



Dr hab. inż. Joanna Ortyl, Prof. PK
Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki
Wydział inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej
Zespół Fotochemii Stosowanej
Ul. Warszawska 24
31-155 Kraków

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Hanny Woźnicy
pt. "Synteza i charakteryzacja koloidalnych studni kwantowych na bazie kadmu
oraz ich heterostruktur"

zrealizowanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Artura Podhorodeckiego
oraz promotora pomocniczego- dr inż. Mateusza Bańskiego

Recenzja została opracowana na podstawie decyzji
Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne na
Politechnice Wrocławskiej

Informacje dotyczące pracy doktorskiej i dorobku naukowego

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została zrealizowana w Katedrze Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki, Politechniki Wrocławskiej. Na promotora pracy powołano prof. dr hab. inż. Artura Podhorodeckiego oraz na promotora pomocniczego dr inż. Mateusza Bańskiego.

Praca doktorska wymogi formalne

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Hanny Woźnicy stanowi pracę pisemną w postaci rozprawy doktorskiej. Dysertacja liczy 165 stron i składa się z siedmiu rozdziałów, na które składa się wstęp obejmujący część literaturową, następnie kolejnym rozdziałem jest opis materiałów i metod stanowiący opis części eksperymentalnej, następne rozdziały od numeru 3 do numeru 6 włącznie opisują

Dr hab. inż. Joanna Ortyl, Prof. PK
Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki
Wydział inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej
Zespół Fotochemii Stosowanej

ul. Warszawska 24
31-155 Kraków
e-mail: jortyl@pk.edu.pl
tel.: +48 51 1970329



badania własne wraz z analizą wyników i ich dyskusją, rozdział siódmy stanowi podsumowanie. Integralną częścią pracy doktorskiej jest wykaz dorobku naukowego Doktorantki oraz bibliografia obejmująca 149 pozycje literaturowe, które zostały dobrane w sposób właściwy. Do rozprawy doktorskiej dołączone zostało też wymagane zapisami ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. prawo o szkolnictwie wyższym i nauce streszczenie pracy doktorskiej w języku polskim i języku angielskim.

Rozdział stanowiący wprowadzenie stanowi kompleksowy przegląd literaturowy dotyczący tematyki zagadnienia związanego z opisem nanokryształów (NC) koloidalnych w szczególności metod ich syntezy z uwzględnieniem morfologii ich struktury typu rdzeń/płaszcz. W tej części pracy doktorskiej opisany został stan techniki w odniesieniu do dotychczas opracowanych metod syntezy nanokryształów koloidalnych co daje czytelnikowi możliwość zapoznania się z najnowszymi osiągnięciami w zakresie tematyki prezentowanej pracy doktorskiej. Ważnym aspektem w tej części pracy jest zwrócenie uwagi, iż nie tylko istotny jest rozwój nowych materiałów, ale przede wszystkim podjęcie wysiłku związanego z optymalizacją syntezy tych materiałów i uzyskiwaniem efektywnych oraz powtarzalnych metod otrzymywania ze zwróceniem uwagi na takie aspekty jak stosunek produktów pożądaných do ubocznych (np. nanopłytek do kropek kwantowych), identyfikacja czynników związanych z preparatyką nanopłytek, które determinują ich właściwości optyczne. Analiza literatury pozwoliła Doktorantce na sformułowanie celu i zakresu badań jednocześnie wskazując, na szereg zagadnień które wymagały rozwiązania oraz jakie stały się tym samym podstawą do realizacji przedłożonej pracy doktorskiej.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że część wyników zaprezentowanych w pracy doktorskiej została opublikowana w czasopismach naukowych znajdujących się w wykazie JCR (posiadających współczynnik Impact Factor). Wyniki pracy doktorskiej zostały między innymi opublikowane w czasopiśmie **Materials Science and Engineering: B** w artykule pt.: „Two-dimensional CdSe-CdS heterostructures with thick shell grown at room temperature” vol. 296, 2023, 116540 autorstwa H. Woźnica, M. Bański, A. Podhorodecki oraz w czasopiśmie **International Journal of Molecular Sciences** w pracy pt.: „CdS Nanoplates Modification as a Platform for



Synthesis of Blue-Emitting Nanoparticles", 2021, vol. 22, 6477 autorstwa A. Lesiak, M. Bański, H. Woźnica, A. Żak, J. Cabaj, i A. Podhorodecki). Z kolei sam sposób otrzymywania nanocząstek o wysokiej wydajności kwantowej z nanopłytek na bazie kadmu jest również przedmiotem **zgłoszenia patentowego (P.437324) z 17.03.2021**, którego współautorką jest Doktorantka.

Reasumując, **przedłożona do recenzji praca doktorska spełnia wymogi ustawowe i zwyczajowe przyjęte dla tej formy prezentacji rozprawy doktorskiej.**

Praca doktorska - ocena merytoryczna

Tematyka, zakres pracy i interpretacja uzyskanych wyników badań wraz z omówieniem wyników

Wiodącym celem przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej jest przede wszystkim opracowanie syntez uwzględniających małą liczbę etapów i pozwalających na łatwą kontrolę parametrów reakcji otrzymywania koloidalnych studni kwantowych na bazie kadmu oraz heterostruktur z kwazi-dwuwymiarowym rdzeniem. Szczególny nacisk położono w niniejszej pracy na analizę czynników kontrolujących kształt, rozmiar i właściwości optyczne syntezowanych nanostruktur, przy jednoczesnym określeniu potencjału aplikacyjnego (w tym wdrożeniowego) w odniesieniu do opracowanych nowych metod syntetycznych tego typu materiałów optycznych. Syntezy optymalizowano z myślą o ograniczaniu skomplikowania procesów, możliwości ich skalowania i wytwarzania struktur w sposób powtarzalny i kontrolowany. **Podsumowując uważam podjęcie takiego tematu za jak najbardziej uzasadnione i dodatkowo niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i aplikacyjnego punktu widzenia.**

W pierwszym rozdziale opisującym badania własne Doktorantka skupiła się na pracach badawczych związanych z mechanizmem kontrolowania kształtu nanokryształów CdS za pomocą stężenia prekursora octanowego w reakcji typu heating-up. Dla różnych ilości octanu cynku uzyskano struktury zero-, jedno- i dwuwymiarowe (inaczej kropki, pręty i płytki kwantowe). W dalszej części Doktorantka opracowała metodę syntezy typu one-pot dla nanopłytek (NPL)

Dr hab. inż. Joanna Ortyl, Prof. PK

Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej
Zespół Fotochemii Stosowanej

ul. Warszawska 24
31-155 Kraków
e-mail: jortyl@pk.edu.pl
tel.: +48 51 1970329



koloidalnych CdS, w ramach których to prac zidentyfikowane zostały warunki reakcji, dla których możliwe było uzyskanie czystej populacji nanopłytek siarczku kadmu o grubości 3,5 monowarstw (ML) oraz mieszanek populacji 2,5, 3,5 i 4,5 ML. W trakcie prowadzonych badań uzyskiwane materiały na różnych etapach syntezy były charakteryzowane metodami spektroskopii optycznej oraz mikroskopii elektronowej. Efektem tych prac jest zoptymalizowanie metody syntezy, która opiera się na podejściu heating-up, to znaczy zmieszaniu wszystkich składników reakcji i ich wspólnym podgrzewaniu do określonej temperatury, bez ingerencji w skład mieszaniny podczas reakcji. Doktorantka wskazała także na determinujący wpływ temperatury, która przesuwą równowagę reakcji w kierunku otrzymywania nanopłytek CdS o większej grubości.

W kolejnej części pracy Doktorantka porównała metody heating-up oraz hot-injection, dokonując szczegółowej analizy wzrostu nanopłytek CdSe za pomocą spektroskopii optycznej in situ opartej na unikalnej analizie widm absorpcji i fotoluminescencji w trakcie syntezy. Na podstawie zrealizowanych badań Doktorantka wskazała wady i zalety obu metod. Główną przewagą podejścia hot-injection jest stosunkowo lepsza jakość optyczna otrzymywanych nanokryształów (wyższa wydajność kwantowa, mniej defektów), natomiast dużą zaletą heating-up jest prostota i skalowalność syntezy oraz możliwość jej ścisłego kontrolowania. Ponadto Doktorantka wykazała, że istniejące różnice w wydajności kwantowej i czystości spektralnej między materiałami uzyskiwanymi obiema metodami zanikają po naroście płaszczka. Dlatego jako ważny wniosek przeprowadzonych badań na tym etapie Autorka określiła, że pomimo, że pod względem parametrów optycznych metoda heating-up nie daje tak dobrych rezultatów jak metoda hot-injection, to po kolejnym etapie (wzroście płaszczka) i odpowiedniej inżynierii powierzchni, płytki wykonane obiema metodami charakteryzują się porównywalną jakością.

W części trzeciej Doktorantka zaprezentowała z kolei unikalną niskotemperaturową procedurę narostu grubych (do 24 monowarstw) płaszczki siarczku kadmu. Niewątpliwym osiągnięciem Doktorantki jest opracowanie i zaproponowanie metody syntezy tych materiałów, która jest typu one pot, jest



maksymalnie uproszczona i nie wymaga specjalistycznej aparatury ani atmosfery gazu obojętnego.

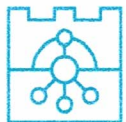
Czwarta część rozprawy dotyczy wpływu modyfikacji post-syntetycznych na wydajność kwantową nanopłytek bazujących na kadmie i jego heterostrukturach. W tym rozdziale Doktorantka skupiła się na uzyskaniu rozwiązania związanego ze spadkiem wydajności kwantowej (QY) podczas oczyszczania nanopłytek po wzroście płaszcza. Wgrzewanie próbek po syntezie ani zmiana metody oczyszczania z wytrącania na chromatografię kolumnową nie doprowadziły Autorki do zadowalających rezultatów. Jednak najlepsze efekty (wzrost QY z 15% do 40%) Doktorantka uzyskała na drodze modyfikacji procesu oczyszczania strąceniowego, który polegał na dodatku trioktyloaminy oraz kombinacji octanu cynku i kwasu nonanowego w odpowiednich momentach procesu.

W efekcie zrealizowanych prac eksperymentalnych Doktorantka zaproponowała szereg rozwiązań pozwalających na przyjazną środowisku, kontrolowaną syntezę nanokryształów koloidalnych. **Oceniając całość pracy stwierdzam, że stanowi ona oryginalne i kompleksowe podejście do projektowania oraz otrzymywania materiałów jakimi są koloidalne studnie kwantowe na bazie kadmu z uwzględnieniem materiałów na bazie heterostruktur kadmu.**

Sposób przedstawienia wyników badań wraz z ich omówieniem, w tym przy zastosowanych różnorodnych metodach badawczych oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktorantki zarówno w zakresie nauk fizycznych, inżynierii materiałowej jak i nauk chemicznych.

W związku z powyższym uważam, że przedłożona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Hanny Woźnicy prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie nauki fizyczne o czym świadczy wysoki poziom merytoryczny prezentowanych wyników oraz niewątpliwie dowodzi umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę.

Praca doktorska - ocena merytoryczna **Uwagi krytyczne i pytania**



Nie mam istotnych uwag krytycznych do rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Hanny Woźnicy. Praca ta została przygotowana bardzo starannie. Stanowi też niewątpliwie przyczynek do poszerzenia wiedzy na temat syntezy materiałów w postaci nanopłytek koloidalnych będących układami na bazie kadmu i jego heterostruktur z wykorzystaniem stosunkowo nieskomplikowanych, ekonomicznych i szeroko-dostępnych metod syntetycznych z jednoczesnym zaproponowaniem metodologii związanej z monitorowaniem on-line oraz in-situ prowadzonych reakcji chemicznych, które uwzględniają możliwość kontrolowania właściwości optycznych syntezowanych materiałów.

Recenzowana praca, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań, które podzieliłabym na dwie grupy tj. usterki edytorskie oraz uwagi polemiczne. Usterki edytorskie dotyczą przede wszystkim tzw. literówek, i nie stanowią istotnych błędów lub uchybień. W zakresie uwag edytorskich przywołam tylko dwie uwagi, mianowicie:

- 1) W pracy doktorskiej znajduje się osobny rozdział zatytułowany „Wykaz skrótów”, jednak istnieje pewna część skrótów występujących w pracy, które nie zostały uwzględnione w owym wykazie, przykładowo skróty ze strony 25 (MBE – *molecular beam epitaxy*, MOCVD – *metalorganic chemical vapour deposition*), skróty ze strony 31 (HI – *hot injection*, HU – *heating up*) oraz skróty ze strony 35 (CS, CC) itd. Nie jest zrozumiały sposób wyboru lub kryterium jakie przyjęła Autorka w wyborze skrótów, które powinny znaleźć się w wykazie, a które nie.
- 2) W pracy występuje szereg wyprowadzeń i wzorów które nie są ponumerowane, uważam że odpowiednie ponumerowanie tych elementów ułatwiłoby śledzenie toku wypowiedzi Autorki w kwestiach związanych odnoszeniem się do kolejnych równań.

Z zakresu uwag merytorycznych i polemicznych wymieniałabym następujące:

- 1) W streszczeniu pracy doktorskiej pojawia się sformułowanie „...intencją było wytworzenie procedur dobrze opisanych i łatwych do odtworzenia ...”,



w związku z tym mam pytanie do Autorki co rozumie przez pojęcie „łatwe” do odtworzenia? Co w rozumieniu osoby z doświadczeniem w zakresie syntezy nanostruktur kwantowych może być rozumiane jako łatwe? Tutaj dodatkowo uwaga mająca bardziej charakter polemiczny albowiem rodzi się pytanie czy Doktorantka spotkała się z procedurami syntezy kropek kwantowych, które nie są odtwarzalne lub w sposób jednoznaczny nie dają wytycznych związanych z możliwościami odtworzenia opisanych procedur? Czy wynika to z ochrony know-how autorów takich prac czy też z braku powtarzalności opisywanych procedur i czy jest cechą charakterystyczną dla syntezowanych materiałów?

- 2) Z kolei na stronie 27 Autorka pisze „...W literaturze jako pierwsze pojawiły się wzmianki o koloidalnych studniach kwantowych CdSe (...) wkrótce badania rozszerzono o inne materiały półprzewodnikowe z grupy II-IV: CdS [14-16], CdTe [17-19], ZnS [20-21], ZnSe [22-23] i ZnTe [24]. Spośród nich synteza struktur na bazie kadmu jest najlepiej opanowana, podczas gdy cynkowe NPL wciąż sprawiają wiele trudności...”. Tutaj prosiłabym tylko o wyjaśnienie co Doktorantka rozumie pod pojęciem „najlepiej opanowane” czy chodzi tu o powtarzalność syntezy, możliwość jej skalowania, czy o możliwość kontrolowania właściwości optycznych uzyskiwanych nanostruktur na bazie kadmu?
- 3) Od strony 50 pracy doktorskiej Autorka opisuje warsztat badawczy związany z unikatową aparaturą stanowiącą podstawę do pomiarów on-line w wersji przepływowej umożliwiającej monitorowanie właściwości absorpcyjnych i luminescencyjnych produktów reakcji otrzymywanych w trakcie syntezy nanostruktur w omawianej dysertacji. Do niniejszego zagadnienia mam serię pytań związanych z aspektami technicznymi, które nie zostały ujawnione w dysertacji. Mianowicie:
 - a) Bardzo interesujące jest zastosowanie spektrometrów z matrycą CCD i tutaj Doktorantka jasno podaje parametry wykorzystywanego urządzenia, jednak przykładowo cały układ składał się z lampy halogenowo-deuterowej czy można wskazać producenta tego elementu? Stosowano diody LED jako źródło wzbudzenia, o jakiej intensywności i jak kontrolowano (czy był zastosowany sterownik) parametry tych źródeł światła?



- b) Jakie parametry optyczne posiadały wykorzystane w całym układzie światłowody (przykładowo informacje na temat transmitancji, długości poszczególnych światłowodów i ich ułożenia a tym samym drogi optycznej)?
- c) Jaka była odległość światła wzbudzenia od holderu pomiarowego? Czy holder pomiarowy był w jakiś sposób termostatowany? Tym samym w jakiej temperaturze były wykonywane pomiary prowadzone na tym układzie? Czy w temperaturze otoczenia (pokojowej) czy raczej w temperaturze prowadzonych reakcji chemicznych, których produkt był monitorowany spektroskopowo?
- d) Czy Doktorantka zastanawiała się nad możliwością zoptymalizowania układu pomiarowego, który niewątpliwie daje duże możliwości posykiwania informacji o syntezowanym produkcie w czasie reakcji on-line?
- e) Czy Doktorantka widzi możliwość realnego wdrożenia metodologii bazującej na spektroskopii optycznej in situ opartej na analizie widm absorpcji i fotoluminescencji w trakcie przemysłowej syntezy nanostruktur kwantowych? Ewentualnie proszę o analizę i informacje jakie potencjalne ograniczenia rozpoznaje Doktorantka w ewentualnym wdrożeniu tej technologii?
- f) Dodatkowo tutaj pytanie w jaki sposób obecnie w przemyśle monitoruje się tego typu reakcje syntezy układów nanostrukturach w postaci choćby przykładowo kropek kwantowych?
- 4) W rozdziale 3 Doktorantka opisuje optymalizację syntezy nanokryształów siarczku kadmu z użyciem różnej ilości octanu cynku(II). W konsekwencji zauważono, że małe stężenie tego odczynnika w reakcji prekursorów kadmu i siarki w postaci $(\text{Cd}(\text{OA})_2$ oraz $\text{S}(\text{OA})_2$) prowadzi do formowania kropek kwantowych CdS. Z kolei jego stopniowe zwiększanie prowadzi do formowania prętów i płytek kwantowych CdS. Doktorantka na podstawie badań udowodniła że stosowany octan cynku(II) nie ulegał wbudowaniu w strukturę nanopłytek ale jednocześnie był nieodzowny do anizotropowego wzrostu nanopłytek CdS. Dlatego też rodzi się tu pytanie czy finalnie określono jaką rolę



w syntezie nanostruktur siarczku kadmu pełni octan cynku(II)? Czy istotną rolę spełniają tu jony octanowe czy też jony cynku, lub może istnieje jakiś efekt ich synergistycznego działania, skoro zastosowanie octanu kadmu(II) nie dało efektu obserwowanego w przypadku zastosowania $Zn(Ac)_2$?

- 5) W ostatnich latach coraz szerzej dostrzegany jest aspekt zrównoważonego rozwoju, a w konsekwencji dążenie do wprowadzenia proekologicznych praktyk w procesach produkcyjnych. Z uwagi, iż w znacznej mierze niniejsza praca doktorska dotyczy opracowywania nowych metody syntezy nanostruktur koloidalnych opartych o kadm i jego układy heterostrukuralne, dlatego też zrodziło się pytanie o aspekty związane z ekoprojektowaniem. Mianowicie:

1A) Czy zaproponowane innowacyjne metoda syntezy niskotemperaturowej narostu grubych (do 24 monowarstw) płaszczy siarczku kadmu (rozdział 5 w pracy doktorskiej) odpowiada na wyzwania stawiane procesom gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ)?

1B) Dodatkowo w jaki sposób ten nowy według Doktorantki ulepszony sposób otrzymywania nanostruktur odnosi się do zasad 6R?

1C) W ujęciu zasad 6R która z metod heating-up czy hot-injection uzyskiwania nanostruktur nanopłytek CdSe, ma większy potencjał związany z jej proekologicznym i pro-środowiskowym zastosowaniem?

- 6) W pracy doktorskiej wskazanych zostało wiele potencjalnych kierunków rozwoju technik otrzymywania nanopłytek kwantowych, jednak tutaj prosiłabym Autorkę o przedstawienie, które z opracowanych przetomowych osiągnięć prezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej mają możliwość przemysłowego zastosowania? Prosiłabym o krytyczne odniesienie się do swoich osiągnięć i w niniejszym podsumowaniu prosiłabym uwzględnić kierunki zastosowania opracowywanych materiałów, które potencjalnie Autorka uważa za potencjalnie obiecujące?

Wymienione przeze mnie drobne niedociągnięcia oraz szereg pytań i uwag bardziej o charakterze polemicznym niż wskazujących na uchybienia niniejszej dysertacji w



żadnym stopniu nie umniejszają mojej wysokiej pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Z kolei postawione powyżej pytania są zaproszeniem do dyskusji naukowej w trakcie publicznej obrony.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji dysertacja Pani mgr inż. Hanny Woźnicy zawiera szereg elementów nowości naukowej tym samym stanowi istotny wkład w rozwój dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne. Ponadto oceniana praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a zatem spełnia wymogi formalne zawarte w obowiązujących przepisach ustawowych.

W związku z powyższym stwierdzam, że opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w przez Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U.z 2022 r. poz. 574ze zm.) **formułuję więc na tej podstawie wniosek do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne na Politechnice Wrocławskiej o przyjęcie pracy doktorskiej i dopuszczenie Pani mgr inż. Hanny Woźnicy do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.**



Dr hab. inż. Joanna Ortyl, Prof. PK

Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki
Wydział inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej
Zespół Fotochemii Stosowanej