



**AGH** AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

## Wydział Metali Nieżelaznych

Dr hab. inż. Beata Leszczyńska-Madej, prof. AGH  
Katedra Nauki o Materiałach i Inżynierii Metali Nieżelaznych

Kraków, 27.06.2022 r.

### RECENZJA

**pracy doktorskiej mgr inż. Weroniki Smok**  
**pt. „Analiza struktury i własności optycznych jednowymiarowych**  
**nanomateriałów ceramicznych SnO<sub>2</sub> oraz In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wytwarzanych**  
**hybrydową techniką zol-żel i elektroprzędzenia z roztworu”**

#### 1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej, Pani prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej, z dnia 31 maja 2022 r., informującego mnie o powołaniu przez Radę Dyscypliny na recenzenta pracy doktorskiej mgr inż. Weroniki Smok. Przewód prowadzony jest w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa.

#### 2. Ogólna charakterystyka pracy

Przedłożona do recenzji praca mgr inż. Weroniki Smok, napisana pod opieką Pana dr hab. inż. Tomasza Tańskiego, prof. P.Ś. i promotora pomocniczego dr inż. Wiktora Matysiaka zawiera ciekawe wyniki dotyczące jednowymiarowych ceramicznych nanostruktur SnO<sub>2</sub> oraz In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wytwarzanych hybrydową techniką zol-żel i elektroprzędzenia z roztworu i stanowi rozwiązanie prawidłowo postawionego przez Doktorantkę problemu badawczego. Rozprawa doktorska wnosi istotny wkład w obecny stan wiedzy, będąc oryginalnym i wartościowym opracowaniem naukowym. Praca ma klasyczny układ, składa się z 6 głównych rozdziałów oraz zestawienia literaturowego, a także streszczenia w języku polskim oraz języku angielskim zamieszczonych na końcu pracy. Brak jest w pracy spisu rysunków oraz tabel, a także spisu skrótów i oznaczeń użytych w pracy. Praca liczy wraz z zestawieniem literaturowym 169 stron, w tym 57 stanowi przegląd danych literaturowych, proporcje pomiędzy częścią literaturową, a eksperymentalną są właściwe. Struktura rozprawy jest przejrzysta, treść poszczególnych rozdziałów i podrozdziałów w pełni odpowiada ich tytułom. Podział rozprawy zaproponowany przez Doktorantkę można uznać za prawidłowy. Recenzowana praca jest napisana poprawnym językiem z użyciem na ogół poprawnej terminologii i została wydana na dobrym poziomie edycyjnym. Analiza dysertacji pozwala na stwierdzenie, że Doktorantka bardzo dobrze opanowała trudny warsztat badawczy, potrafi zaprezentować pozyskane wyniki i dokonać ich szerokiej

Biuro Dziekana

analizy. Określenie kompleksowej metodologii wytwarzania i metodologii badawczej doprowadziło Doktorantkę do uzyskania odpowiedzi na postawione w tezie założenie. W ogólnej ocenie praca jest merytorycznie bardzo dobra, opisy w tekście wzbogacone są ciekawymi rysunkami/schematami, zdjęciami ze skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, tabelami i wykresami. Podpisy pod rysunkami są klarowne, a opis i interpretacja wyników badań są merytorycznie poprawne.

### **3. Ocena doboru tematyki rozprawy**

Recenzowana praca dotyczy jednowymiarowych nanostruktur (1D). Zagadnienia dotyczące nanomateriałów znajdują się w obszarze zainteresowań wielu ośrodków badawczych, co wynika przede wszystkim z ich unikatowych właściwości, a w odniesieniu do nanostruktur 1D – szerokiej możliwości aplikacyjnych. Szczególnie istotne z punktu widzenia potencjału aplikacyjnego są niestandardowe własności elektryczne, magnetyczne, optyczne, czy też elektrochemiczne tego rodzaju nanostruktur. Wykorzystywane są one przede wszystkim w nowoczesnych urządzeniach optycznych, elektronicznych, a także w procesach fotokatalitycznych oczyszczania powietrza i wód. Bardzo popularne wśród jednowymiarowych nanostruktur są ceramiczne materiały półprzewodnikowe bazujące na związkach:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Doktorantka w swojej pracy za cel przyjęła wykorzystanie hybrydowej metody łączącej technikę zol-żel i elektroprzędzenia z roztworu do wytworzenia jednowymiarowych nanomateriałów kompozytowych polimer – prekursor oraz ceramicznych nanodrutów  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Ponadto podjęła się określenia wpływu stężenia prekursora oraz parametrów procesu obróbki termicznej na morfologię, strukturę i własności optyczne otrzymanych kompozytowych i ceramicznych 1D nanomateriałów. Tradycyjnie nanomateriały te wytwarzane są w ekonomicznie nieopłacalnych procesach, wśród których należy wymienić metody chemicznego i fizycznego osadzania z fazy gazowej oraz chemiczne metody solwo- i hydrotermalne. Stąd też wynikają trudności w ich implementacji na skalę przemysłową. Zastosowana w pracy metoda umożliwiła otrzymanie wysokiej jakości nanostruktur, a co najważniejsze jest ona prosta i opłacalna ekonomicznie, co daje podstawy aplikacyjności procesu wytwarzania.

Mając na uwadze powyższe stwierdzam, że dobór tematyki pracy jest właściwy, a zagadnienia poruszane w pracy mają duży aspekt poznawczy i praktyczny, a także wpisują się w najnowsze trendy badawcze. Dlatego uważam podjęcie badań w tym zakresie za w pełni uzasadnione.

### **4. Ocena merytoryczna poszczególnych części pracy**

Przedstawiona do recenzji Praca doktorska ma klasyczny układ, na który składa się *Wstęp* pracy (w tym miejscu zawarto również cel pracy), *Przegląd literatury*, *Badania własne* (obejmujące *Tezę* i *Zakres pracy*, *Opis materiału* i *Metodykę badań*), *Wyniki badań* i *Podsumowanie*. Rozprawę doktorską zamykają *Wnioski*, *Streszczenia* w języku polskim i angielskim oraz spis *Literatury*.

We wstępie pracy Doktorantka uzasadniła wybór tematyki rozprawy doktorskiej oraz zdefiniowała cel pracy, którym było *wykorzystanie hybrydowej metody łączącej technikę zol-żel i elektroprzędzenia z roztworu do wytworzenia jednowymiarowych nanomateriałów kompozytowych polimer – prekursor oraz ceramicznych nanodrutów  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  oraz określenie wpływu zastosowanego roztworu przewodniczącego (stężenie prekursora) oraz procesu obróbki termicznej (czas i temperatura) na morfologię, strukturę i własności optyczne otrzymanych kompozytowych i ceramicznych 1D nanomateriałów.*

Uważam, że cel pracy został jasno i precyzyjnie zdefiniowany, a jego realizacja przyczyni się do znacznego rozwoju wiedzy w zakresie zagadnień objętych badaniami.

W części literaturowej Autorka przybliży czytelnikowi zagadnienia dotyczące nanomateriałów jednowymiarowych, dokonuje ich charakterystyki, opisuje metody wytwarzania oraz wybrane zastosowania jednowymiarowych nanomateriałów. W dalszej części opisuje elektroprzędzenie nanomateriałów jednowymiarowych i wytwarzanie ceramicznych jednowymiarowych nanomateriałów z wykorzystaniem techniki elektroprzędzenia i obróbki termicznej, w tym wytwarzania jednowymiarowych struktur SnO<sub>2</sub> i In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Autorka pracy opisuje liczne wyniki badań innych autorów w zakresie wytwarzania jednowymiarowych struktur SnO<sub>2</sub> i In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jednakże nie przedstawia ani morfologii, ani też struktury otrzymanych przez nich materiałów, co w moim odczuciu budzi niedosyt. Przegląd literatury dobrze wprowadza czytelnika w tematykę pracy, oparto go na 277 poprawnie dobranych pozycjach literaturowych (cała rozprawa obejmuje 354 pozycje). Doktorantka cytuje 8 pozycji literaturowych (w tym jeden patent), których jest współautorką. Ilość pozycji literaturowych, które uwzględniono przy opisie stanu zagadnienia budzi uznanie. Cytowane pozycje obejmują oprócz najnowszych, z ostatnich 10 lat, również materiały źródłowe starsze, co jest bardzo cenne i dowodzi dobrego rozeznania analizowanej tematyki.

W opinii recenzenta, szkoda że Autorka nie pokusiła się na napisanie osobnego rozdziału pracy stanowiącego krytyczną analizę stanu zagadnienia, gdzie jeszcze lepiej mogła udokumentować genezę oraz motywację powstania pracy, a w szczególności jasno sprecyzować luki badawcze, które nie są do końca wyjaśnione w literaturze.

Podsumowując tę część pracy należy stwierdzić, że zebrane dane literaturowe stanowią dobrze opracowany zbiór odpowiadający tematowi pracy i stanowi on wystarczającą podstawę teoretyczną do realizacji podjętego tematu prac badawczych.

Trzeci rozdział pracy (Badania własne) rozpoczyna się od podrozdziału, w którym na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury oraz przeprowadzonych badań własnych Doktorantka sformułowała tezę pracy. W rozdziale tym podkreśliła również, że do poszerzenia wiedzy w zakresie wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur w dużej mierze przyczyniła się gruba badawcza z Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej, w której to realizowana była jest niniejsza praca. Teza pracy w brzmieniu: *„Możliwe jest wytworzenie metodą elektroprzędzenia z roztworu z następną kalcynacją, przy zadanych parametrach procesu, powtarzalnych jednowymiarowych nanostruktur SnO<sub>2</sub> i In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o oczekiwanej strukturze i pożądanym własnościach fizycznych, w tym w szczególności optycznych”* jest zbieżna z postawionym wcześniej celem pracy, a w związku z tym, że obecne przepisy nie wymagają stawiania tezy, można było zaniechać jej formułowania. Nie ma to jednak większego znaczenia dla dalszej oceny rozprawy doktorskiej.

W części pracy *Materiał do badań* Doktorantka szczegółowo opisała preparatykę roztworów przedzalnicych użytych do wytworzenia nanodrutów SnO<sub>2</sub> i In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Do przygotowania roztworów przedzalnicych wykorzystano następujące reagenty: polimer - poli(winylopirolidon) (PVP, czystość 99%), rozpuszczalniki - etanol (EtOH, czystość 99.8%) oraz N,N-Dimetyloformamid (DMF, czystość 99.9%), prekursor: pięciowodny chlorek cyny (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, czystość 98%, Mw=350.6 g/mol), uwodniony azotan indu (In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, czystość 99.9%, Mw=300.8 g/mol). Jako rozpuszczalnik zastosowano bezwodny DMF, dzięki czemu uzyskano lepszą dyspersję prekursora i otrzymano stabilny, lepki roztwór przedzalnicy. Finalnie uzyskano po cztery roztwory o stężeniach molowych prekursora: 0,15; 0,30; 0,60 oraz 1,00 mol/dm<sup>3</sup>. W dalszej kolejności, z przygotowanych wcześniej

roztworów przewodzących, wytworzono metodą elektroprzędzenia kompozytowe nanowłókniste maty, a następnie poddano je procesowi kalcynacji w atmosferze powietrza przez 1h, przy temperaturze 500 oraz 600°C. Próbkę po zakończeniu procesu pozostawiono w piecu do całkowitego ich wystygnięcia. Optymalne parametry procesu elektroprzędzenia oraz procesu kalcynacji dobrano na podstawie dostępnych danych literaturowych oraz badań własnych.

W dalszej części tego rozdziału zaprezentowano zastosowane metody badawcze stosowane do charakterystyki badanych materiałów. Obejmowały one badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego oraz pomiary średnic nanostruktur dla próbek kompozytowych i ceramicznych nanodrutów. Ponadto nanodrut  $\text{SnO}_2$  i  $\text{In}_2\text{O}_3$  poddano badaniom z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (także w trybie HRTEM), określono strukturę krystalograficzną nanodrutów, przeprowadzono badania składu fazowego. Za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) w trybie ATR przeprowadzono identyfikację wiązań chemicznych oraz grup funkcyjnych obecnych w otrzymanych jednowymiarowych kompozytowych i ceramicznych nanostrukturach, kolejno przeprowadzono analizę widma Ramana zarejestrowanego dla nanostruktur  $\text{SnO}_2$  i  $\text{In}_2\text{O}_3$  w celu potwierdzenia ich składu chemicznego i struktury. Następnie dokonano określenia powierzchni właściwej oraz wielkości i rozkładu porów jednowymiarowych nanostruktur  $\text{SnO}_2$  i  $\text{In}_2\text{O}_3$  z zastosowaniem badania niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze 77,3 K oraz analizę własności optycznych nanodrutów.

Metodyka badawcza jest opisana poprawnie, dobór metod charakteryzujących został dokonany w przemyślny i racjonalny sposób. Każda z zastosowanych metod badawczych dostarcza ważnych informacji o badanych materiałach.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że przyjęto bardzo ambitny program badań, co potwierdza dużą dojrzałość naukową Autorki rozprawy i dowodzi jej kompleksowego podejścia do analizowanego zagadnienia.

Najobszerniejszą część rozprawy doktorskiej, co jest w pełni zrozumiałe, stanowi rozdział *Wyniki badań*, w której Doktorantka prezentuje, analizuje i omawia wyniki przeprowadzonych prac badawczych w odniesieniu do aktualnych doniesień literaturowych. Rozdział ten podzielono na dwa podrozdziały, w pierwszym zaprezentowano wyniki dla jednowymiarowe nanostruktur kompozytowych PVP/ $\text{SnCl}_4$  i ceramicznych  $\text{SnO}_2$ , z kolei w drugim dla jednowymiarowych nanostruktur kompozytowych PVP/ $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  i ceramicznych  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Bardzo cennym aspektem pracy jest zaproponowany przez Autorkę, a opracowany na podstawie wyników badań własnych oraz prezentowanych w literaturze, mechanizm formowania nanodrutów  $\text{In}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{SnO}_2$ . Szkoda, że Doktorantka nie przedstawiła tego w formie schematu, co zdecydowanie poprawiłoby przejrzystość.

Generalnie należy podkreślić, że ta część pracy doktorskiej została przygotowana w sposób bardzo staranny, a interpretacja wyników prac badawczych została przeprowadzona w sposób rzetelny.

Pracę doktorską zamyka podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych uzyskanych podczas jej realizacji oraz wnioski. Wykazano między innymi, że zadane parametry procesu elektroprzędzenia umożliwiły wytworzenie jednorodnych nanowłókien bez widocznych wad struktury. Ponadto potwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia prekursora w roztworze przewodzącym zwiększa się średnica otrzymywanych włókien. Otrzymane nanostruktury  $\text{SnO}_2$  i  $\text{In}_2\text{O}_3$  cechowały się zróżnicowaną średnicą w zależności

od stężenia molowego prekursora w roztworze przewodzącym i temperatury kalcynacji. Mniejszej średnicy sprzyjały niższe stężenie prekursora oraz wyższa temperatura kalcynacji. Wytworzone nanomateriały cechowały się zróżnicowanymi własnościami optycznymi, przy czym zwiększająca się średnica nanodrutów krawędź absorpcji materiałów przesuwana się w kierunku fal o niższej energii.

W podsumowaniu należy podkreślić, że Doktorantce udało się spełnić założone cele, dowiedziono że możliwe jest wytworzenie metodą elektroprzewodzenia z roztworu z następną kalcynacją, przy zadanych parametrach procesu, powtarzalnych jednowymiarowych nanostruktur  $\text{SnO}_2$  i  $\text{In}_2\text{O}_3$  o oczekiwanej strukturze i pożądanym własnościach fizycznych, w tym w szczególności optycznych.

Podsumowując tę część recenzji pragnę docenić bardzo duży wysiłek Doktorantki w przeprowadzeniu tak obszernych i czasochłonnych badań. Dodatkowo należy dodać, że Autorka prawidłowo i na dobrym poziomie prowadzi dyskusję wyników i dokonuje ich krytycznej oceny, co potwierdza jej dojrzałość naukową.

## 5. Uwagi/pytania do pracy

Praca jest napisana dobrym językiem, korekta edytorska jest staranna. Mimo na ogół starannej redakcji pracy, Doktorantka nie ustrzegła się pewnych niedociągnięć i nieścisłości. Dodatkowo podczas lektury pracy nasunęło mi się kilka pytań/uwag, najważniejsze z nich wymienię poniżej:

- Część z rysunków, jak: 29, 30, 33, 36, 47, 49, 52, 54, 57, 60, 67, 69, 73 przenoszona jest na kolejną stronę, zdecydowanie poprawia czytelność umieszczenie rysunku na jednej stronie. Można było tak ułożyć tekst pracy, że byłoby to możliwe. Podobna uwaga odnosi się do wybranych tabel.
- Niektóre z rysunków, jak np.: 27, 48, 68, 69 są słabej jakości, być może to kwestia wydruku.
- Autorka wielokrotnie stosuje pojęcie temperatury w liczbie mnogiej, a w języku polskim słowo to funkcjonuje w liczbie pojedynczej.
- Na rysunku 25 Autorka przedstawia roztwory przewodzące, w związku z powyższym rodzi się pytanie czy produkcja na skalę laboratoryjną ma przełożenie na produkcję w ilościach przemysłowych? Czy uzyskane nanostruktury będą charakteryzowały się takimi samymi właściwościami i powtarzalnością? Czy proces produkcyjny na skalę przemysłową będzie nadal opłacalny?
- Po procesie kalcynacji próbki pozostawiono w piecu do całkowitego ich wystygnięcia. Czy Doktorantka zastanawiała się jaką morfologię i właściwości miałyby wytworzone nanodrutki przy zmiennej prędkości chłodzenia?
- Na stronie 77 Autorka podaje, że średnica nanodrutów  $\text{SnO}_2$  po procesie kalcynacji dla próbek 500A, B, C i D wynosi odpowiednio: 61, 87, 138 oraz 143 nm. Czy można mówić o dwóch ostatnich próbkach, że są nanomateriałami? Podobnie w przypadku nanodrutów  $\text{In}_2\text{O}_3$ , przy niektórych parametrach procesu kalcynacji, średnica drutów wynosiła ponad 100 nm.
- Czy określano w toku badań, jaki odsetek wytworzonych nanostruktur stanowią te o średnicy poniżej 100 nm?
- W wyniku kalcynacji otrzymano jednowymiarowe nanostruktury  $\text{SnO}_2$  oraz  $\text{In}_2\text{O}_3$ , o charakterystycznej rozwiniętej powierzchni, różniące się między sobą długością. Czy podjęto próbę określenia długości poszczególnych nanowłókien?
- Na 96 stronie w rozdziale dotyczącym analizy XRD Doktorantka pisze, że w przypadku nanodrutów  $\text{SnO}_2$  potwierdzono polikrystaliczny charakter próbek

- i obecność dwóch odmian polimorficznych SnO<sub>2</sub>: tetragonalnej (T- SnO<sub>2</sub>) w ilości przeważającej i rombowej (R- SnO<sub>2</sub>) w ilości śladowej. Proszę o doprecyzowanie jaka to jest ilość „śladowa”? Ponadto proszę o komentarz, czy obecność fazy rombowej SnO<sub>2</sub> jest korzystna z punktu widzenia własności i możliwości aplikacyjnych?
- Proszę o komentarz, które z wytworzonych nanostruktur SnO<sub>2</sub> i In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (chodzi mi o morfologię, średnicę, porowatość) z punktu widzenia możliwości aplikacyjnych są najkorzystniejsze?
  - Wytworzone nanostruktury cechowały się obecnością mezo-, mikro-, jak i makroporów. Czy jest możliwość takiego sterowania procesem wytwarzania, aby w całej objętości uzyskać jednakowe pory, albo przynajmniej jeden ich rodzaj?
  - W pozycji literaturowej Doktorantka powołuje się na patent, którego jest współautorem, nie podając jednocześnie dokładnych danych dotyczących daty opublikowania w Biuletynie Urzędu Patentowego RP oraz numeru.
  - Uważam, że bardzo przydatnym przy analizie pracy byłby spis skrótów i oznaczeń użytych w pracy, którego niestety zabrakło w niniejszym opracowaniu.

Inne zauważone drobne usterki o charakterze redakcyjnym nie mają istotnego wpływu na końcową ocenę rozprawy, dlatego zostaną pominięte w recenzji. Z kolei wymienione uwagi nie mają wpływu na wartość merytoryczną pracy, która w ocenie recenzenta jest bardzo wysoka.

## 6. Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji dysertacja Pani mgr inż. Weroniki Smok należy do grupy bardzo przydatnych prac badawczych, tematyka pracy jest aktualna i oryginalna naukowo. Jest ciekawym i oryginalnym dziełem na temat jednowymiarowych ceramicznych nanostruktur SnO<sub>2</sub> oraz In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wytwarzanych hybrydową techniką zol-żel i elektroprzędzenia z roztworu. Wnosi nowe treści poznawcze do inżynierii materiałowej, w szczególności w zakresie procesu wytwarzania oraz charakterystyki struktury i własności optycznych tych materiałów. Doktorantka wykazała się bardzo dobrym opanowaniem wiedzy teoretycznej, umiejętnością prowadzenia badań naukowych oraz analizowania wyników, wyciągania wniosków i rozwiązywania problemów naukowych.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska przygotowana przez panią mgr inż. Weronikę Smok spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim (ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, tj. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 w związku z art. 179 ust 1 i ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, tj. Dz. U. z 2018 r. poz. 1669 z późn. zm.) i stawiam wniosek o dopuszczenie pani mgr inż. Weroniki Smok do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy Rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Weroniki Smok wnioskuję o jej wyróżnienie przez Radę Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej.

