



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ I ANALITYCZNEJ

e-mail: KChNA@zut.edu.pl

ul. Piastów 42, 70-065 SZCZECIN

NIP 852-254-50-56

Tel. (91) 449 45 63

Szczecin 9.12.2021 r.

Dr hab. inż. Elżbieta Tomaszewicz prof. ZUT
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie
Al. Piastów 42
71-065 Szczecin
e-mail: tomela@zut.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr Adriana Gudwańskiego
pt. "Wpływ wielkości krystalitów na właściwości fizykochemiczne związków
o strukturze spinelowej"**

przygotowanej pod kierunkiem naukowym Pani dr hab. Ewy Malickiej, prof. UŚ

Podstawą wydania opinii o pracy doktorskiej Pana mgr. Adriana Gudwańskiego jest pismo Dyrektora Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego, Pana dr hab. Mirosława Chorążewskiego, prof. UŚ z dnia 11. października 2021 r.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Adriana Gudwańskiego stanowiąca podstawę w postępowaniu o uzyskanie stopnia doktora w dyscyplinie nauki chemiczne dotyczy syntezy nanokrystalicznych siarczków i selenków dwu *d*-elektronowych metali oraz wpływu wielkości ziaren otrzymanych materiałów na ich właściwości magnetyczne i elektryczne. Tytuł rozprawy jest poprawnie sformułowany w odniesieniu do celu pracy oraz uzyskanych wyników badań, a ponadto wpisuje się w trendy jednej z bardzo prężnie rozwijającej się dziedzin współczesnej nauki, a mianowicie fizykochemii ciała stałego, a w szczególności fizykochemii nanomateriałów.

Układ recenzowanej pracy doktorskiej jest typowy. Rozpoczyna ją Spis treści po, którym następuje Wykaz skrótów, Streszczenie w języku polskim i angielskim, Wstęp, Cel i zakres pracy, Część literaturowa, którą Autor nazwał Częścią teoretyczną, Część doświadczalna, Podsumowanie i wnioski, Wykaz tabel i rysunków, Dorobek naukowy Doktoranta, a kończy ją Bibliografia.

W liczącej 32 strony Części literaturowej zawarty jest pięć rozdziałów. Tę część pracy rozpoczyna rozdział 3. zatytułowany: Struktura spinelowa, w którym Doktorant scharakteryzował strukturę typu spinelu, dokonał podziału spineli oraz przedstawił czynniki geometryczne, które wpływają na trwałość omawianej struktury. W tym rozdziale Autor przedstawił także podstawy teorii pola krystalicznego, która wyjaśnia sposób rozmieszczenia jonów metali w strukturze typu spinelu, a w dalszej części scharakteryzował właściwości magnetyczne i elektryczne spineli siarczkowych i selenkowych. W rozdziale 4. omówiono dotychczasowe badania nad spinelami siarczkowymi i selenkowymi, których dotyczy recenzowana rozprawa doktorska. W kolejnym rozdziale Autor scharakteryzował nanomateriały oraz przedstawił wpływ nanometrycznego rozmiaru ziaren na ich właściwości fizykochemiczne. Z kolei w rozdziałach 6 i 7 omówiono metodę mechanicznej syntezy (MA – Mechanical Alloying) i metodę wysokoenergetycznego rozdrabniania (HEBM – High-Energy Ball-Milling), które zastosowano do otrzymania nanometrycznych proszków oraz scharakteryzowano metodę gazowego transportu chemicznego, którą wykorzystano do otrzymywania monokryształów spineli.

Omówione w Części teoretycznej pracy zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję otrzymanych wyników. Cytowana literatura (ok. 200 pozycji literaturowych) pozwoliła Autorowi przedstawić aktualny stan wiedzy na temat zagadnień związanych z tematem rozprawy.

Poniżej przedstawiam kilka uwag szczegółowych i pytań dotyczących tej części pracy:

1. Pierwszym rozdziałem pracy doktorskiej jest Wstęp, który poprzedza Część teoretyczną dysertacji. Po jego lekturze czuję pewien niedosyt ponieważ uważam, że Autor zbyt ogólnie omówił możliwości aplikacyjne materiałów o strukturze spinelu. Bardzo proszę o rozwinięcie tego zagadnienia.
2. Na stronie 26 Autor podał wartość przerwy energetycznej, którą wyznaczono w temperaturze pokojowej dla spinelu selenkowego zawierającego jony cynku i chromu(III). Jaki jest to rodzaj przerwy (prosta, skośna) ? Przerwę energetyczną oznaczamy symbolem E_g . Dlaczego Autor zastosował symbol ΔE ?
3. Na stronie 32 pracy Doktorant napisał zdanie: „Przykładem są nanozłoto stosowane w leczeniu reumatoidalnego zapalenia stawów, a także do niszczenia komórek nowotworowych [165] oraz nanosrebro, które wykorzystuje się do produkcji materiałów opatrunkowych [150].”

Chciałam zasygnalizować Autorowi, że srebro, a także jego związki (np. AgNO_3) wykazują właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze. Nanosrebro stosowane jest zewnętrznie (na skórę lub błony śluzowe) i wykorzystywane jest m.in. w leczeniu trudno gojących się ran oraz oparzeń, a także w atopowym zapaleniu

skóry. Raczej trudno tu mówić o zastosowaniu do produkcji materiałów opatrunkowych.

Wymienione powyżej uwagi w żaden sposób nie wpływają na moją pozytywną ocenę tej części pracy.

Prawie trzykrotnie obszerniejsza od Części teoretycznej, Część doświadczalna składa się z sześciu rozdziałów. W pierwszym z nich (rozd. 8) Autor przedstawił charakterystykę substratów stosowanych w syntezach oraz podał warunki otrzymywania nanokrystalicznych spineli. W następnym rozdziale (rozd. 9) omówione zostały wyniki badań strukturalnych. Doktorant zamieścił tabele, w których przedstawił wyznaczone wartości stałych sieciowych, rozmiar nanoziaren oraz zniekształcenie sieciowe. Stosując skaningową mikroskopię elektronową określił morfologię otrzymanych próbek. Kolejne rozdziały rozprawy to wyniki badań magnetycznych i elektrycznych oraz ich interpretacja. Do najważniejszych wniosków jakie sformułował Autor po przeprowadzeniu tych badań należy wymienić m.in.:

- wykazanie, że zmniejszenie rozmiaru ziaren materiałów spinelowych powoduje zaburzenie uporządkowania magnetycznego, tzn.
 - ✓ osiągnięcie prawie idealnego stanu paramagnetycznego ze słabymi oddziaływaniami ferromagnetycznymi bliskiego zasięgu w przypadku $ZnCr_2S_4$,
 - ✓ ferrimagnetyczny charakter oddziaływań dalekiego zasięgu oraz antyferromagnetyczny charakter oddziaływań bliskiego zasięgu, a także pojawienie się struktury szkła spinowego w przypadku $ZnCr_2Se_4$,
 - ✓ zmianę oddziaływań dalekiego zasięgu z ferromagnetycznych na antyferromagnetyczne oraz jednoczesne osłabienie oddziaływań ferromagnetycznych bliskiego zasięgu w przypadku nanospinelu $CuCr_2S_4$,
 - ✓ osłabienie ferromagnetycznych oddziaływań dalekiego zasięgu oraz osłabienie oddziaływań ferromagnetycznych krótkiego zasięgu, a także pojawienie się zjawiska frustracji oddziaływań magnetycznych w przypadku $CuCr_2Se_4$,
- pokazanie, że zmniejszenie rozmiarów ziaren powoduje zanik stanu nasycenia magnetycznego w otrzymanych nanomateriałach,
- dowiedzenie, że rozdrobnienie powoduje zmianę charakteru przewodnictwa elektrycznego z metalicznego na półprzewodnikowe w przypadku spinelu $CuCr_2S_4$ oraz $CuCr_2Se_4$,
- wykazanie zmiany przewodnictwa elektrycznego z dziurowego na elektronowe po zmniejszeniu ziaren spineli $ZnCr_2S_4$, $ZnCr_2Se_4$ oraz $CuCr_2S_4$ itd.

Do tej części pracy mam następujące pytania i uwagi:

1. W części doświadczalnej pracy nie znalazłam żadnej informacji dotyczącej sposobu wyznaczenia wielkości ziaren uzyskanych nanomateriałów. Z informacji podanej w rozdziale 9 pracy (*Badanie składu fazowego i struktury otrzymanych nanospinelii*) mogę domyślać się, że Autor rozprawy wykorzystał do tego celu pakiet

HighScore ver. 3.0, który dostarczył producent dyfraktometru rentgenowskiego (firma PANalytical). Wykorzystując oprogramowanie firmy PANalytical wielkość kryształitów można wyznaczyć stosując m.in. metodę Scherrera. Metoda ta zyskała swoją ogromną popularność dzięki prężnie rozwijającej się dziedzinie nauki jaką stała się nanotechnologia i olbrzymiemu zainteresowaniu materiałami nanokrystalicznymi. Jednakże bezkrytyczne zastosowanie metody Scherrera może doprowadzić do uzyskania wyników, które będą obarczone bardzo dużym błędem. Chciałam zatem zapytać Doktoranta czy faktycznie zastosował metodę Scherrera ? W wypadku pozytywnej odpowiedzi bardzo proszę o ustosunkowanie się do następujących zagadnień:

- W równaniu Scherrera występuje stała zwana stałą Scherrera (K), której wartość zależy od wielu czynników i dla badanego materiału jest ona de facto nieznana. Tę wartość przyjmuje się arbitralnie. W literaturze spotyka się w zasadzie dwie wartości stałej K, tzn. 0,9 lub 1. Jednakże można znaleźć prace, w których autorzy przyjmowali wartości $K=0,62$, a nawet 2,08. Jaką wartość stałej K zastosowano w obliczeniach ?
 - Kolejny parametr równania to szerokość linii dyfrakcyjnej, która jest zależna od wielkości kryształitów. Często do obliczeń wybiera się linię dyfrakcyjną o największej intensywności, co jednak nie ma żadnego uzasadnienia fizycznego. Można znaleźć również i takie opracowania, w których do analizy autorzy wybrali linie przy najniższym lub też najwyższym kącie braggowskim. Stąd moje pytania: które linie dyfrakcyjne Autor poddał analizie w celu wyznaczenia rozmiaru ziaren ? Ile było tych linii ? Jak następnie wyznaczono średni rozmiar ?
 - I najistotniejszy element przy wyznaczaniu wielkości kryształitów metodą Scherrera to obliczenie poszerzenia linii dyfrakcyjnej, które wynika ze zniekształceń sieci krystalicznej. Jaką metodą wyznaczono to poszerzenie ? Czy stosowano jakieś wzorce ? Jeśli tak to jakie ?
2. W rozdziale 9.3. Autor rozprawy opisuje wyniki badań strukturalnych nonospinelu CuCr_2S_4 , który otrzymał w wyniku mechanicznej syntezy z pierwiastków, odpowiednich siarczków lub też podczas mielenia monokryształu tego związku. W każdym przypadku końcowy produkt był zanieczyszczony siarczkiem chromu(III) co potwierdza obecność linii dyfrakcyjnych, o bardzo małej intensywności, charakteryzujących ten związek (rys. 20, 21 oraz 22). Doktorant określił zawartość Cr_2S_3 w końcowym materiale na nie więcej niż 3 do 5% wag. (powinno być %masowy). Podobne informacje podano w podrozdziale 9.4., który dotyczy badań strukturalnych nanospinelu selenkowego. W jaki sposób Autor określił udział masowy domieszek ?
3. W mojej ocenie zamieszczone w pracy zdjęcia skaningowe nanospinelu: ZnCr_2Se_4 (str. 63, rys. 23) oraz CuCr_2S_4 (str. 64, rys. 24) są zbyt małe i analiza pokroju

otrzymanych nanoziaren nie jest łatwa. Czy Autor pracy rozważał możliwość wykonania badań z wykorzystaniem mikroskopii transmisyjnej ?

4. Na stronie 62 przedstawiono dyfraktogramy proszkowe nanometrycznego spinelu CuCr_2Se_4 (rys. 22), który otrzymano mieląc monokryształy tego związku przez 1, 3 i 5 godzin. W komentarzu do tego rysunku można przeczytać, że uzyskany materiał zawiera selenek miedzi(I). Jak należy tłumaczyć obecność tego związku, a brak analogicznego siarczku miedzi(I) (Cu_2S) w nanospinelu CuCr_2S_4 , który otrzymano podczas mechanicznej syntezy z siarczków (rys. 21) ?

Spełniając obowiązek recenzenta chciałabym zwrócić uwagę Autorowi rozprawy na pewne niezręczne sformułowania i zwroty oraz błędy literowe, np.:

- Str. 19, zdanie: „W spinelu tlenkowym ZnCr_2O_4 , w którym sieć anionową struktury spinelowej tworzą atomy tlenu, którego promień jonowy wynosi...”
To zdanie powinno brzmieć: W spinelu tlenkowym ZnCr_2O_4 , w którym sieć anionową tworzą jony tlenkowe, których promień wynosi...”
- Str. 26, zdanie: „Oddziaływanie to polega na przeskoku elektronu z jonu o mniejszym stopniu jonizacji na jon silniej zjonizowany poprzez niemagnetyczny anion.”
To zdanie powinno brzmieć: Oddziaływanie to polega na przeskoku elektronu z jonu o mniejszym ładunku na jon o ładunku wyższym poprzez niemagnetyczny anion.
- Str. 27, zdanie: „Również wysoka paramagnetyczna temperatura Curie-Weissa θ_{CW} przyjmuje wartości z obszaru od 436 K do 465 K...”
To zdanie powinno brzmieć: Również wysoka paramagnetyczna temperatura Curie-Weissa θ_{CW} przyjmuje wartości z przedziału od 436 K do 465 K...
- Str. 48, zdanie: „Selenek cynku(II) został otrzymany...”
Wystarczy po prostu: Selenek cynku został otrzymany...
- Str. 60, akapit: „Na początkowym etapie mielenia...”
Raczej to zdanie powinno rozpoczynać się od słów: W początkowym etapie mielenia...
- Str. 60, zdanie: „Wraz ze wzrostem czasu mielenia refleksy pochodzące od siarczków wyraźnie zanikają, lecz ślady najsilniejszych linii dyfrakcyjnych fazy romboedrycznej...”
Właściwiej byłoby aby to zdanie brzmiało: Wraz ze wzrostem czasu mielenia refleksy pochodzące od siarczków wyraźnie zanikają, lecz obecność linii dyfrakcyjnych o największej intensywności fazy romboedrycznej...
- Str. 90, brak ładunku jony przy symbolu siarki $\text{Cr}^{m+}\text{-S}^2\text{-S}^2\text{-Cr}^{n+}$, a powinno być: $\text{Cr}^{m+}\text{-S}^{2-}\text{-S}^{2-}\text{-Cr}^{n+}$
- Str. 103, zdanie: „Natomiast w szeregu spinelowym $\text{ZnCu}_x\text{Cr}_{2-x}\text{Se}_4$ i innych spinelach...”

Prawidłowo to zdanie powinno brzmieć: Natomiast w roztworze stałym $ZnCu_xCr_{2-x}Se_4$ oraz w innych spinelach...

- Str. 112, zdanie: „*Jak pokazano w wstawce na rys. 53b...*”

To zdanie powinno prawidłowo brzmieć: *Jak pokazano we wstawce na rys. 53b...*

- Str. 112, zdanie: „*Na rysunku 54 przedstawiono widmo $\tan(T)$ dla reprezentatywnej częstotliwości...*”

Tu pojawił się błąd literowy i powinno być: $\tan\alpha(T)$ dla reprezentatywnej częstotliwości...

- Str. 113, wzór (40), w którym brakuje nawiasu na końcu albowiem wyznaczamy część urojoną z całego wyrażenia.

Ocena końcowa

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Adriana Gudwańskiego skonstruowana jest w sposób logiczny i konsekwentny dowodząc sprawności badawczej Kandydata, jego wiedzy i umiejętności korzystania ze złożonych narzędzi matematycznych. Postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane, a wnioski wpływające z przeprowadzonych badań dobrze udokumentowane. Przyjęty sposób postępowania i realizacji badań wskazuje na dużą wiedzę teoretyczną i praktyczną Doktoranta w zakresie fizykochemii ciała stałego, a w szczególności magnetyzmu i właściwości elektrycznych materiałów proszkowych.

Bez wątplenia mogę stwierdzić, że przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim, które są określone w art. 13 ust. 1 z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 21 czerwca 2016 t. poz. 882), dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr. Adriana Gudwańskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Elżbieta Tomaszewicz