

Witold Łojkowski, Prof.
Instytut Wysokich Ciśnień PAN
Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa,
w.lojkowski@labnano.pl
www.labnano.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Joanny Zakrzewskiej:

„Koloidalne nanokryształy metali szlachetnych i ich bimetaliczne stopy o kontrolowanym składzie i strukturze: synteza, charakterystyka, właściwości”

Promotor: prof. Paweł Uznański

Podstawa Recenzji: Powołanie na Recenzenta przez Radę Naukową Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN na 148 posiedzeniu w dniu 07 marca 2022 roku.

Recenzja

1. Zakres pracy.

Praca dotyczy syntez nanokryształów składających się z palladu i srebra, przy czym metoda syntezy powinna pozwolić na uzyskanie cząsteczek o zadanym składzie, od czystego srebra do czystego palladu, ze składami pośrednimi. Nanocząstki mają tworzyć zawiesiny koloidalne. W tej pracy tworzone są nanocząstki o rozmiarach 10 nm.

W pracy zajmowano się również nową metodą syntez takich nanocząstek i ustaleniem mechanizmów reakcji. Dokonano wnikliwej charakteryzacji nanokryształów i opisano ich strukturę. Opisano molekuly przymocowane do powierzchni nanokryształów.

Podjęto wstępne próby zastosowania nanokryształów jako detektorów wodoru. Stworzono z nich przewodzące warstwy, których przewodnictwo elektryczne zależy od stężenia wodoru w atmosferze azotu a czujnik reaguje na stężenia do 5%.

Jest to ambitny program badawczy. Ambicja pracy, sposób jej wykonania oraz podjęcie ciekawego tematu uzasadniają przystąpienie do jej publicznej obrony.

2. Tematyka pracy w świetle obecnych kierunków rozwoju nanotechnologii.

Syntezy nanokryształów to od dziesiętków lat jeden z najważniejszych nurtów nanotechnologii. Dynamicznie rozwijają się prace w kierunku, który można nazwać nanoarchitekturą. Tworzy się nanostruktury o złożonych składach: domieszkowane, o strukturze rdzeń-powłoka, klastry nanocząstek. Oczekuje się nowych właściwości. Jest to ogromny obszar badań i mimo tysięcy publikacji jesteśmy dopiero na początku tej drogi.

Od setek lat prowadzone są oparte o wiedzę o termodynamice badania nad tworzeniem stopów. W znacznym stopniu poznane są diagramy fazowe, na podstawie których przewiduje się strukturę stopów i granice rozpuszczalności składników. Jednak w przypadku nanokryształów ta wiedza jest mało przydatna. Faza jaką przyjmuje nanokryształ zależy od jego rozmiaru. Rozmiar lub powierzchnia właściwa, stały się parametrem termodynamicznym na równi z temperaturą, składem atomowym, ciśnieniem. Zatem przy przewidywaniu składu fazowego nanocząstek klasyczna wiedza jest mało przydatna.

Jako stop zwykle rozumie się zazwyczaj roztwór stały, w którym jeden z pierwiastków jest rozproszony w drugim. Stop powstaje w wyniku dyfuzji. Nanostruktury otrzymywane są w stosunkowo niskich temperaturach. Wtedy dyfuzja pierwiastków dla uzyskania równowagi termodynamicznej i stworzenia roztworu jest niemożliwa. Struktura jest determinowana czynnikami kinetycznymi i przez mechanizm syntezy. Nanostruktury tworzone przez dwa pierwiastki mogą przybierać wiele form. Rozróżnienie jaka jest faktyczna struktura jest trudnym zadaniem, gdyż składniki mają rozmiary rzędu nanometru. Również sposób klasyfikacji nanostruktur na ich różne rodzaje nie jest jeszcze dostatecznie rozwinięty.

Doktorantka w swojej pracy zmierzyła się ze wszystkimi wyzwaniami tworzenia złożonych nanokryształów i w każdym z nich udało się jej osiągnąć sukces.

3. Ocena rozdziałów pracy.

3.1. Część literaturowa – Rozdział 4.

Spis literatury pokazany w Rozdziale 4 jest bardzo obszerny. Cytowanych jest 172 prac. Przegląd skupia się na metodach syntezy, cechach nano-palladu i nano-srebra, zastosowaniach tych metal w sensorach wodoru, oraz na mechanizmach syntezy. Rozdział powinien kończyć się podsumowaniem stanu wiedzy w zakresie pracy i uzasadnieniem podjęcia badań.

3.2. Hipoteza badawcza i cel naukowy pracy – Rozdział 5.

Są one ambitnie sformułowane. Jednak w moim odczuciu powinny one być wyraźnie wydzielone z tekstu. Można znaleźć zdania: „Nasuwało się przy tym pytanie...” ; „Można było oczekiwać...”; „Spodziewano się wytworzenia...”; „Wyniki prac własnych sugerowały...”. „Pojawiło się pytanie o wpływ ...”, „Niewiele do tej pory wiadomo”; Takie zdania pośrednio sugerują tezy pracy.

Zdanie „*Celem pracy była synteza i charakterystyka bimetalicznych nanocząstek palladu, srebra i szeregu stopów Pd/Ag, wytwarzanych z karboxylanowych soli tych metali oraz ich aminowych adduktów, które były do tego celu po raz pierwszy zsyntezowane i scharakteryzowane*” mogło być skrócone.

Sugeruję lepsze przedstawienie tezy pracy i jej celów w czasie Publicznej Obrony. Szeroki zakres pracy pozwala na napisanie głównych pytań pracy oraz pytań uzupełniających.

Sposoby formułowania celów i tezy mogą być różne w różnych ośrodkach naukowych. W związku z tym, jeśli się myślę w mojej ocenie tego rozdziału, to chętnie wysłucham wyjaśnień doktorantki.

3.3. Część eksperymentalna - Rozdział 6.

Ten rozdział opisuje metody syntezy nanokryształów. Jest napisany w sposób pozwalający specjalistom z tej dziedziny powtórzyć proponowane syntezy.

3.4. Uzyskane wyniki i ich analiza - Rozdział 7.

Jest to imponujący rozdział, liczący 80 stron. Podrozdziały 7.1-7.4 pokazują wyniki syntezy nanokryształów Ag i Pd oraz analizują etapy pośrednie reakcji. Każdy podrozdział zawiera krótkie podsumowanie. Zidentyfikowano etapy pośrednie reakcji i mechanizm reakcji. To duże osiągnięcie naukowe.

Wątpliwości budzi podpis pod Rysunkiem 37 i 48. Wydaje mi się, że to zdjęcia TEM a nie SEM.

Podrozdziały 7.5 i 7.6 opisują prace nad otrzymaniem nanokryształów złożonych z obu metali. Wcześniejsze poznanie mechanizmu reakcji pozwoliło Doktorantce pokonać początkowe trudności. W rozdziale 7.6 Doktorantka pokazuje sposób otrzymania nanokryształów o zaprogramowanej proporcji Pd/Ag. Precyzyjne sterowanie proporcjami obu metali w nanokryształkach, to duże osiągnięcie naukowe.

Uwagi:

Rysunek 46 pokazuje dyfraktogram warstwy bimetalicznych cząstek. Można z niego wnioskować, że mamy do czynienia ze kryształkami składającymi się z obu metali a nie stopu. Można by nawet wnioskować o rozmiarach kryształków obu metali, korzystając z równania Schererra. Rysunek 49 potwierdza otrzymanie agregatów kryształków srebra i palladu, gdyż odstępy płaszczyzn krystalograficznych na to wskazują. Sama doktorantka pisze na stronie 115, 4 dolne wiersze: „Zdjęcia TEM oraz HR_TEMpozwoliły na stwierdzenie struktury domenowej, nanostopu Pd/Ag z wydzielonymi krystalitami Pd i Ag..”. W związku z tym Doktorantka nie otrzymała nanocząstek w postaci stopu w klasycznym tego słowa rozumieniu. Doktorantka wchodzi w opisany przeze mnie na wstępie obszar tworzenia złożonych nanostruktur, gdzie nomenklatura i klasyfikacja nie jest jeszcze ustalona. Przyjmuję zatem nazwanie zespołu nanometrycznych kryształków obu metali jako „nanostopu” w odróżnieniu od konwencjonalnych stopów.

Rozdział o otrzymaniu nanokryształów bimetalicznych powinien mieć podsumowanie, gdyż to był najważniejszy cel pracy.

Rozdział 7.7 przedstawia wstępne prace nad stworzeniem czujnika wodoru wykorzystującego zmiany właściwości elektrycznych warstw z nanocząstek bimetalicznych. Na wyróżnienie zasługuje otrzymanie przewodzących prąd cienkich warstw oraz stworzenie układu doświadczalnego dla badania wpływu zawartości wodoru w atmosferze azotu na przewodnictwo elektryczne warstw. Stwierdzono, że przewodnictwo elektryczne rośnie przy zwiększeniu stężenia wodoru w atmosferze do 5%. Jest to ważny wynik. Otwiera on pole do następnych prac nad optymalizacją sensora oraz zrozumienia mechanizmu jego funkcjonowania. W pracy zasugerowano szereg hipotez w tej sprawie. Przy ocenie tej części pracy biorę pod uwagę, że być może próba wyjaśnienia mechanizmu tego efektu wykracza poza zakres pracy naukowej niezbędnej dla uzyskania tytułu doktora. Mamy do czynienia z zupełnie nowym nanomateriałem, w którym mogą wystąpić nowe zjawiska.

3.5. Osiągnięcia i wnioski - Rozdział 8:

Strona 125 pracy. Pierwsza część rozdziału w przekonujący i elegancki naukowo sposób opisuje odkrycie sposobu syntezy pozwalającego na otrzymywanie nanokryształków bimetalicznych o zadanym składzie zmiennym od czystego palladu do czystego srebra. W części aplikacyjnej nie do końca jestem przekonany czy otrzymano dostatecznie dużo wyników uzasadniających przedstawione w tekście wnioski. Uważam, że hipoteza o efekcie HILE, barierach dyfuzyjnych, oraz zahamowaniu zmęczenia sensora jest jedną z możliwych, a jej potwierdzenie wymaga dalszych badań. Gdyby następowało faktyczne przenikanie wodoru do sieci

krystalicznej nanokryształków palladu, to nie jest jasne, jak na to zjawisko wpływałyby sąsiadujące kryształki srebra, ani też czy powodowałyby one ograniczenie zjawiska zmęczenia sensora. Nie jest też zbadane jak wodór wpływa na opór kontaktów między cząsteczkami. Tekst stwierdza, że można oczekiwać zmniejszenie zjawiska zmęczenia kryształów Pd przy cyklicznym kontakcie z wodorem, jednak takich badań nie przeprowadzono. Sądzę, że tekst powinien podsumować do osiągnięto, i wskazać dalsze kierunki badań.

Na stronie 126 napisane są wnioski końcowe. W zaskakujący sposób odnoszą się one jedynie do ustalonego przez doktorantkę mechanizmu syntezy. A przecież celów było więcej. Ostatni wniosek dotyczy właściwości sensorycznych, ale powtarza nieudowodniony wniosek o mechanizmie HILE.

Sugeruję, aby w trakcie Publicznej Rozprawy Doktorantka podsumowała wyniki pracy w sposób bardziej zgodny z jej faktycznymi wynikami. Są one wybitne i nie trzeba ich ukrywać. Nie eksponować natomiast interpretacji, których udowodnienie wymaga znacznego zakresu dalszych badań.

Opracowano nowe metody syntezy nanocząstek bimetalicznych składających się z palladu i srebra, pozwalające na precyzyjne sterowanie ich składem. W oparciu o wiedzę o mechanizmach syntezy, pokonano początkowe bariery na tej drodze. Określenie struktury nano-kryształków bimetalicznych o wielkości 10 nm to bardzo duże osiągnięcie. Stworzono warstwy z nanocząstek bimetalicznych. Wykazano, że przewodnictwo takich warstw zwiększa się przy zwiększaniu zawartości wodoru w mieszaninie azot/wodór. To bardzo duże osiągnięcia i są one dobrą podstawą do dalszych prac.

Podsumowanie oceny pracy doktorskiej.

Stwierdzam bardzo wysoki poziom naukowy badań i wielką wiedzę Doktorantki. Bardzo wysoko oceniam umiejętności prowadzenia subtelnych syntez chemicznych oraz umiejętność interpretacji ich mechanizmów. Godna uwagi jest umiejętność pokonywania barier w przypadku początkowych niepowodzeń. Imponujące jest zastosowanie całego zestawu zaawansowanych metod badawczych. Zakres prac jest być może nawet szerszy od wymaganego dla pracy Doktorskiej. Wyniki są bardzo ciekawe. W trakcie Publicznej Obrony jest możliwość wyjaśnienia wątpliwości przez mnie podnoszonych. Są to uwagi o charakterze redakcyjnym lub dotyczące różnych możliwych interpretacji wyników naukowych. Nie zmniejszają one w żaden sposób wartości pracy.

4. Pozostałe czynniki oceny.

4.1. Ocena edycji pracy.

Praca napisana jest na 146 stornach i zawiera 54 rysunki. Jest przyjemna w czytaniu. Rysunki i równania są starannie opracowane. Podział treści między rozdziały i tytuły rozdziałów nie zawsze są spójne. Nie wpływa to jednak istotnie na czytelność pracy.

4.2. Ocena warsztatu naukowego doktorantki.

Warsztat naukowy doktorantki jest imponujący. Dotyczy to zarówno wyrafinowanych syntez chemicznych, jak i całej palety metod charakteryzacji, zarówno substancji chemicznych jak i nanocząstek. Dodać jeszcze należy wykonanie analiz przewodnictwa elektrycznego pod względem przyszłego czujnika wodoru.

4.3. Dorobek naukowy.

Pani mgr inż. Joanna Zakrzewska zalicza do swojej pracy jedną publikację, z Promotorem jako pierwszym autorem i jedną, gdzie jest pierwszą autorką. Obie w dobrych czasopismach. Doktorantka jest współautorką 8 innych publikacji i jednego patentu. Uczestniczyła w 3 projektach badawczych, z których jeden dotyczy tematyki pracy doktorskiej. Jest współautorką 13 referatów konferencyjnych, z których 10 dotyczy tematyki pracy doktorskiej. Jest to znaczący dorobek, potwierdzający wysoki poziom naukowy prac Doktorantki. Istotne jest, aby wyniki zawarte w 143 stronicowej pracy zostały szybko opublikowane.

Podsumowanie

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Joanny Zakrzewskiej „*Koloidalne nanokryształy metali szlachetnych i ich bimetaliczne stopy o kontrolowanym składzie i strukturze: synteza, charakterystyka, właściwości*” wykonana pod opieką promotora prof. Pawła Uznańskiego spełnia wymagania określone w art. 187 ust. 1 i ust. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jedn. Dz. U. z 2022, poz. 574 i późn. zm.). Wnoszę do Rady Naukowej Radę Naukową Centrum Badan Molekularnych i Makromolekularnych PAN o jej publiczną obronę.

Nabman, 31.01.2023
Witold Ło, kow