UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE

prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy, Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
macyk@chemia.uj.edu.pl
(+48)126862494
www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

Kraków, 12.11.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Marii Cieślak pt. „Colloidal Zinc Oxide Nanocrystals: Organometallic Synthetic Approach, Functionalisation, Characterisation and Applications"

Nanocząstki półprzewodników od dłuższego czasu skupiają na sobie zainteresowanie naukowców, którzy poprzez świadome ich projektowanie celują nie tylko w uzyskanie pożądanej struktury, morfologii i właściwości fizykochemicznych, ale również pewnych cech funkcjonalnych. Mimo, że inżynieria nanomateriałów jako dziedzina badań zanotowała duży postęp w ostatnich dziesięcioleciach, możliwości kreowania nowych nanomateriałów półprzewodnikowych oferujących coraz bardziej pożądane cechy funkcjonalne z pewnością nie zostały jeszcze wyczerpane. Praca doktorska Pani mgr inż. Anny Marii Cieślak wpisuje się w nurt tych badań. Zrealizowana została na Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk pod opieką Pana prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego. Cel pracy zarysowany jest w jej tytule: „*Colloidal Zinc Oxide Nanocrystals: Organometallic Synthetic Approach, Functionalisation, Characterisation and Applications*", chociaż moim zdaniem w pracy brakuje jasno zdefiniowanego celu pracy, a cele cząstkowe czytelnik poznaje dopiero zanurzając się w lekturę kolejnych rozdziałów. Oczywiście, bardziej niecierpliwy czytelnik może wcześniej poznać cele czytając streszczenie pracy. Praca powstała w oparciu o realizację projektów badawczych finansowanych przez NCN (Preludium) i program Horizon 2020.

Rozprawa została napisana w języku angielskim, a streszczenie również w języku polskim. Na pochwałę zasługuje staranność językowa. W pracy znalazłem tylko nieliczne błędy gramatyczne i językowe, których nie warto przytaczać. Główna część rozprawy składa się z sześciu rozdziałów, w tym wprowadzenia do omawianych zagadnień i pięciu części przedstawiających kolejno syntezę nanocząstek ZnO, analizę składu i ich struktury, analizę struktury organicznej otoczki z OEG (oligo(glikolu etylenowego)), opis tworzenia większych układów i koniugatów nanocząstek, w tym fotoindukowane tworzenie takich struktur, a także testy fotosensybilizacji nanocząstek ZnO i ich wykorzystanie w fotokatalitycznej redukcji wody oraz jako materiału do konstrukcji ogniwa fotowoltaicznego. W rozdziale siódmym znajdziemy podsumowanie uzyskanych wyników, a w ósmym zebrane szczegóły eksperymentalne odnoszące się do wszystkich wcześniejszych rozdziałów pracy. Rozprawa

prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy, Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
macyk@chemia.uj.edu.pl, (+48)126862494, www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

zaopatrzona jest również w Appendix, w którym Autorka zebrała swoje osiągnięcia publikacyjne, patentowe i konferencyjne.

Wstęp zawierający przegląd literatury został starannie przygotowany i przedstawia najważniejsze strategie syntez koloidalnych materiałów półprzewodnikowych koncentrując się przede wszystkim na tlenku cynku i jego właściwościach fizykochemicznych, w szczególności zaś fotofizycznych. Autorka przedstawiła również elementy połączeń supramolekularnych kukurbiturili z nanocząstkami ZnO. Wstęp ten uważam za wartościowy, dający czytelnikowi dobry przegląd strategii projektowania trwałych układów koloidalnych, kontrolowania struktury układów typu rdzeń-otoczka (*core-shell*) i właściwości fotofizycznych takich cząstek. Pewien protest budzi we mnie jednak nazywanie kationów wodorowych ligandami (s. 22) – rozumiem, że nie chodzi tu o ligandy w znaczeniu używanym w chemii związków koordynacyjnych, jednak uważam, że użycie określenia np. modyfikator nie drażniłoby tak bardzo ucha chemika.

Opisy syntezy typu „*one-pot*" i charakterystyka nanocząstek ZnO oraz ich otoczki zbudowanej z OEG-COOH przedstawione zostały niezwykle szczegółowo (rozdziały 2-4). Autorka wykorzystuje wiele metod nie tylko charakterystycznych dla badań ciał stałych, ale również typowych dla chemii organicznej. Analizy IR, NMR i inne pozwoliły określić takie szczegóły jak średnia liczba cząsteczek ligandów na powierzchni nanocząstki, sposób oddziaływania ligandów między sobą oraz z cząsteczkami wody lub THF. To bardzo precyzyjne ustalenie struktury i zachowania się cząstek *core-shell* w wodzie z pewnością umożliwia zrozumienie chemii badanych układów, a skrupulatność tej analizy zasługuje na słowa uznania. Pewnym mankamentem przedstawionego podejścia, na który chciałbym zwrócić uwagę, to niedostatek poszukiwań różnych układów i porównywania ich ze sobą. Jest to charakterystyczne dla całej rozprawy, w której badania skupiają się na jednym tlenku metalu, jednej metodzie jego syntezy, jednym ligandzie stabilizującym układ koloidalny, jednym układzie makrocyklicznym, jednym układzie redoks (metylowiologen), jednym fotosensybilizatorze wykorzystanym w zastosowaniach fotokatalitycznych, jednym katalizatorze redukcji wody, itd. Porównanie różnego rodzaju układów, metod syntezy czy reakcji w moim odczuciu znacznie wzbogaciłoby pracę i umożliwiłoby dokonania wielu ciekawych wniosków wynikających z takich porównań.

Bardzo interesujący w pracy jest wątek funkcjonalizacji nanocząstek ZnO metylowiologenem przyłączanym do ligandów OEG. Taka modyfikacja umożliwia „programowalne" tworzenie na powierzchni cząstek kompleksów typu gość-gospodarz (*host-guest*). Szczególnie ciekawym jest przypadek łączenia cząstek nanokryształów poprzez wytworzenie łączników bazujących na kompleksach *host-guest*, powstających jako wynik reakcji fotochemicznej. Autorzy nazwali tą reakcję akronimem SALSA, od *semiconductor-assisted light-modulation of supramolecular assemblies*. Co ważne, dzięki redoksowym właściwościom metylowiologenu fotoindukowane powstawanie tych struktur jest odwracalne, a czynnikiem powodującym rozpad kompleksu jest tlen cząsteczkowy.

Zwieńczeniem rozprawy jest opisanie właściwości fotofizycznych nanocząstek ZnO, a także wykorzystanie ich w procesie fotokatalitycznej redukcji wody i w konstrukcji ogniwa

prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy, Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
macyk@chemia.uj.edu.pl, (+48)126862494, www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

fotowoltaicznego, którego efektywność była porównywalna z analogicznym, referencyjnym fotoogniwem zbudowanym na bazie tlenku tytanu(IV). Te przykładowe zastosowania nanocząstek tlenku cynku zakończyły się sukcesem, jednak przedstawione wyniki i zakres podjętych badań pozostawiają pewien niedosyt i prowokują do postawienia kilku pytań, na które chciałbym usłyszeć odpowiedź w trakcie publicznej obrony pracy:

1. Pierwsza moja wątpliwość dotyczy prezentowanych w pracy widm emisyjnych. Mimo, że wiele widm w całej rozprawie obejmuje swoim zakresem spektralnym wartość $2\lambda_{exc}$, na żadnym z widm nie zauważyłem charakterystycznego dla tej długości fali zwiększenia intensywności sygnału. Co jest przyczyną braku tych charakterystycznych cech widm emisyjnych?
2. Do fotosensybilizacji wykorzystano naturalny barwnik, betaninę, lub inaczej czerwień buraczaną. Ma on dość rozbudowaną strukturę, zawierającą oprócz chromoforowego fragmentu również część cukrową. Moim zdaniem cechy strukturalne betaniny, jak również jej podatność na procesy utleniania powodują, że wybór fotosensybilizatora mógł być nieoptymalny. Dlaczego Autorka zdecydowała się na taki wybór? Czy prowadzone były testy z innymi barwnikami, które mogłyby posłużyć do porównania efektywności i trwałości oczekiwanego efektu fotosensybilizacji?
3. Testy fotokatalitycznego rozkładu wody bazowały na równie arbitralnym doborze katalizatora, jakim był kompleks $[Fe_2(mcbdt)(CO)_6]$, według danych literaturowych naśladujący działanie hydrogenazy żelazowej. Również w tym przypadku nie opisano żadnych prób użycia innych materiałów o potencjalnie podobnej funkcjonalności. Co więcej, w zestawieniu wyników testów fotokatalitycznych nie zamieszczono danych dotyczących generowania wodoru pod nieobecność tego katalizatora, przez co w ogóle nie jest możliwa ocena przydatności jego zastosowania. Czy wykonywane były testy fotokatalitycznego rozkładu wody w układzie ZnO@OEG/B, bez katalizatora (por. Fig. 6.7)?
4. Podobne wątpliwości dotyczą wyboru „nieodwracalnego donora protonu", jakim był $(NH_4)_2[Co(H_2O)_5(\beta\text{-HAla})]_2[V_{10}O_{28}]\cdot 4H_2O$. Ten zdecydowanie nieoczywisty wybór nie został uzasadniony żadnymi testami porównującymi działanie układu fotokatalitycznego z i bez tego materiału. Wątpliwości budzi tu sam fakt wykorzystania związku, który sam potencjalnie może być fotoaktywny – mam tu na myśli zarówno centrum kobaltowe jak i wanadowe. Uważam, że konieczny jest tu komentarz dotyczący możliwości wykorzystania innych tzw. *sacrificial reagents*, w tym samej wody.
5. Z opisu prób budowy fotoogniwa perowskitowego na bazie opracowanych nanokryształów ZnO wynika, że układem odniesienia było podobne ogniwo wykorzystujące TiO_2 jako mediator transportu elektronów. Czy dla porównania próbowano wykorzystać również bardziej „typowe" podłoże ZnO?

prof. dr hab. Wojciech Macyk
Grupa Fotokatalizy, Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
macyk@chemia.uj.edu.pl, (+48)126862494, www.fotokataliza.pl; www.photocatalysis.eu

Z drobnych błędów, które w pracy dostrzegłem, chciałbym zwrócić uwagę na stwierdzenie „no optical absorption was observed for this product" (s. 60), które może być prawdziwe tylko w odniesieniu do określonego zakresu widmowego. Z kolei na stronach 138 i 150 pojawiły się błędy w podpisach rysunków 5.10 i 6.3c – na rysunkach nie ma kropkowanych i przerywanych linii, a na rysunku 6.3c zamieniono zapewne widma nanocząstek ZnO bez i z betainą.

Warto zauważyć, że wyniki większości badań opisanych w rozdziałach 2-6 zostały opisane w wieloautorskich publikacjach, które ukazały się w bardzo dobrych czasopismach, takich jak *Nano Energy*, *Nanoscale*, *Sustainable Energy & Fuels*, opublikowanych w latach 2016-2017. W pracach tych Pani Cieślak jest pierwszym lub drugim autorem. Ponadto Pani Cieślak jest współautorką sześciu innych publikacji, nie związanych bezpośrednio z tematem rozprawy, a także polskiego patentu. Na uznanie zasługuje fakt, że Doktorantka była laureatką prestiżowego stypendium START przyznawanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej.

Pomimo kilku krytycznych uwag, przedstawiona do oceny rozprawa Pani mgr inż. Anny Marii Cieślak stanowi wartościowy wkład w prace nad opracowaniem nowatorskich, koloidalnych roztworów tlenku cynku, które mogą znaleźć ważne zastosowanie tam, gdzie optyczne, fotofizyczne, fotochemiczne lub redoksowe właściwości ZnO odgrywać mogą istotną rolę. Autorka udowodniła swoją niezmierną wnikliwość w analizie struktury i właściwości fizykochemicznych opracowanych materiałów, chociaż na etapie testowania możliwości aplikacyjnych nanocząstek ZnO tej wnikliwości nieco zabrakło. Autorka bardzo sprawnie posługuje się wieloma technikami badania ciał stałych jak również materiałów organicznych i hybrydowych, a uzyskane przez nią wyniki zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych.

Uważam, że przedstawiona do oceny praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w artykule 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późniejszymi zmianami). Wnoszę zatem o dopuszczenie Panią mgr inż. Annę Marię Cieślak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

W. Macyk