

Warszawa, 14 Listopada 2023

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Wojewódzkiej

pt. „Otrzymywanie i charakterystyka nanokrystalicznych form tlenku cynku z homo- i heteroligandową otoczką organiczną”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Janusza Lewińskiego oraz dr inż. Małgorzaty Wolskiej-Pietkiewicz na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej. Praca skupia się przede wszystkim na opracowaniu generalnej metody wytwarzania nanokrystalicznych form tlenku cynku, stabilizowanych dwuskładnikową warstwą organiczną, oraz na analizie uzyskanych materiałów. Zatem zakres pracy jest dobrze osadzony w tematyce badawczej zespołu macierzystego. Temat badawczy podjęty przez kandydatkę jest niezwykle istotny zarówno z punktu widzenia badań fundamentalnych, jak i potencjalnych zastosowań tego rodzaju nanokrystalitów. Prosty zabieg, jakim jest wytworzenie mieszanej warstwy organicznej, umożliwia nie tylko łatwe sterowanie podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak rozpuszczalność czy reaktywność, lecz również istotnie wpływa na kształt czy rozmiar rdzenia nieorganicznego. Największym wyzwaniem w tego typu działaniach jest bez wątpienia kontrola tworzącego się pokrycia, czyli stosunek ligandów przed i po reakcji, oraz ich ułożenie na powierzchni nanokrystalitów. Drugim, równie istotnym wyzwaniem, oprócz charakterystyki analitycznej, jest zrozumienie zaobserwowanych zależności czy zjawisk. Niezwykle cieszy fakt, że kandydatka postanowiła sprostać obu tym wyzwaniom w swojej dysertacji. Jednakże, o tym, z jakim skutkiem, mowa poniżej.

Praca została przygotowana zgodnie z obowiązującą formą klasyczną, w myśl ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, art. 187, ust. 3. Drukowana w formie książeczki dysertacja ma standardowy układ, obejmujący podziękowania, listę skrótów, streszczenia w języku polskim i angielskim, przegląd literatury, rozdział opisujący badania własne z zakończeniem, krótką część eksperymentalną oraz wykaz cytowanej literatury. Całość zawiera 177 stron tekstu drukowanego. Warto podkreślić ogrom włożonego wysiłku w przygotowanie dysertacji, widocznego w ponad 100 stronach dyskusji (z załącznikami) i ponad 200 pozycjach bibliografii, świadczących o starannej analizie aktualnego stanu wiedzy. Dodatkowo, praca zachwyca zgrabnym formatem, idealnym do komfortowej lektury w różnych miejscach, zarówno przy biurku, jak i poza nim. Prosta szata graficzna i nietuzinkowa okładka dodają rozprawie estetycznego wyrazu.

Pod względem edytorskim praca prezentuje się bardzo dobrze, charakteryzując się stonowanymi kolorami, użyciem gradientów oraz czytelnymi rysunkami i tabelami. Jednakże, chciałbym zwrócić uwagę na kilka drobnych kwestii. Na przykład, na stronie 63, rysunek 19a-b, ze względu na ograniczenie do dwóch kolorów, trudno określić, które widmo należy do której próbki. Podobnie, na stronie 46, rysunek 13, z efektem halo, trudno zauważyć zmianę wielkości rdzenia NCs. Na stronie 62, rysunek 18, oraz stronie 77, rysunek 25, widoczne jest nieprawidłowe przedstawienie wiązania potrójnego w kwasie 10-

undecynowym w stosunku do obok leżącego wiązania pojedynczego.

W odniesieniu do języka, zauważyłem kilka nieścisłości, takich jak 'międzynarodowej' zamiast 'międzynarodowa' w wykazie skrótów, błędne użycie deklinacji w słowach 'reaktywność' na stronie 19 oraz '22-węglowy' na stronie 49. Również brak przyimka 'z' w wyrażeniu 'epitaksja wiązek elektronowych' na stronie 23 oraz brak litery 't' w słowie 'klastery' na stronie 41. Na stronie 23 zauważam również nieścisłość w użyciu terminu 'NC', który odnosi się do nanokrystalicznych półprzewodników, podczas gdy w wykazie skrótów jest używany wyłącznie w kontekście nanokryształów.

Ponadto, na stronie 32 błędnie przetłumaczono z angielskiego 'covalent bond classification', określając 'bond' jako 'związek'. Na stronach 167-172 brakuje kropek na końcu zdań opisujących widma IR dla każdej analizowanej próbki. Zaobserwowałem również niekonsekwencję w używaniu terminologii, taką jak stosowanie 'ligand' zamiast poprawnego 'proligand' (strona 132) lub naprzemiennie stosowanie terminów 'hydrodynamiczny' i 'solwodynamiczny', chociaż termin 'solwodynamiczny' jest bardziej odpowiedni w kontekście przeprowadzonych pomiarów DLS w roztworach niewodnych

Zauważyłem pewną monotonię podczas lektury, gdzie każda część dyskusji dotycząca własnych wyników zaczyna się i kończy w podobny sposób – od określenia rozmiaru, poprzez sposoby koordynacji ligandów, aż do zawartości warstwy organicznej. Przypuszczam, że podobne uczucie towarzyszyło również kandydatce, dlatego w pewnym momencie postanowiła umieścić opisy wyników z badań TEM, XPRD, IR oraz TGA w osobnych załącznikach na końcu rozprawy. Wrażenie *deja vu* nie opuszczało mnie nie tylko w opisie własnych badań, ale również podczas przeglądania części literaturowej. Na przykład, wyjaśnienie kwantowego efektu rozmiaru, pojawiające się po raz pierwszy na stronie 23, powtarza się chwilę później na stronie 24. Podobnie, na stronie 50 czytamy: „Najpowszechniej stosowaną metodą otrzymywania NPs stabilizowanych dwuskładnikową otoczką organiczną jest metoda *post-syntetycznej* wymiany ligandów oddziałujących z nieorganicznym rdzeniem NCs”, a na stronie 51 ten sam tekst pojawia się ponownie. Takich powtórzeń, w różnych formach, jest kilka. Rozumiem intencję kandydatki, która chciała ułatwić czytelnikowi przyswajanie informacji, jednak taka forma prezentacji materiału zakłóca płynność i utrudnia skupienie się na istocie badań.

Przechodząc do sedna pracy, kandydatka oparła całe swoje badania na opracowanej wcześniej w zespole metodzie OSSOM, polegającej na wytwarzaniu nanokrystalitów tlenku cynku z metaloorganicznych prekursorów typu Et-Zn-X. W celu uzyskania mieszanej otoczki organicznej prekursorzy wytwarzano poprzez reakcję Et₂Zn z mieszaniną dwóch proligandów, zazwyczaj kwasów, lub osobno z każdym z nich. W ostatnim etapie, mieszaninę prekursorów (przy okazji, dlaczego w drugiej metodzie inkubowano ją przez kolejne 24 godziny, str. 90?) poddawano działaniu tlenu i wody z powietrza, co ostatecznie prowadziło do uzyskania zamierzonego materiału nanokrystalicznego. W tym miejscu pojawia się pytanie dotyczące powtarzalności procedury, zwłaszcza biorąc pod uwagę zmienną wilgotność powietrza. Jak wygląda mechanizm tego procesu? Na stronie 29 kandydatka wspomina o centrach katalitycznych, jednak nie definiuje ich, ani nie omawia ich roli. Dodatkowo, na stronie 30 podaje dwa różne sposoby koordynacji jonów karboksylanowych (poprzez jeden lub dwa atomy tlenu) w

zależności od wybranej metody (sol-gel/OSSOM), a na stronach 68-69 (tabela 2) przedstawia jeszcze więcej możliwości. Czy istnieje związek między sposobem koordynacji a pH roztworu, defektami powierzchni czy naturą łańcuchów ligandów?

Mimo ambitnego celu pracy, nie podzielałam stwierdzenia kandydatki, zawartego w streszczeniu, że wytwarzanie dwuskładnikowych warstw na powierzchni nanokryształów stanowi duże wyzwanie dla współczesnej chemii. Jest to raczej obszar specjalistyczny, zarezerwowany dla wąskiego grona ekspertów. Problem związany z tymi warstwami dotyczy głównie kontroli ich składu chemicznego, a nie samego procesu wytwarzania. Ponieważ niektóre z warstw, jak przyznaje sama kandydatka, zostały przygotowane ponownie na potrzeby rozprawy, warto byłoby porównać wyniki w celu oceny powtarzalności metody. Tym bardziej, że z opisu trudno jednoznacznie ocenić, które wyniki zostały już opublikowane. Na przykład, na stronie 75, jednym z powtarzanych procesów było ultrawierwanie, jednak nie odnalazłem współczynnika sedymentacji w cytowanych odnośnikach 67 oraz 77. Ponadto, w kontekście używanych terminów, takich jak quasi-hydrofilowość, hydrofilowość i hydrofobowość, brakowało mi pomiarów kąta zwilżania, które potwierdziłyby sugerowane właściwości otrzymanych nanokryształów. Oczywiście, można przypuszczać z dużym stopniem prawdopodobieństwa, że powierzchnie pokryte np. łańcuchami alifatycznymi bądź pierścieniami aromatycznymi będą wykazywać właściwości hydrofobowe, jednak stopień tej hydrofobowości będzie zależeć przede wszystkim od sposobu koordynacji oraz stopnia pokrycia, co teoretycznie można by oszacować, mając wyniki pomiarów z TGA.

Ogólnie rzecz biorąc, jednym z głównych mankamentów tej rozprawy jest brak spójności w uzyskanych wynikach. Na pierwszy rzut oka zauważalne są znaczne rozbieżności, zwłaszcza w kontekście wymiarów nanokryształów. Na przykład, na stronie 64, tabela 1, średnice rdzeni oszacowane na podstawie TEM są znacząco wyższe niż te uzyskane z pomiarów XPRD (prawie dwukrotnie dla ZnO-X^4). Co ciekawe, na stronie 92, tabela 4, sytuacja jest odwrotna - średnica pozyskana z TEM jest zdecydowanie mniejsza niż ta określona z PXRD. Dodatkowo, nie zgadza się proporcja między grubością otoczki organicznej a rozmiarem rdzenia. Przykładowo, ZnO-X^5 o wielkości rdzenia 3,34 nm ma średnicę solwodynamiczną 12,88 nm, podczas gdy dla większych ZnO-X^4 ($d = 4,92$ nm), posiadających zbliżoną grubość powłoki organicznej, średnica solwodynamiczna wynosi zaledwie 6,84 nm. Analogiczna sytuacja występuje na stronie 118, tabela 7, gdzie ZnO-X^7 o najmniejszej średnicy rdzenia wg. PXRD ma jedną z największych średnic solwodynamicznych.

Ponadto, nie określono czym są pomiary optyczne związane z wartościami oznaczonymi górnym indeksem c (tabela 1, str. 64), a także współczynnika polidispersji dla nanokryształów pokrytych łańcuchami eterowymi. Zastrzeżenia budzi także sposób przedstawienia wyników obrazowania elektronowego. Na przykład, na rysunku 20 (e-f, lewa kolumna), strona 65, brakuje zdjęć w mniejszym powiększeniu dla ZnO-X^{5-6} , które mogłyby dostarczyć dodatkowych informacji na temat możliwej samoorganizacji nanokryształów, o której wspomina kandydatka, lecz niestety nie doprecyzowuje na stronie 81 w przypadku mieszanych warstw. Pręgi widoczne na rysunku 27c, strona 80, mogą rzeczywiście świadczyć o samoorganizacji $\text{ZnO-X}^3\text{X}^5$, jednak trudno je wyjaśnić sugerowaną anizotropią

typu Janusa.

Niewyjaśnionym zjawiskiem optycznym pozostaje również opalescencja (rys. 26, str. 78), która jest dobrze widoczna dla roztworów nanokryształów otrzymanych pierwszą metodą, lecz całkowicie nieobecna w roztworach nanokryształów z drugiej metody (rys. 32, str. 91). Czy przyczyna leży w obecności agregatów? Jeśli tak, to dlaczego sączenie nie zadziało, i czy próbowano wirowania? Dodatkowo, warto zapytać o rozpuszczalność nanokryształów, ponieważ ZnO-X^{5-6} strącają się w heksanie, podczas gdy ZnO-X^4 w acetonie, mimo teoretycznej hydrofobowości powyższych (str. 66).

Kolejnym, a zarazem najbardziej istotnym zagadnieniem w kontekście rozprawy, do którego chciałbym się odnieść, jest proces formowania się mieszanej warstwy na powierzchni nanocząstek. Dlaczego, aby określić molowy stosunek ligandów, zdecydowano się na zastosowanie techniki DNP-ssNMR, obciążonej koniecznością wymiany części karboksylanów na fosforany, zamiast skorzystać z klasycznej techniki ^1H NMR w roztworze? Czy brak bardziej precyzyjnej charakterystyki morfologii powierzchni wynika z niedoskonałości wybranej techniki pomiarowej czy analizy matematycznej? Dodatkowo, czy możliwe było oszacowanie składu procentowego, mając w niektórych przypadkach bardzo dobrze rozdzielone profile termiczne każdego z ligandów, np. na rysunku 30 c-d, stronie 87? Ciekawą obserwacją jest również rozkład zaadsorbowanego ligandu, który w odróżnieniu do wolnego proligandu, jest procesem wieloetapowym (rys. 23, str. 71). Czy na tej podstawie można było uzyskać dodatkowe informacje dotyczące rodzaju koordynacji ligandów i ich procentowego udziału, biorąc pod uwagę informacje pochodzące z danych IR? Korzystając z danych termograwimetrycznych, można byłoby również pokusić się o obliczenia gęstości upakowania ligandów, co mogłoby wyjaśnić stabilność oraz inne właściwości nanokryształów.

Ostatnim interesującym, ale niewyjaśnionym zjawiskiem, jest szybsza desorpcja (rozkład) otoczki heteroligandowej w porównaniu do wariantu homoligandowego (rys. 59, str. 139). Kandydatka również sugeruje (str. 81), że mniejsze średnice otrzymywanych nanocząstek przemawiają za obecnością mieszanej otoczki na powierzchni kryształitów. Jaką zatem pełni rolę ta otoczka w powstawaniu mniejszych nanokryształów, i dlaczego w metodzie II średni rozmiar jest jeszcze mniejszy niż w metodzie I (tabela 9, str. 123)? Różnice wynikające z zastosowania obu metod są również widoczne w przypadku udziału procentowego powłoki organicznej, co czasami prowadzi do niejednoznacznych konkluzji, takich jak stwierdzenie, że ligandy układają się losowo lub w mini-domeny (str. 96). Na koniec, kandydatka sugeruje, że zwiększenie udziału procentowego otoczki organicznej w $\text{ZnO-(X}^7\text{X}^9)^1$ oraz $\text{ZnO-(X}^8\text{X}^9)^1$ (str. 127) jest prawdopodobnie skutkiem mniejszej średnicy kryształitów. Pytanie brzmi, dlaczego ta zależność nie występuje w przypadku $\text{ZnO-(X}^7\text{X}^8)^1$, których średnica również jest wyraźnie mniejsza od tej otrzymanej pierwszą metodą? Sytuacja staje się jeszcze bardziej zagniatwana w przypadku warstw z fosforanami, gdzie każdy z trzech układów ma większą, taką samą, lub mniejszą zawartość otoczki organicznej w porównaniu do układów otrzymanych pierwszą metodą (str. 162).

Podsumowując, pomimo moich krytycznych uwag i pewnych niedociągnięć, uważam, że kandydatka wykonała solidną pracę, wykazując, że mieszane warstwy organiczne nie tylko są charakterystyczne dla



cząstek metalicznych, ale można je również skutecznie tworzyć na powierzchni nanokryształów tlenku cynku. Zauważono szereg zależności pomiędzy właściwościami nanocząstek a zastosowanymi ligandami, choć niektóre zjawiska nie zostały w pełni wyjaśnione. Te obserwacje stanowią punkt wyjścia do dalszego badania nowych zjawisk podstawowych oraz konstruowania innowacyjnych materiałów, na przykład opartych na samoorganizacji zarówno w roztworze, jak i na granicy rozdziału faz.

Dodatkowo, kandydatka wykazała się rozległą wiedzą zarówno w dziedzinie badanych materiałów, jak i w zakresie technik badawczych oraz ich praktycznego zastosowania. Zatem, w oparciu o ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce", stwierdzam, że praca spełnia wszystkie warunki formalne określone w rozdziale 2, art. 187 ust. 1-4. W związku z tym, wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Wojewódzkiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Warszawa, dnia 14 listopada 2023 roku

dr hab. Volodymyr Sashuk