

Prof. em. dr hab. Stefan Lis

Poznań, 2.05.2025

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
mgr Aleksandry Ścigały pt. „Otrzymywanie i charakterystyka nanomateriałów
na bazie azotku miedzi” wykonanej na Wydziale Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

Podstawa opracowania recenzji

Rada Dyscypliny Nauki chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pismem z dnia 10 kwietnia 2025 roku zwróciła się do mnie przyjęcie funkcji recenzenta rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Ścigały. Tytuł rozprawy **„Otrzymywanie i charakterystyka nanomateriałów na bazie azotku miedzi”**. Podstawą formalną przygotowania recenzji jest pismo dr hab. Urszuli Kiełkowskiej, prof. UMK Pani Dziekan Wydziału Chemii UMK w Toruniu z dnia 10.04.2025 roku.

Niniejsza recenzja jest zgodna z obowiązującymi dokumentami prawnymi: art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce poz. 1668, oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 20 września 2018 w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin artystycznych – Dziennik Ustaw z 2023 roku, poz. 742 z późniejszymi zmianami.

Praca doktorska została wykonana w Zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika pod promotorskim kierownictwem prof. dr hab. Edwarda Szłyka, promotorem pomocniczym był dr Robert Szczęsny.

Informacje ogólne

Rozprawa doktorska przygotowana przez mgr Aleksandry Ścigały, licząca 143 strony, napisana jest według ogólnie przyjętego schematu. Już pierwszy kontakt z ocenianą rozprawą sprawia bardzo pozytywne wrażenie. Praca napisana jest z ogromną starannością, czyta się ją z dużym zainteresowaniem a zawarte w niej informacje są ściśle związane z tematyką rozprawy. Na początku Autorka zamieściła informację o realizowanych projektach badawczych oraz

wykaz stosowanych skrótów i symboli - bardzo praktyczny podczas lektury tej rozprawy. W dalszej części pracy zamieściła: wprowadzenie, część literaturową (teoretyczną), jasno zdefiniowane cele i hipotezy badawcze rozprawy, opis syntezy materiałów i metod ich charakteryzacji, wyniki i dyskusję, podsumowanie oraz spis literatury. Warto zauważyć, że Autorka dysertacji zachowała właściwe proporcje pomiędzy poszczególnymi częściami rozprawy. Część teoretyczna w sposób zwięzły i kompetentny wprowadza czytelnika w tematykę zagadnień badanych i dyskutowanych w rozprawie. Autorka omawia w niej kolejno: azotki metali, ich właściwości i metody otrzymywania, azotek miedzi oraz jego strukturę, właściwości, metody otrzymywania zastosowania i układy trójskładnikowe azotku miedzi. W tej dobrze zredagowanej części wprowadzającej (teoretycznej) czytelnik znajduje ważne informacje na temat dyskutowanych w rozprawie związków i materiałów oraz zjawisk i problemów badawczych. Rozprawa zawiera bogaty materiał doświadczalny z okazałą liczbą 90 rysunków oraz 10 tabel, które Autorka opracowała skrupulatnie i elegancko pod względem graficznym. Dysertację zamyka lista obejmująca publikacje Autorki związane z tematem rozprawy (3) i pozostałe publikacje (2) oraz bogaty spis cytowanej literatury, uwzględniający 228 cytowanych prac. W prezentowanym spisie znacząca liczba pozycji dotyczy kilku ostatnich lat, co akcentuje aktualność prowadzonych badań. Należy podkreślić, że Autorka wyczerpująco zebrała materiały źródłowe oraz umiejętnie i profesjonalnie skonfrontowała je z wynikami badań własnych.

Ocena rozprawy

Badania mgr Aleksandry Ścigały wchodzące w zakres Jej rozprawy doktorskiej wpisują się więc w bardzo aktualny obszar poszukiwania innowacyjnych materiałów dla zrównoważonych technologii konwersji i magazynowania energii. Dotyczą poszukiwania alternatywnych katalizatorów opartych o metale bardziej dostępne niż metale szlachetne, takie jak platyna, złoto lub iryd, które zazwyczaj pełnią rolę katalizatora w procesach elektrokatalitycznych. Obiecującym, ale również mniej kosztownym i bardziej dostępnym zamiennikiem jest miedź, której unikatowe właściwości katalityczne są dobrze znane. Miedź, umożliwia skuteczne wykorzystanie klasy katalizatorów, m.in. do elektrochemicznej reakcji redukcji CO₂, które charakteryzują się jednak niską selektywnością produktów reakcji. Ostatnich lata dostarczają prac badawczych nad poszukiwaniem i rosnącym zainteresowaniem katalizatorami opartymi o wykorzystanie azotków metali przejściowych, w tym miedzi,

w reakcjach katalitycznych. Ich aktywność katalityczna, wynikająca ze struktury elektronowej, nadaje im właściwości podobne do metali szlachetnych, przy jednoczesnej lepszej adsorpcji reagenta w warstwie katalitycznej na powierzchni azotku. Ponadto, azotki metali wykazują zwykle wyższe przewodnictwo elektryczne, niż odpowiednie tlenki. Rozprawa doktorska wpisuje się w nowatorski obszar badań o charakterze podstawowym i aplikacyjnym. Skupia się na ocenie możliwości wykorzystania azotku miedzi w takich dziedzinach jak optoelektronika, magazynowanie i konwersja energii oraz kataliza.

Mgr Aleksandra Ścigała opierając się o bardzo dobrą znajomość tematyki badań oraz wykorzystując skrupulatnie przygotowany przegląd literaturowy (publikacja w Coordination Chemistry Reviews) badanego obszaru, jasno określiła cele swojej rozprawy. Podjęta do realizacji tematyka badawcza jest innowacyjna i skupia się na zagadnieniach obejmujących projektowanie, syntetyzowanie oraz dogłębne fizykochemiczne charakteryzowanie nowych nanomateriałów opartych o azotek miedzi Cu_3N , związek będący atrakcyjnym materiałem o dużym potencjale aplikacyjnym we wskazanych powyżej dziedzinach. Prace badawcze Autorki rozprawy skupiały się na poszukiwaniu nowych strategii syntezy nanostrukturalnego azotku miedzi. Polegały one na użyciu nowych i/lub zmodyfikowanych metod syntezy, w różnych warunkach eksperymentalnych, istotnie wpływających na fizykochemiczne właściwości produktu. Dalsze badania polegały na szczegółowym fizykochemicznym scharakteryzowaniu nowych nanomateriałów opartych azotek miedzi. Zadania badawcze obejmowały otrzymanie nowych nanomateriałów Cu_3N o zróżnicowanym rozmiarze i morfologii (postać proszków i cienkich warstw) cząstek oraz szczegółowe zbadanie ich fizykochemicznej charakterystyki pod kątem ich potencjalnych zastosowań. Doktorantka badania te prowadziła w warunkach doświadczalnych, które umożliwiały sterowanie parametrami produktów syntezy. Takie intencjonalne działania zapewniały otrzymywanie nanostruktur Cu_3N o pożądanych właściwościach oraz istotnie wpływały na morfologię i rozmiar wytworzonych nanomateriałów, a w konsekwencji determinowały ich właściwości optyczne, elektryczne i katalityczne.

Drugi cel zaprojektowanych przez Doktorantkę ambitnych zadań badawczych skupiał się modyfikacji azotku miedzi i prowadzącej do otrzymania produktów domieszkowanych atomami metali przejściowych. Etap ten, w oparciu o chemiczne metody syntezy, umożliwiał wytworzenie nowych trójskładnikowych nanomateriałów opartych o Cu_3N . Dla realizacji tych zadań badawczych Autorka rozprawy wykorzystwała takie metale jak: (i) cynk – pełniący rolę

donora elektronów w odniesieniu do miedzi, (ii) nikiel lub pallad – akceptory elektronów w stosunku do miedzi, oraz (iii) srebro stanowiące pierwiastek izowalencyjny dla miedzi. Tak zaprojektowane prace badawcze pozwoliły określić możliwość zintegrowania się atomów wymienionych metali w sieci krystalicznej Cu_3N , lub wykazać tendencję do utworzenia odrębnych faz krystalicznych domieszek. Oczekiwanym skutkiem modyfikacji struktury Cu_3N powinien być znaczący wpływ nowo wytworzonych nanostruktur na ich właściwości strukturalne i fizykochemiczne. Ponadto, ważnym zagadnieniem badawczym było wykazanie korzystnego wpływu domieszkowania Cu_3N wspomnianymi metalami na zwiększenie aktywności katalitycznej w reakcjach elektrokatalitycznych zsyntetyzowanych nanomateriałów.

Doceniam profesjonalizm dotyczący zaprojektowania i wykonania eksperymentów oraz ogromny zakres czaso- i pracochłonnych badań zrealizowanych mgr Aleksandrę Ściągłę w ramach ocenianej rozprawy doktorskiej. Doktorantka wytworzyła i szczegółowo scharakteryzowała szereg nowych funkcjonalnych nanomateriałów opartych o azotek miedzi. Realizując zadania badawcze Autorka opracowała nowe i/lub wykorzystwała znane metody, modyfikując je, celem otrzymywania oczekiwanych nanostruktur azotku miedzi Cu_3N . Zsyntetyzowała, z sukcesem, nanostruktury (cienkie warstwy, proszki) modyfikowanego Cu_3N takimi metalami jak srebro, cynk, nikiel i pallad. Otrzymane materiały dogłębnie scharakteryzowała, określając ich skład chemiczny, morfologię, właściwości optyczne, elektrokatalityczne, etc., Do tego celu użyła adekwatnych metod i technik badawczych, takich jak: SEM, TEM, SEM/EDX, STEM/EDX, PXRD, DRS, IR, XPS, CV, CA, LSV oraz NMR, wykazując się jednocześnie bardzo dobrą ich znajomością. Doktorantka uzyskała wiele wartościowych i interesujących wyników o znamionach nowości naukowej. Do najważniejszych należy zaliczyć:

1. Opracowanie nowych metod syntezy Cu_3N w postaci nanocząstek i cienkich warstw umożliwiających kontrolę kształtu (sześciiany, druty) i rozmiarów (od 10 nm do kilku μm) struktury Cu_3N , i właściwościach pożądanых do zastosowań, m.in. w katalizie.
2. Wyznaczenie wartości przerwy energetycznej E_g (prosta: 2,0–2,6 eV, skośna: 1,5–1,9 eV) dla wytworzonych warstw nanokryształitów o różnej morfologii ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ i Cu_3N , Cu_3N i $\text{Cu}_3\text{N}/\text{Cu}/\text{Ag}$) o właściwościach półprzewodnikowych. Zróżnicowanie wartości E_g poszczególnych materiałów umożliwia ich potencjalne zastosowanie

w różnych układach wymagających dopasowania przerwy energetycznej (urządzenia optoelektroniczne).

3. Wykazanie, że wytwarzanie nanostruktur domieszkowanych srebrem $\text{Cu}_3\text{N}/\text{Cu}/\text{Ag}$ (synteza jednoetapowa i dwuetapowa) pozwala na sterowanie nanostrukturami trójatomowymi o założonym/zaprojektowanym składzie. Umożliwia to, zależnie od warunków prowadzonej syntezy, uzyskać mieszaninę Cu_3N i Ag, nanokompozyt $\text{Cu}_3\text{N}@\text{Ag}/\text{Cu}$ lub heterostrukture $\text{Cu}_3\text{N}/\text{Cu}/\text{Ag}$.
4. Opracowanie nowej metody syntezy nanokompozytów $\text{Cu}_3\text{N}/\text{ZnO}$ (jednoetapowy proces współstrącania zasadowych węglanów miedzi(II)/cynku(II) prowadzącej do znaczącego skrócenia czasu syntezy, zmniejszenia zużycia reagentów oraz obniżenia kosztów.
5. Wykazanie, dla nanostruktur Cu_3N i Cu_3PdN aktywności katalitycznej i stabilności w elektrochemicznej reakcji redukcji dwutlenku węgla. Pokazanie korzystnego wpływu Cu_3PdN z wbudowanym palladem w sieć krystaliczną Cu_3N na właściwości elektrokatalityczne w reakcji redukcji dwutlenku węgla (CO_2RR) w porównaniu do nanostruktur Cu_3N .

Przedstawione przez Doktorantkę wyniki badań i wnioski końcowe jednoznacznie świadczą o pomyślnym zrealizowaniu celów rozprawy. Z lektury opracowania wynika, że Doktorantka potrafi zaplanować, przeprowadzić określone badania naukowe oraz podjąć wielowątkową dyskusję naukową w konfrontacji z wynikami badań innych autorów. Badania Doktorantki zrealizowane w ramach niniejszej rozprawy dostarczyły wielu wartościowych wyników, wzbogacających obecny stan wiedzy na temat nowych nanomateriałów opartych o azotek miedzi Cu_3N i jego nanostrukture zmodyfikowane metalami i tlenkami metali przejściowych.

Zasadniczo nie mam zastrzeżeń krytycznych odnoszących się do rozprawy Kandydatki do stopnia doktora. Moje uwagi i pytania mają charakter dyskusyjny i dotyczą projektowania nanomateriałów Cu_3N oraz ich sfunkcjonalizowanych metalami przejściowymi nanostruktur podczas realizacji badań. Poproszę o komentarz do niżej wyszczególnionych punktów:

1. Jakie trudności eksperymentalne (wieloletowość syntezy, niska wydajność produktu końcowego, ekstremalne warunki procesu, etc.) oraz ekonomiczne mogą ograniczać

projektowanie i syntetyzowanie (nowymi metodami) nanomateriałów azotkowych opartych o Cu_3N ?

2. Jaka jest opinia Doktorantki nt. możliwości użycia do modyfikacji nanostruktur Cu_3N innych metali przejściowych niż użyte i opisane w rozprawie?
3. Nie jest dla mnie w pełni zrozumiała rola niklu w modyfikacji nanocząstek Cu_3N . Jakie są zalety, ale też i wady użycia niklu do modyfikacji Cu_3N , w aspekcie potencjalnego zastosowania?
4. Chciałbym też zapytać, jak Doktorantka, na podstawie wykonanych badań, informacji z literatury i własnych przemyśleń, ocenia możliwość wyselekcjonowania najbardziej korzystnego układu azotkowego (badanego w tej dysertacji) do zastosowań w reakcjach elektrokatalitycznych na większą skalę?

Przechodząc do roli recenzenta polegającej na wskazaniu uchybień, czy też elementów wymagających skomentowania lub polemicznych, mogę stwierdzić, że w ocenianej dysertacji pojawiają się one rzadko i mają znaczenie raczej marginalne. Przykładowo:

- W rozdziale 6.2.2 podczas charakteryzowania warstw miedzi Autorka posługuje się symboliką próbek, bez przypisywania im składu chemicznego, co utrudnia śledzenie badanych struktur.
- Na rys. 3 Autorka pracy nie zadała sobie trudu przetłumaczenia nazw surowców.
- Doktorantka w swojej pracy kilkakrotnie używa, w odniesieniu do cech materii, słowa *posiadać* (np. właściwości, strukturę, etc.) zamiast *wykazywać* (charakteryzować, czy po prostu mieć).
- Rys. 8, przedstawiający obrazy SEM cienkich warstw miedzi osadzonych na podłożu krzemowym, jest kompletnie nieczytelny. Podobnie jest z Rys. 12 (B5).
- Str. 58 zamiast **warstw** jest **wartsw**

Chciałbym również z uznaniem wskazać na spory już dorobek naukowy mgr Aleksandry Ścigały. Obejmuje on trzy artykuły naukowe opublikowane w czasopismach o wysokiej naukowej randze, w których jest pierwszym współautorem, oraz dwie inne publikacje naukowe nie wchodzące w zakres rozprawy ogłoszone w bardzo dobrych czasopismach naukowych. Warto zauważyć, że liczba cytowań tych prac wynosi 70. Ponadto, Doktorantka w swoim naukowym CV może wykazać staże odbyte w prestiżowych ośrodkach badawczych:

zagranicą na Uniwersytecie w Glasgow (zespół prof. Duncana Gregory) i w Polsce na Uniwersytecie Warszawskim (zespół prof. Pawła Kuleszy). Dla pełnego scharakteryzowania sylwetki naukowej Doktorantki należy podkreślić Jej dojrzałą wizję dotyczącą kierunku dalszych badań oraz dużą aktywność w pozyskiwaniu środków na prowadzone badania. Jest mianowicie beneficjentką grantu Preludium finansowanego przez NCN, oraz innych projektów badawczych: Grants4NCUStudents finansowanego z programu IDUB; PROM finansowanego ze środków agencji NAWA; a także 3 grantów dla Młodych Naukowców przyznawanych przez Dziekana Wydziału Chemii UMK.

Wniosek końcowy

Reasumując, z uznaniem stwierdzam, że recenzowana praca doktorska mgr Aleksandry Ścigały przedstawia wysoką wartość naukową i informuję Wysoką Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne UMK w Toruniu, że spełnia ona wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie. Wnoszę zatem o dopuszczenie mgr Aleksandry Ścigały do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Rozprawa prezentuje wysoki naukowy poziom i charakteryzuje się nowatorską tematyką zrealizowanych badań. Mgr Aleksandra Ścigała uzyskała w niej wiele wartościowych wyników, które poddała dojrzałej i merytorycznej dyskusji. Wnoszą one nową wiedzę do chemii azotków metali i możliwości aplikacyjnych azotku miedzi. Wskazane wcześniej zalety ocenianej rozprawy doktorskiej, poparte dużą aktywnością i kreatywnością oraz znaczącymi dokonaniem naukowymi Doktorantki, upoważniają mnie do sformułowania wniosku do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, o wyróżnienie tej rozprawy.

