Bartosz A. Grzybowski
Distinguished Professor & Group Leader
Center for Soft and Living Matter
Institute for Basic Science, UNIST Campus
Ulsan, Republic of Korea

Ulsan, February 1, 2023

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani Anny Cieślak

pt: „Colloidal Zinc Oxide Nanocrystals: Organometallic Synthesis Approach, Functionalisation, Characterisation and Applications"

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani Anny Cieślak została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Janusza Lewińskiego w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Praca była wspierana z szeregu polskich i zagranicznych źródeł grantowych, włączając w to środki pozyskane przez samą Doktorantkę w ramach np. Grantu Preludium, Grantu ufundowanego przez Instytut Paula Scherrera w Szwajcarii, jak i prestiżowego stypendium START przyznawanego dla wybitnych młodych uczonych przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej.

Praca oparta jest o merytorycznie spójny zbiór publikacji przedstawiony na str. 195 – na uwagę zasługują prace w prestiżowych czasopismach takich jak *Mater. Horiz.*, *Nanoscale*, *Nano Energy*, *Chem. Eur. J.* czy *J. Mater. Chem.* A. W dwóch przypadkach (*Nanoscale* 2017, *Nano Energy* 2016), Kandydatka jest pierwszym autorem, spełniając w ten sposób z naddatkiem zwyczajowe wymagania względem prac doktorskich (żeby nie być gołosłownym, z autopsji znam prace doktorskie obronione na Harvardzie w oparciu o, np., trzecie autorstwo na jednej publikacji średnich lotów). Same prace lokują się w szpicy nowoczesnej nanosyntezy funkcjonalnych nanomateriałów, co w przypadku grupy tak uznanego naukowca jak. Prof. Lewiński nie dziwi, acz świecić powinno przykładem dla innych grup badawczych w naszej umęczonej Ojczyźnie – tak powinna wyglądać praca doktorska i de facto tylko takich prac polska nauka potrzebuje!

Przechodząc do meritum, **Rozdział 1.** to dogłębny i przystępnie napisany (poprawnym acz jeszcze nie oksfordzkim angielskim) wstęp do problematyki syntezy i właściwości nanostruktur, a zwłaszcza nanostruktur ZnO. W szczególności, rozdział ten w przekonywujący sposób uwypukla różnice

Bartosz A. Grzybowski
Distinguished Professor & Group Leader
Center for Soft and Living Matter
Institute for Basic Science, UNIST Campus
Ulsan, Republic of Korea

pomiędzy tradycyjnymi syntezami typu sol-żel a syntezami opartymi o prekursory organometaliczne, na których praca Kandydatki się skupia i których zalety w przekonywujący sposób dokumentuje.

Rozdział 2. przekuwa te ogólne rozważania w czyn , prezentując elegancką, dwustopniową – acz "one pot" – syntezę prowadzącą do luminescencyjnych, rozpuszczalnych w wodzie nanokryształów ZnO. Na uwagę zasługuje użycie prostych prekursorów Et_2Zn i następcza funkcjonalizacja oligomerami glikolu etylenowego (OEG), które znane są ze swojej inertności chemicznej i biokompatybilności. Uznanie budzi też szeroka gama technik użytych do scharakteryzowania otrzymanych struktur – od NMR, poprzez TEM i HRTEM, PXRD, ATR-FTIR, DRIFT, aż po pomiary fotofizyczne.

Rozdział 3. opisuje badania, które w mojej ocenie stanowią przykład dobrej i dogłębnej nauki. Wiele prac skupia się na otrzymaniu nanokryształów o zadanych parametrach i/lub ciekawych właściwościach, opisując przy tym strukturę krystaliczną "jądra" lecz, w ogromnej większości, pomijając organizacje warstwy ligandów, mimo że to przecież ta monowarstwa i jej powierzchnia styku z materiałem nieorganicznym ("interface") jest odpowiedzialna za szereg właściwości. W przypadku opisanych w Pracy nanokryształów ZnO pokrytych ligandami OEG, Kandydatka użyła całej gamy technik eksperymentalnych (IR, PL, TGA, XPS, 1D/2D NMR, DLS, TEM), by dojść do kilku ciekawych wniosków. Otóż, mimo nowatorskiej metody syntezy, gęstość powierzchniowa ligandów (3.5 nm^{-2}) jest podobna to wartości raportowanej wcześniej dla innych metody syntezy. Jednak, co ciekawe, ligandy OEG tworzą dużo bardziej skomplikowaną otoczkę niż sądzono wcześniej – łączą się z powierzchnią chelatując Zn, ale czynią to na kilka sposobów (różne modalności chelatowania, również te używające "pomocniczo" wody jak i grup hydroksylowych). Dodatkowo, struktura monowarstwy jest w przeważającej części helikalna a nie, jak w innych pracach z tej dziedziny, amorficzna – wynikać to może z wysokiej jakości samej powierzchni nanocząstek złożonej z wysoko uporządkowanej fazy wurcytu. Te i inne właściwości warstwy OEG są dodatkowo badane w **Rozdziale 4.**, który skupia się na użyciu technik DLS (do wyznaczenia efektywnego promienia nanostruktury ZnO//OEG) oraz 1D NMR, NOESY, HSQC, DOSY (do zrozumienia "spuchnietej" struktury warstwy OEG jak również wyjaśnienia, przynajmniej w części, procesów dynamicznych zachodzących w tej warstwie jak i w jej najbliższym otoczeniu).

Bartosz A. Grzybowski
Distinguished Professor & Group Leader
Center for Soft and Living Matter
Institute for Basic Science, UNIST Campus
Ulsan, Republic of Korea

Rozdział 5 przechodzi z poziomu pojedynczych nanostruktur na poziom ich dynamicznych agregatów. W tym przypadku, proces agregacji i rozpadu jest kontrolowany za pomocą receptorów makromolekularnych jak również wzbudzenia ZnO za pomocą światła, które w efekcie prowadzi do powstania kationorodników wiologenu, MV. Same idee stojące za rozwojem tego system są już dość dobrze ugruntowane i sięgają roku ok. 2010 (w tym prace mojego własnego zespołu, jak również te będące wynikiem współpracy z zespołem Prof. Stoddarta). Nowatorskim aspektem jest na pewno użycie światła do wzbudzenia półprzewodnikowego "jądra" ZnO, które to wzbudzenie następnie kontroluje stan redox grup MV i ich dimeryzację. We wcześniejszych pracach, używane często były molekularne przełączniki azobenzenowe czy spiropyranowe, gdzie zmiana struktury następuje w obrębie danej grupy W tym kontekście "przekazanie wzbudzenia" z ZnO na jednostki MV jest bardzo eleganckie. To powiedziawszy, ten niezwykle ciekawy rozdział kończy się, na stronie 143, zdaniem, które pracy chluby nie przynosi. Zdanie to sugeruje, że tego typu dynamiczne systemy mają, nomen omen, świetlaną przyszłość w optoelektronice, fotowoltaice, katalizie czy nawet w obrazowaniu medycznym/biologicznym. Tego rodzaju twierdzenia były, być może, uprawnione ok. dekadę temu, gdy "nanoscale dynamic self-assembly, nDySA" było nowym tematem, wobec którego oczekiwania były bardzo wysokie. Dziś możemy już z cała pewnością powiedzieć, ze takie wizje były w dużej części nieuprawnione – owszem, są przykłady użycia nDySA do kontroli katalizy (nasz własny *JACS* 2010), ale nie są to systemy szeroko stosowane (włączając w to tzw. maszyny molekularne, za które przyznano Nagrodę Nobla, lecz nie poszły za tym zastosowania praktyczne). W optoelektronice, opisane w Pracy czasy agregacji i rozpadu są zdecydowanie za długie; w obrazowaniu medycznym, używanie kationorodników nie uzyska raczej zgody FDA z uwagi na szkodliwość owych wysokoreaktywnych związków względem DNA. W tym kontekście, moje pytanie i prośba do Kandydatki, żeby na Obronie pracy przygotowała bardziej dogłębną i realistyczną ocenę do czego tego typu dynamiczne systemy mogą się naprawdę przydać (a które ich aspekty to takie naukowe sci-fi).

Kontynuując powyższe rozważania, **Rozdział 7** również skupia się na potencjalnych zastosowaniach – i również do niego kieruje moje pytania, czy są to eksperymenty typu "proof-of-concept" czy faktyczne, ekonomicznie uzasadnione aplikacje. Istnieje cala masa niedrogich heterogenicznych elektro i fotokatalizatorów dla reakcji HER i OER. W tym kontekście, czy przykład ewolucji wodoru

Bartosz A. Grzybowski
Distinguished Professor & Group Leader
Center for Soft and Living Matter
Institute for Basic Science, UNIST Campus
Ulsan, Republic of Korea

z części 6.3 ma faktycznie potencjał rynkowy? Tego rodzaju wątpliwości nie mam co do ostatniej części 6.4 opisującej wykorzystanie ZnO/OEG NCs jako warstwy transportu elektronów w fotowoltaicznych ogniwach perowskitowych. To akurat zastosowanie ma świetlaną przyszłość – i mam nadzieje, że zostanie skomercjalizowane jako polski wynalazek (np. w ramach prężnie się rozwijającej formy Nanoxo). Jako że ta interesująca część jest potraktowana dość skrótowo, prosiłbym Kandydatkę o szersze rozwinięcie (ustnie, w czasie Obrony) tematyki tych badań i ich ewentualnej komercjalizacji.

Chciałbym tu jednak zdecydowanie podkreślić, ze powyższe pytania w żaden sposób nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę Pracy, a są jedynie motywowane chęcią bardziej szczegółowej dyskusji, która, mam nadzieję, będzie możliwa podczas Obrony.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska Pani Anny Cieślak jest oparta o bogaty materiał doświadczalny o znaczącej wartości poznawczej. Szeroki zakres przeprowadzonych badań i ranga uzyskanych oryginalnych wyników przyczyniają się do pełniejszego zrozumienia syntezy i właściwości unikatowych struktur ZnO. Jest dla mnie jasnym, że Doktorantka wykazała się nie tylko doskonałym zrozumieniem tematyki badań, ale i umiejętnością pracy tak zespołowej jak i indywidualnej. Dlatego też bez wahania stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska pt. „Colloidal Zinc Oxide Nanocrystals: Organometallic Synthesis Approach, Functionalisation, Characterisation and Applications" spełnia wymagania zarówno ustawowe, jak i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pani Anny Cieślak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie z uwagi na unikatowość badań i ich dużą wagę naukową, wnoszę o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.

Bartosz A Grzybowski
Distinguished Professor/Group Leader
UNIST/IBS Center for Soft and Living Matter
nanogrzybowski@gmail.com
+82-52-217-5522