

Prof. dr hab. inż. Mikołaj Szafran

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

Katedra Technologii Chemicznej

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jacka Wojnarowicza

***pt. „Opracowanie metody syntezy nanoproszku tlenku cynku pozwalającej
na regulowanie wielkości cząstek i aglomeratów”***

***wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej
Politechniki Warszawskiej***

Tlenek cynku stosowany od dawna w wielu gałęziach przemysłu (m.in. przemysł farmaceutyczny, kosmetyczny, elektroniczny, farb i lakierów, chemiczny, ceramiczny), ze względu na swoje unikalne właściwości, w dalszym ciągu jest przedmiotem zainteresowania wielu jednostek naukowych na całym świecie. Szczególne zainteresowanie wzbudza przede wszystkim nano-ZnO, o czym świadczy rosnąca z każdym rokiem liczba publikacji na temat tego tlenku. W ciągu ostatnich 10 lat liczba publikacji naukowych związanych z nano-ZnO wzrosła o około 500%. Głównym problemem, który dotyczy syntezy i zastosowania różnego typu nanoproszków, w tym oczywiście także nano-ZnO, jest problem powtarzalności parametrów takich proszków. Większość tzw. metod mokrych stosowanych do otrzymywania nanoproszków ceramicznych nie pozwala na ścisłą kontrolę ich parametrów co prowadzi do uzyskania proszków o szerokim rozkładzie wielkości ziarna, niewystarczającym stopniu krystaliczności, zmiennej morfologii oraz niedostatecznej czystości. Powoduje to szereg problemów z ich aplikacją do wielu zastosowań w szeroko rozumianym przemyśle, gdzie powtarzalność parametrów surowców jest kluczowym i decydującym parametrem wyrobu otrzymanego z udziałem tego surowca. Pomimo ogromnej liczby publikacji naukowych poświęconych nano-ZnO, problematyka syntezy, właściwości i zastosowania tego typu proszków w dalszym ciągu są intensywnie badane. Tematyce tej poświęcona jest rozprawa

doktorska mgr inż. Jacka Wojnarowicza wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Witolda Łojkowskiego.

Celem rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Jacka Wojnarowicza było opracowanie metody otrzymywania nano-ZnO z wykorzystaniem mikrofalowej syntezy solwotermalnej (MSS) o zaprojektowanej wielkości cząstek i agregatów oraz udowodnienie postawionej na początku tych badań tezy, iż mikrofalowa synteza solwotermalna umożliwia otrzymanie homogenicznego nanoproszku o regulowanej wielkości cząstek i ich agregatów.

Na recenzowaną rozprawę doktorską składa się cykl 6 powiązanych tematycznie publikacji, z których 5 opublikowanych zostało w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej (*Journal Citation Report*), w których mgr inż. Jacek Wojnarowicz był pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym. Jak wynika z oświadczenia współautorów tych publikacji udział Doktoranta w 4-ech tych publikacjach wynosi 70% a w pozostałych dwóch 50 i 67,5%, co świadczy o decydującej roli Pana mgr inż. J. Wojnarowicza w przygotowaniu tych publikacji. Sumaryczny impact factor tych czasopism wynosi 14,227 a liczba punktów MNiSW wynosi 157. Chociaż prace te ukazały się głównie w ostatnich dwóch latach były już cytowane 29 razy. Świadczy to o aktualności problematyki przedstawionej w tych publikacjach i zainteresowaniu świata naukowego tymi artykułami. Czasopismami tymi były *Journal of Nanomaterials*, *Nanotechnology*, *Nanomaterials*, *Journal of Nanotechnology* oraz *Crystals*. Są to bardzo dobre czasopisma związane z nanotechnologią i nanomateriałami. Oprócz wyżej wymienionych czasopism z listy JCR niektóre wyniki badań opublikowane zostały także w czasopiśmie *Szkło i Ceramika*, polskim czasopiśmie istniejącym od 1935 roku i związanym ściśle z szeroko rozumianym przemysłem ceramicznym.

Cykl publikacji będących przedmiotem rozprawy poprzedzony został syntetycznym omówieniem otrzymanych wyników badań. Omówienie to poprzedzone zostało wstępem, w którym Doktorant krótko opisał właściwości tlenku cynku ze szczególnym uwzględnieniem właściwości nano-ZnO oraz jego zastosowań. W kolejnych punktach omówione zostały główne metody otrzymywania nanocząstek ZnO a przede wszystkim metody hydro- i solwotermalnej. W dalszych rozdziałach tej części rozprawy Doktorant porównał metodę hydrotermalną oraz solwotermalną podkreślając zalety metody solwotermalnej w porównaniu do metody hydrotermalnej, do których należy możliwość stosowania roztworów reagentów a nie zawiesin jak w przypadku syntez hydrotermalnych. Pozwala to uniknąć niejednorodności i niepowtarzalności składu prekursora wynikającego z procesu sedymentacji zawiesiny oraz

ułatwionego procesu mieszania w trakcie syntezy w reaktorze mikrofalowym. Czynniki te w bezpośredni sposób wpływają na jakość otrzymywanych nanoproszków ceramicznych. Dotyczy to w szczególności domieszkowanych różnymi kationami nano-ZnO. Omówienie to zakończone zostało krótkim podsumowaniem i wnioskami wypływającymi z tych badań. Zamieszczona bibliografia zawiera 124 pozycji literaturowych związanych ściśle z tematem recenzowanej rozprawy.

Badania przedstawione w recenzowanej rozprawie doktorskiej można podzielić na 5 etapów a mianowicie:

1. opracowanie metody otrzymywania nano-ZnO o regulowanej wielkości cząstek z wykorzystaniem mikrofalowej syntezy solwotermalnej (MSS);
2. wyjaśnienie mechanizmu reakcji otrzymywania nano-ZnO w roztworze glikolu etylenowego ze ściśle określoną i zmienną ilością wody;
3. opracowanie metody regulacji wielkości agregatów nanocząstek ZnO;
4. opracowanie metody otrzymywania domieszkowanych jonami Mn^{2+} i Co^{2+} nanocząstek ZnO o wysokiej zawartości domieszki bez wtrąceń faz obcych;
5. opracowanie metody otrzymywania domieszkowanych nanocząstek ZnO o regulowanej wielkości cząstek i ich agregatów.

W pierwszym etapie swoich badań z użyciem metody MSS, których celem było opracowanie metody otrzymywania nano-ZnO o określonej wielkości ziarna, wybrane zostały odpowiednie odczynniki chemiczne umożliwiające realizację tego celu. Kryteriami tego wyboru były niska cena, łatwa dostępność oraz założenie, iż jedynym produktem stałym będzie nano-ZnO, zaś produkty uboczne tej syntezy powinny być produktami ciekłymi rozpuszczalnymi w wodzie lub produktami gazowymi. Odczynnikiem wybrany do badań był uwodniony octan cynku oraz glikol etylenowy. Proces syntezy polegał na rozpuszczeniu octanu cynku w glikolu etylenowym w temperaturze $70^{\circ}C$, a następnie przeprowadzeniu syntezy nano-ZnO w reaktorze mikrofalowym w temperaturze $220^{\circ}C$ w czasie 25 min. Po ostudzeniu i sedymentacji otrzymanego nanoproszku był on trzykrotnie przemywany wodą dejonizowaną, odwirowany i suszony. W trakcie tych badań udowodnione zostało, iż zmiana stężenia wody w zakresie 1-4% wag. w roztworze prekursora pozwala sterować wielkością ziarna w zakresie 25-50nm o wąskim rozkładzie wielkości ziaren. Ziarna te zbudowane były z pojedynczych kryształów, których kształt zmieniał się (wraz ze wzrostem ilości wody) ze sferycznego na

heksagonalny. Doktorant wykazał także, że zwiększenie ilości wody w roztworze prekursora pozwala uzyskać nanocząstki proszku ZnO o wielkości dochodzącej nawet do 120 nm.

Bardzo ważną częścią recenzowanej rozprawy doktorskiej było podjęcie próby wyjaśnienia mechanizmu wzrostu wielkości ziarna wraz ze wzrostem ilości wody w roztworze prekursora. Wyniki tych badań opublikowane zostały w artykule „*Size control mechanism of ZnO nanoparticles obtained in microwave solvothermal synthesis*” w lutym (z 2018 roku) numerze czasopisma „Nanotechnology”. Artykuł ten wyróżniony został przez Redakcję tego czasopisma poprzez umieszczenie na okładce tomu 29 (6) zdjęcia proszku otrzymanego przez mgr inż. Jacka Wojnarowicza wraz tytułem artykułu, nazwiskami ich autorów i z adnotacją „artykuł polecany”. Jest to bardzo duże wyróżnienie dla wyników zamieszczonych w tym artykule i który stanowi bardzo ważną część recenzowanej rozprawy doktorskiej. W pierwszym etapie badań określone zostały pośrednie produkty reakcji zachodzącej w reaktorze, natomiast drugi etap miał na celu określenie roli wody w procesie powstawania nanocząstek ZnO poprzez zastosowanie a następnie śledzenie „losów” ciężkiej wody zastosowanej w syntezach. Był to bardzo dobry pomysł stosowany najczęściej w badaniach mechanizmów reakcji w chemii organicznej. Uzyskane bardzo interesujące i niezwykle istotne, także z technologicznego punktu widzenia, wyniki badań wykazały, że MSS nano-ZnO przebiega w czterech etapach m. in. poprzez dekompozycję produktu pośredniego $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$. Produktami pośrednimi były estry powstające w reakcji glikolu etylenowego z kwasem octowym i woda. Jak podkreśla Doktorant, regulacja rozmiarów nano-ZnO uzyskana dzięki zmianie ilości wody w prekursorze jest możliwa dzięki przesuwaniu się stanu równowagi reakcji estryfikacji, gdyż tylko woda, która powstaje w wyniku reakcji estryfikacji, bierze udział w reakcji syntezy i wzrostu ilości $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$. W momencie osiągnięcia stanu równowagi reakcji estryfikacji produkt pośredni, czyli $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$ rozpada się gwałtownie pod wpływem temperatury na jednorodne cząstki ZnO o wielkości około 16 nm, które rosną następnie do aż do momentu wyczerpania się nieprzereagowanego octanu cynku. Większa ilość wody w prekursorze powodowała przesunięcie stanu równowagi na lewo, czyli w kierunku substratów, czego końcowym efektem jest wzrost nano-ZnO. Bardzo podoba mi się to wyjaśnienie poparte bardzo dużą ilością bardzo dobrze zaplanowanych eksperymentów, gdyż tylko zrozumienie mechanizmów reakcji chemicznych zachodzących w reaktorze pozwala na precyzyjne i świadome sterowanie wielkością cząstek i ich agregatów. Regulację wielkości agregatów realizowano poprzez zastosowanie reaktora mikrofalowego typu stop-flow, który umożliwiał

zamrożenie przebiegu syntezy poprzez gwałtowne schłodzenie zawiesiny reakcyjnej. Wyniki badań nad zagadnieniem otrzymywania agregatów o założonej i kontrolowanej wielkości wykazały, że zmiana mocy promieniowania mikrofalowego, przy stałej ilości wody w prekursorze wynoszącej 1,5% wag., pozwala otrzymać agregaty nano-ZnO o wielkości w zakresie 60-120 nm składających się z kryształitów o wielkości 27 ± 3 nm.

W kolejnej części swojej rozprawy doktorskiej mgr inż. Jacek Wojnarowicz przeprowadził badania nad domieszkowaniem nano-ZnO jonami Mn^{2+} oraz jonami Co^{2+} . Jak podkreśla Doktorant w komentarzu do opublikowanych wyników swoich badań, domieszkowane cząstki ZnO cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy ze względu na możliwość zmiany ich właściwości magnetycznych. Podjęcie tych badań wynikało także z istniejących w literaturze naukowej sprzecznych doniesień dotyczących składu chemicznego i fazowego produktów reakcji powstających podczas domieszkowania tlenku cynku jonami Mn^{2+} oraz jonami Co^{2+} . Wg Doktoranta, wynika to prawdopodobnie ze zmiennego stopnia utlenienia jonów Mn^{2+} oraz Co^{2+} oraz możliwością zachodzenia równolegle konkurencyjnych reakcji prowadzących do otrzymania nie tylko $Zn_{1-x}Mn_xO$ czy $Zn_{1-x}Co_xO$ ale także tlenków manganu i kobaltu o różnej stechiometrii czy spineli typu $ZnMn_2O_4$ i $ZnCo_2O_4$. Uzyskane wyniki wykazały brak obecności obcych faz w otrzymywanych domieszkowanych jonami Mn^{2+} oraz Co^{2+} nano-ZnO co jest tłumaczone przez Doktoranta słabymi właściwościami redukującymi glikolu etylenowego, który stabilizował te jony na drugim stopniu utlenienia. Brak obecności obcych faz w otrzymywanych domieszkowanych nano-ZnO świadczy także o braku konkurencyjnych reakcji zachodzących podczas syntezy takich tlenków. Na przykładzie Nano- $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ Doktorant wykazał użyteczność metody MSS do otrzymywania domieszkowanych nanocząstek ZnO o założonych wielkościach cząstek cechujących się dużą jednorodnością wielkości i kształtu.

Po analizie przedstawionych wyników badań, ich dyskusji z wynikami dostępnymi w literaturze oraz zastosowanej metodyki badań z całym przekonaniem stwierdzam, że uzyskane wyniki badań są, moim zdaniem, tak ważne i interesujące, że powinny być przedmiotem zainteresowania nie tylko naukowców i technologów zajmujących się syntezą nano-ZnO ale także technologów zajmujących się syntezą i zastosowaniem innych nanocząstek ceramicznych. Praca ta jest dla mnie także przykładem, jak perfekcyjnie przemyślana i zrealizowana praca doktorska może być pracą nie tylko o charakterze naukowym ale także o charakterze praktycznym, wyniki której mogą mieć szybkie i znaczące przełożenie na

zastosowanie w wielu dziedzinach. Pozwoliły one także Doktorantowi na pełne zrealizowanie założonego celu pracy.

Nie jest celem recenzenta przytoczenie wszystkich bardzo interesujących i ważnych z zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i z technologicznego punktu widzenia wniosków. Chciałbym jednak zaznaczyć, że wnioski te są na tyle dobrze udokumentowane, że jeśli znana jest zawartość wody w prekursorze i w innych reagentach stosowanych do otrzymywania nanocząstek ZnO możliwe jest sterowanie ich wielkością jak i wielkością ich agregatów w zakresie od 15 do 120 nm. Cząstki te charakteryzowały się wysoką czystością, wąskim rozkładem ich wielkości oraz jednorodnością kształtu. Podkreślenia wymaga także fakt, iż cząstki te były w pełni krystaliczne.

Jak w każdej tego typu pracy są także pomyłki, uchybienia czy też niejasności. Ze względu na fakt, iż przedmiotem recenzowanej rozprawy jest cykl opublikowanych już w bardzo dobrych czasopismach artykułów, które musiały przejść przez „sito” edytorów i recenzentów, recenzent tej rozprawy ma już znacznie ułatwione zadanie w porównaniu do sytuacji, gdy przedmiotem recenzji jest typowa praca doktorska o objętości najczęściej w zakresie 120-200 stron. Moim obowiązkiem jako recenzenta jest także ustosunkowanie się do niektórych zagadnień mających charakter zarówno bardzo ogólny jak i szczegółowy. Już w pierwszym zdaniu streszczenia poprzedzającego syntetyczne 36 stronicowe omówienie wyników badań Doktorant napisał: „*Celem niniejszej pracy było opracowanie technologii syntezy nanocząstek (NC)tlenku cynku (ZnO) o regulowanym rozmiarze*”. Zdaniem recenzenta opracowanie technologii oznacza nie tylko opracowanie danego procesu technologicznego połączonego z kontrolą jakości na poszczególnych etapach procesu ale także z doбором odpowiednich maszyn i urządzeń. Technologia powinna zawierać analizę zapotrzebowania na media (woda, prąd, gaz, ścieki itp.), analizę zatrudnienia niezbędnej ilości pracowników jak i analizę kosztów otrzymywania danego produktu lub wyrobu. W przypadku rozprawy Pana mgr inż. Jacka Wojnarowicza lepiej oddającym cel tej pracy byłoby, zdaniem recenzenta, użycie zamiast słowa „technologia” sformułowania : „*opracowanie metody syntezy nanocząstek (NC) tlenku cynku (ZnO) o regulowanym rozmiarze w skali laboratoryjnej*”. Powstanie, na podstawie wyników uzyskanych w ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej możliwości produkcyjnych nano-ZnO (niedomieszkowanych jak i domieszkowanych) w skali 100 gramów dziennie jest już znaczącą skalą dla takiego produktu jakim jest nano-ZnO lub nano-Zn_{1-x}Mn_xO czy nano-Zn_{1-x}Co_xO. Mimo to jest to raczej technologia jedynie w skali ćwierć-technicznej. Zresztą tytuł

rozprawy mówi o opracowaniu metody syntezy nanoproszku tlenku cynku co moim zdaniem jak najbardziej oddaje sens tego co zawarte jest w tej rozprawie.

Inne drobne uwagi, które zauważyłem podczas czytania syntetycznego omówienia uzyskanych wyników badań napisanego w języku polskich to:

- s. 20, 7 wiersz od góry: zamiast sformułowania „*manipulować rozmiarem NC ZnO*”, które w języku polskim ma raczej negatywne skojarzenie może lepiej użyć słowa „sterować”;
- s.24, 8 wiersz od dołu: „*Domieszkowane cząsteczki ZnO...*”: to są cząstki ZnO;
- s.28, 5 wiersz od dołu: „*...w skali 100 gram dziennie*”, powinno być: „*w skali 100 gramów dziennie*”.

Na zakończenie stwierdzam, że rozprawa spełnia trzy podstawowe warunki stawiane pracom o charakterze eksperymentalnym, a mianowicie pozwoliła Doktorantowi na:

- właściwe rozpoznanie stanu wiedzy w zakresie objętym badaniami, przez zapoznanie się z większością publikacji na ten temat;
- wykazanie się umiejętnością właściwego doboru i przeprowadzenia odpowiednich badań umożliwiających uzyskanie w miarę jednoznacznej odpowiedzi na pytania postawione w trakcie realizacji celu pracy;
- wykazania się umiejętnością pozbawionego istotnych błędów przedstawienia wyników uzyskanych badań.

Wszystkie wyżej wymienione warunki recenzowana rozprawa spełnia w całej rozciągłości. Jak wspomniałem już powyżej, ale chciałbym to jeszcze raz podkreślić, rozprawa ta jest dla mnie przykładem, w której bardzo jasno postawiony cel pracy realizowany jest wręcz modelowo z wykorzystaniem najnowszych narzędzi służących do realizacji tego celu, a której wysokie walory naukowe powiązane są z praktyką i której wyniki mogą być bardzo szybko wykorzystane. Zastosowane metody badawcze, sposób przedstawienia otrzymanych wyników badań i sposób ich dyskusowania są, moim zdaniem, nie tylko prawidłowe ale wręcz wzorowe. Uważam także, że uzyskane wyniki pracy mogą mieć także bardzo istotne znaczenie praktyczne i mogą być wykorzystane nie tylko przez producentów nano-ZnO ale także innych nanoproszków ceramicznych.

Reasumując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska **mgr inż. Jacka Wojnarowicza pt. „Opracowanie metody syntezy nanoproszku tlenku cynku pozwalającej na regulowanie wielkości cząstek i aglomeratów”** spełnia w całej rozciągłości warunki stawiane przez ustawę rozprawom doktorskim (Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych - tekst jednolity: Dz. U. nr 65, poz. 596 z 2004 r.), wnoszę więc o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Jacka Wojnarowicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwagi na walory naukowe i technologiczne rozprawy, jej kompleksowy a zarazem praktyczny charakter, dobrze przemyślaną i prawidłowo zastosowaną metodykę badań, a także pogłębioną dyskusję uzyskanych wyników, wnoszę do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o jej wyróżnienie. Dodatkowym argumentem przemawiającym za wyróżnieniem tej rozprawy jest fakt, iż na podstawie wyników uzyskanych w ramach tej pracy, opublikowanych zostało 14 artykułów w czasopismach naukowych, z czego większość artykułów w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej oraz jednego rozdziału w monografii. Dodatkowo Doktorant ma rzadko spotykany na tym etapie kariery naukowej dorobek naukowy: jest współautorem w sumie 27 publikacji w bardzo dobrych czasopismach (z tego w 10 jako pierwszy autor) oraz 35 wystąpień na konferencjach krajowych i zagranicznych. Jest współautorem 1 patentu oraz 2 zgłoszeń patentowych. W latach 2016-2017 kierował projektem NCN z programu Preludium oraz uczestniczył w realizacji 9 innych projektów badawczych.

