest niezwykle interesującym i wartościowym dziełem naukowym opisującym wykorzystanie nowego typu ligandów powierzchniowych do syntezy nanocząstek ZnO.** W tym miejscu należy również wspomnieć, że tlenek cynku jako materiał jest stabilnym i nietoksycznym półprzewodnikiem, o przerwie energetycznej wynoszącej 3,37 eV dla materiału objętościowego, co sprawia, że znajduje szerokie zastosowanie w licznych dziedzinach, m.in. w optoelektronice, medycynie czy w kosmetyce itd.

**Przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej są badania podstawowe mające na celu opracowanie, optymalizację i charakterystykę podstawowych właściwości fizykochemicznych nowego typu funkcjonalnych organiczno-nieorganicznych nanomateriałów na bazie nanokrystalicznego tlenku cynku. Cel pracy doktorskiej jest jak najbardziej aktualny i został jednoznacznie zdefiniowany przez Doktoranta w dysertacji.** W pracy zastosowano metaloorganiczną metodę syntezy nanocząstek ZnO, wykorzystując dietylocynk jako prekursor cynku. Proces oparto na podejściu OSSOM (*one-pot self-supporting organometallic approach*), wcześniej opracowanym przez zespół profesora Lewińskiego.



Metoda ta ma wiele zalet, m.in. prostotę, powtarzalność oraz możliwość otrzymania wysokiej jakości nanocząstek ZnO z użyciem różnych związków organicznych pełniących funkcję liganda powierzchniowego. Dzięki temu można uzyskać nanocząstki ZnO stabilizowane szeroką gamą związków, różniących się między sobą zarówno budową jak i charakterem. Jako związki stabilizujące nanocząstki ZnO po raz pierwszy zastosowano trzy typu ligandów tj. związki stabilizujące o charakterze organicznych jonów obojniaczych (tzw. zwitterony), ciecze jonowe z ugrupowaniem imidazolowym oraz wybrane sole organiczne. Głównym celem pracy było określenie wpływu zastosowanych ligandów na właściwości fizykochemiczne nanocząstek ZnO.

Wydana drukiem praca doktorska liczy 161 stron. Recenzowana dysertacja ma klasyczny układ i składa się ze strony tytułowej, wykazu skrótów stosowanych w pracy, streszczenia w języku polskim i angielskim, spisu treści, celu i zakresu pracy doktorskiej (rozdział I), części literaturowej (rozdział II), części zatytułowanej „Wyniki własne i dyskusja” (rozdział III), podsumowania wyników (rozdział IV), części eksperymentalnej (rozdział V) oraz bibliografii.

Układ pracy jest spójny i czytelny, a poszczególne sekcje zostały logicznie uporządkowane. Na szczególną uwagę zasługuje sposób prezentacji wyników badań, w tym np. tabela S4 w rozdziale V, zawierająca zestawienie parametrów fizykochemicznych wszystkich nanocząstek ZnO opracowanych w ramach pracy. Umożliwia ona szybkie i jednoznaczne porównanie wpływu rodzaju zastosowanego stabilizatora oraz metody syntezy na właściwości nanomateriałów ZnO, a tym samym na wyciągnięcie niezbędnych wniosków z przedstawionych w części eksperymentalnej badań. Pod względem edytorskim praca została przygotowana bardzo starannie. Nie mam również większych zastrzeżeń co do warstwy językowej – w tekście pojawiają się jedynie sporadyczne, drobne błędy językowe i interpunkcyjne oraz literówki. Nie mają one jednak wpływu na ogólną wartość merytoryczną rozprawy, którą oceniam bardzo wysoko.

Przechodząc do oceny merytorycznej poszczególnych części pracy doktorskiej, pierwsza część manuskryptu stanowi wynik badań literaturowych przeprowadzonych przez Doktoranta. Część literaturowa nie jest zbyt obszerna ale uwzględnia 156 odnośników



literaturowych. Autor skupił się na podsumowaniu najważniejszych właściwości nanocząstek tlenku cynku oraz metod ich wytwarzania, w tym metod mokrej chemii, takich jak procesy zol-żel, procesy metaloorganiczne oraz metodę OSSOM. W metodzie OSSOM zakłada się bezpośrednią syntezę związku alkilocynkowego o ogólnym wzorze  $RZn-X$ , który następnie przekształca się w hybrydowy układ składający się z nieorganicznych nanocząstek ZnO oraz organicznych ligandów w wyniku kilkudniowej ekspozycji roztworu na powietrze atmosferyczne w temperaturze pokojowej. W kolejnej części zostały omówione związki o charakterze organicznych jonów obojnaczych i cieczy jonowych jako efektywne stabilizatory w procesie wytwarzania różnych nanomateriałów.

Część literaturową oceniam pozytywnie. Przegląd literatury stanowi solidną podstawę do sformułowania celu pracy doktorskiej. W podsumowaniu tej części Doktorant jednoznacznie wskazał na brak systematycznych badań dotyczących zastosowania wspomnianych związków organicznych w syntezie nanocząstek ZnO, podkreślając tym samym zasadność prowadzonych badań przedstawionych w części eksperymentalnej. Jednakże odczuwam pewien niedosyt związany z brakiem przeglądu kluczowych doniesień literaturowych dotyczących zastosowania nanocząstek ZnO w konstrukcji urządzeń optoelektronicznych, w tym ogniw fotowoltaicznych. Biorąc pod uwagę, że w części eksperymentalnej opracowane nanocząstki ZnO zostały z powodzeniem wykorzystane do stworzenia perowskitowych ogniw fotowoltaicznych o rekordowej sprawności, uzupełnienie pracy o ten aspekt literaturowy byłoby cennym dopełnieniem. Zebranie i przedstawienie takich informacji pozwoliłoby Doktorantowi nie tylko lepiej przedstawić obecny stan wiedzy w tej dziedzinie, ale także dodatkowo podkreślić nowatorski charakter jego badań.

Przechodząc do części eksperymentalnej, chcę podkreślić że jestem pod wrażeniem zarówno ilości jak i systematyczności przeprowadzonych badań. Pan mgr inż. Zygmunt Drużyński wykonał „tytaniczną” pracę, przeprowadzając kilkadziesiąt syntez hybrydowych organiczno-nieorganicznych nanocząstek ZnO w podobnych układach za pomocą metaloorganicznej metody OSSOM z użyciem etylenu cynku jako prekursora cynku. W trakcie procesu optymalizacji zmianie ulegały przede wszystkim rodzaj wykorzystanego ligandu powierzchniowego, a także sposób utleniania prekursora cynku poprzez (i) bezpośrednią ekspozycję mieszaniny reakcyjnej na działanie powietrza atmosferycznego w temperaturze pokojowej lub (ii) poprzez dodatek wody w temperaturze  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  a następnie powolnego



ogrzewania do temperatury pokojowej. Bardzo istotnym elementem był dobór odpowiednich proligandów organicznych. W pierwszej kolejności wykorzystano organiczne związki o charakterze jonów obojnaczych, należące do grupy betain oraz sulfobetain. Zawierają one odseparowane fragmenty o ładunku dodatnim (czwartorzędowy atom azotu) oraz ujemnym (grupę karboksylową lub sulfonową). Doktorant do badań wybrał następujące proligandy z wymienionych grup związków: N,N,N-trimetyloglicynę (betainę), L-karnitynę, N-dodecylo-N,N-(dimetyloamonio)butanian, 3-(N,N-dimetyloktylamonio)propanosulfonian oraz 3-(1-pirydyno)-1-propanosulfonian. Dla porównania zastosowano również glicynę i N-metyloglicynę (sarkozynę). W drugim etapie badań jako proligandy wykorzystano organiczne sole choliny oraz czwartorzędowe sole fosfoniowe. Jako potencjalne stabilizatory Doktorant zastosował następujące substancje: bromek choliny, chlorek choliny, wodorotlenek choliny, diwodorocytynian choliny, dwuwinian choliny, bromek metylotrifenylofosfoniowy oraz bromek tetrafenylofosfoniowy. W ostatnim etapie badań, do syntezy hybrydowych układów nanocząstek ZnO, Pan mgr inż. Zygmunt Drużyński wykorzystał dwie imidazoliowe cieczy jonowe: dimetylfosforan 1,3-dimetyloimidazoliowy oraz etylosiarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, a także mrówczan metyloaminy, zaliczany do protycznych zasadowych cieczy jonowych. Opracowane hybrydowe nanomateriały zostały przebadane przy użyciu komplementarnych technik analitycznych, takich jak HRTEM, PXRD, DLS, FT-IR, UV-VIS, PL oraz TGA, w celu określenia ich struktury krystalicznej, morfologii, rozmiaru nanokryształów oraz właściwości optycznych. Dobór zastosowanych metod badawczych został starannie przemyślany, a ich wszechstronny i wzajemnie uzupełniający się charakter, w mojej opinii, pozwolił na realizację głównego celu pracy doktorskiej – powiązania właściwości fizykochemicznych otrzymanych funkcjonalnych organiczno-nieorganicznych nanomateriałów, opartych na nanokrystalicznym tlenku cynku (ZnO), z rodzajem zastosowanego stabilizatora oraz parametrami procesu syntezy. Nie mam większych uwag krytycznych do części merytorycznej przygotowanej pracy doktorskiej. Autor wykazał się umiejętnością planowania badań oraz poprawną interpretacją uzyskanych wyników, które znalazły odzwierciedlenie w dwóch publikacjach naukowych oraz jednym patencie. Struktura części doświadczalnej oraz realizowane badania zostały starannie przemyślane, zaplanowane i rzetelnie przeprowadzone.



Wszystkie opracowane nanocząstki zostały przebadane pod kątem dyspergowalności i stabilności w różnych rozpuszczalnikach polarnych, niepolarnych oraz w roztworach buforowych. Na podstawie uzyskanych wyników można jednoznacznie stwierdzić, że w większości przypadków Doktorantowi udało się opracować kontrolowaną i powtarzalną syntezę nanocząstek ZnO, charakteryzujących się stosunkowo małymi rozmiarami rdzenia nieorganicznego (<10 nm). Większość otrzymanych nanomateriałów wykazywała wyraźną luminescencję w świetle widzialnym, o barwie żółtej lub niebieskiej. Nanocząstki ZnO stabilizowane organicznymi jonami obojnaczymi, należącymi do grupy betain oraz sulfobetain, bardzo dobrze dyspergowały się w większości zastosowanych rozpuszczalników, zarówno polarnych, jak i niepolarnych, tworząc stabilne suspensje. Jedynie heksan powodował ich całkowite wytrącanie się z roztworu. Opracowane nanomateriały wykazywały interesujące właściwości optyczne, w tym względnie wysoką wydajność kwantową (średnio ok. 10–33%) oraz stosunkowo szeroką wartość FWHM (>100 nm). Szczególnie obiecujące wyniki uzyskał Pan mgr inż. Zygmunt Drużyński przy zastosowaniu soli fosfoniowych i imidazolowych cieczy jonowych jako proligandów. Przedstawione wyniki jednoznacznie potwierdziły istotny wpływ zastosowanego proligandu na właściwości otrzymanych nanocząstek ZnO.

Podsumowując, część doświadczalną pracy doktorskiej oceniam bardzo pozytywnie. Jednym z ważniejszych osiągnięć Doktoranta było opracowanie kontrolowanej syntezy nanocząstek ZnO stabilizowanych N,N,N-trimetyloglicyną, które następnie zostały wykorzystane jako modelowy układ warstwy transportującej elektrony do opracowania planarnego perowskitowego ogniwa słonecznego o sprawności 16,7%. **Dzięki domieszkowaniu warstwy nanocząstek ZnO w tym układzie solami amonowymi, uzyskano ogniwo słoneczne o rekordowym współczynniku konwersji energii słonecznej wynoszącym 21,9%.** Badania te były prowadzone w grupie prof. Grätzela w Lozannie. **Badania te jednoznacznie pokazują duży potencjał aplikacyjny opracowanych w pracy doktorskiej hybrydowych organiczno-nieorganicznych nanomateriałów, opartych na nanokrystalicznym tlenku cynku.**

Do powyższej części rozprawy mam również kilka pytań i uwag:

1. W części literaturowej na stronie 28 pojawia się wyrażenie „macierz reakcyjna”. Czy mogę prosić o rozwinięcie i podanie definicji tego pojęcia.



2. W części eksperymentalnej brak jest widm emisji dla nanocząstek ZnO stabilizowanych glicyną i jej pochodnymi oraz organicznych soli choliny. Czy mogę prosić tu o uzupełnienie i komentarz.
3. Jakie były główne wyzwania związane z metaloorganiczną metodą syntezy nanocząstek ZnO? Czy można ją w prosty sposób zaadaptować do skalowania procesów na potrzeby przemysłowe?
4. Co zdecydowało o wyborze konkretnych grup ligandów (zwitterionów, cieczy jonowych oraz soli organicznych) jako stabilizatorów nanocząstek ZnO? Czy można wskazać inne klasy związków, które mogłyby pełnić podobną funkcję, ale z lepszymi parametrami aplikacyjnymi? Który z zaproponowanych ligandów można wykorzystać na potrzeby przemysłowe?
5. Jakie parametry procesu okazały się najbardziej krytyczne dla zapewnienia wysokiej powtarzalności wyników?
6. Czy opracowane w pracy nanocząstki ZnO mogą znaleźć zastosowanie poza optoelektroniką, np. w katalizie, sensorach chemicznych lub medycynie?
7. Jak wiadomo, trwałość i stabilność w warunkach rzeczywistych to kluczowe parametry decydujące o praktycznym zastosowaniu cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych. W związku z tym chciałbym zapytać o stabilność opracowanych perowskitowych ogniw fotowoltaicznych. Czy przeprowadzono badania w tym zakresie? Jeśli tak, jaki jest ich średni czas pracy?

Chciałabym podkreślić, że powyższe uwagi i pytania mają charakter dyskusyjny lub wynikają z naukowej ciekawości i nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy jako całości. Podsumowując, jestem przekonana, że rozprawa Pana mgr inż. Zygmunta Wojciecha Drużyńskiego stanowi cenny wkład w rozwój wiedzy na temat syntezy hybrydowych organiczno-nieorganicznych nanomateriałów opartych na nanokrystalicznym tlenku cynku. Różnorodność zastosowanych metod badawczych świadczy o dużym doświadczeniu i zaangażowaniu Doktoranta, a także potwierdza jego znaczący potencjał jako naukowca i eksperymentatora.



## Podsumowanie i wnioski końcowe

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Zygmunta Wojciecha Drużyńskiego pt. *„Metaloorganiczne metody wytwarzania nanokryształów tlenku cynku z zastosowaniem związków stabilizujących o charakterze jonów obojnych oraz rozszerzenie metody o zastosowanie wybranych imidazoliowych cieczy jonowych”* stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego i technologicznego spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Zygmunta Wojciecha Drużyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Katarzyna Anton-Pastalnik*