



dr hab. inż. Mariusz Pietrzak, prof. uczelni

Warszawa, 13 sierpnia 2019r.

Katedra Biotechnologii Medycznej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Julii Maciejewskiej-Prończuk

pt: „Mechanizm tworzenia warstw nanocząstek metali szlachetnych na powierzchniach międzyfazowych ciało stałe - elektrolit”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Julii Maciejewskiej-Prończuk pt: „*Mechanizm tworzenia warstw nanocząstek metali szlachetnych na powierzchniach międzyfazowych ciało stałe - elektrolit*” wykonana została w grupie: Koloidy i Układy Dyspersyjne w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, a funkcję promotora pełni Pan prof. dr hab. Zbigniew Adamczyk, natomiast funkcję promotora pomocniczego Pani dr Magdalena Oćwieja.

Od kilkunastu już lat możemy obserwować niesamowity rozwój nanochemii, nanotechnologii, a wykorzystanie syntetycznych nanomateriałów staje się coraz bardziej powszechne, nawet w naszym życiu codziennym. Równolegle do badań nad syntezą nanocząstek o pożądanych kształtach z szeregu różnych materiałów prowadzone są prace dotyczące badania ich właściwości fizycznych i chemicznych oraz proponowane są nowe zastosowania. Wszechstronna charakteryzacja otrzymywanych nanocząstek umożliwia skorelowanie obserwowanych właściwości z wielkością, morfologią czy też stosowanymi stabilizatorami i modyfikatorami powierzchni. Jednakże pomimo zaangażowania wielu grup naukowych na świecie w prace nad nanocząstkami ciągle zauważyć można duże luki w wiedzy na temat tych obiektów. Przedłożona mi do recenzji praca doktorska dotyczy badań nad syntezą nanocząstek złota i tworzeniem ich warstw na powierzchni ciał stałych, i co należy podkreślić, znakomicie wpisuje się w aktualne trendy badawcze oraz wypełnia jedną z wielu luk dotyczących wiedzy w materii zachowania nanocząstek na granicach faz i kinetyki tworzenia ich mono- i biwarstw.

Ocena układu, języka oraz opracowania redakcyjnego rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska ma klasyczny układ i składa się ze 141 stron tekstu wzbogaconych o 70 rysunków i schematów, 10 tabel i liczne wzory. Praca podzielona jest na dwie zasadnicze części: część literaturową oraz badania własne. Część literaturowa przedstawia czytelnikowi najważniejsze zagadnienia związane z właściwościami złota, szczególnie w postaci nanocząstek, metodami ich syntezy i technikami charakteryzacji. W dalszej części Doktorantka opisuje zastosowania nanocząstek złota w procesach katalitycznych, konstrukcji sensorów i opracowaniu metod analitycznych oraz krótko wspomina o ich zastosowaniach medycznych i biologicznych. Następnie Autorka przedstawia metody osadzania nanocząstek złota na powierzchniach (co doskonale ilustruje tabela 3.1) oraz techniki badania kinetyki tego procesu. Część ta zwieńczona jest dość obszernym, bo zawierającym 187 pozycji, spisem cytowanej literatury.

Druga część rozpoczyna się ona przedstawieniem celu pracy (w dużej mierze będącym niestety streszczeniem etapów badań), po czym następuje część dotycząca zastosowanych materiałów i metod. Część eksperymentalna w sposób zwięzły przedstawia opis wykorzystywanych odczynników, urządzeń i zastosowanych procedur. W bardziej szczegółowy sposób Autorka omawia, co zresztą naturalne, wyniki przeprowadzonych badań dzieląc tę część na pięć podrozdziałów dotyczących kolejno: i) charakterystyki fizykochemicznej nanocząstek złota, ii) charakterystyki sensorów QCM-D, iii) monowarstw nanocząstek złota stabilizowanych anionami cytrynianowymi, iv) monowarstw nanocząstek złota stabilizowanych cysteaminą oraz v) biwarstw nanocząstek złota. Pracę zamykają: podsumowanie oraz streszczenie i spis literatury cytowanej w drugiej części pracy liczący 30 pozycji.

Praca napisana jest dość poprawnym i zrozumiałym językiem, a ilość literówek oraz błędów językowych nie jest znacząca, choć Autorka dość przypadkowo posługuje się myślnikami (ze spacjami, z jedną spacją, bez spacji), a odnośniki literaturowe podaje czasami po spacji, czasami bez jej użycia. Autorka niewłaściwie zapisuje też stopnie utlenienia w systemie Stocka (po spacji) i zdarza się jej stosować nomenklaturę sprzed wielu lat np. nadchlorany.

Jakość niektórych rysunków jest wyjątkowo słaba, co szczególnie dziwi w przypadku schematów, które Doktorantka niewielkim kosztem mogła przygotować sama np. rys. 1.11 lub rys. 3.5.

Ocena merytoryczna rozprawy

Część literaturowa niniejszej rozprawy dość dobrze wprowadza czytelnika w tematykę badań prowadzonych przez Doktorantkę. Wszystkie podrozdziały tej części pracy, dodatkowo bogato ilustrowane, pomagają czytelnikowi w uzyskaniu wiedzy mogącej służyć za podstawę w zrozumieniu założeń pracy oraz przedstawionych wyników badań i wyciągniętych wniosków. Wystarczająco szeroko przedstawione zostały zagadnienia związane z syntezą nanocząstek złota zarówno metodami dyspersyjnymi, jak i kondensacyjnymi. Odpowiednio przedstawione i skomentowane zostały również techniki charakteryzacji nanocząstek złota. Dość skromnie wygląda natomiast rozdział dotyczący zastosowania nanocząstek złota, gdzie Autorka mogła bardziej skupić się i szerzej omówić

nanocząstki naniesione na podłoża i w takich układach stosowane w katalizie, czy też technikach analitycznych np. SPR, SERS, czy też elektroanalizie (gdzie rozmiar i kształt często mają znaczenie) i w ten sposób nawiązać do kolejnego rozdziału dotyczącego osadzania nanocząstek na powierzchniach, który przygotowany został bardzo dobrze. Część literaturowa powstała w oparciu o 187 prac źródłowych w dużej mierze opublikowanych w XXI wieku, co dowodzi aktualności przedstawionej tematyki, a także dobrego rozeznania Autorki w literaturze tematu.

Część eksperymentalna pracy, opisująca zastosowane odczynniki, urządzenia i metodykę pracy jest krótka i treściwa, a po niej następuję właściwa część pracy dotycząca omówienia wyników własnych i ich interpretacji. Co istotne, rezultaty swoich badań i obserwowane prawidłowości Autorka konfrontuje z doniesieniami literaturowymi. Ten fakt wskazuje na dojrzałość naukową Doktorantki i świadomość szerokiej perspektywy prowadzonych badań. Autorka w wyniku szeregu eksperymentów przy użyciu odpowiednich technik scharakteryzowała otrzymane nanocząstki złota pod kątem wielkości, ruchliwości elektroforetycznej i stabilności w funkcji pH oraz siły jonowej i na tej podstawie wyciągnęła poprawne wnioski dotyczące badanych obiektów. W następnych etapach badań monitorowała kinetykę osadzania nanocząstek złota o powierzchniowym ładunku dodatnim oraz ujemnym w celu otrzymania ich monowarstw i na podstawie wyników eksperymentów z zastosowaniem mikrowagi kwarcowej, SEM lub AFM i modelu eRSA (choć niestety Doktorantka nie nakreśliła wystarczająco różnicy między RSA a eRSA) Autorka określiła maksymalne pokrycie powierzchni nanocząstkami. Dodatkowo eksperymenty z użyciem QCM pozwoliły określić czas potrzebny do uzyskania maksymalnego pokrycia. W ramach swoich badań Autorka wykazała w jaki sposób siła jonowa wpływa na upakowanie monowarstw. W dalszej części pracy Autorka przedstawiła podobne badania nad biwarstwami nanocząstek złota o przeciwnych ładunkach. W efekcie przeprowadzonych badań Doktorantka wyciągnęła wnioski dotyczące mechanizmu osadzania badanych nanocząstek, struktury otrzymanych warstw oraz potwierdziła stabilność otrzymanych warstw w warunkach stosowanych przepływów roztworów buforowych, co niewątpliwie jest wartościowym osiągnięciem.

Jedną z ról recenzenta jest obowiązek wytknięcia Autorce niedociągnięć pracy. Dlatego też sumiennie wywiązuję się z tego obowiązku i poniżej wymieniam swoje szczegółowe uwagi do niniejszej rozprawy i pytania do jej Autorki:

- Dlaczego Autorka skupiła się tylko na badaniach nanocząstek złota? Tytuł dysertacji sugeruje większą różnorodność pierwiastków. Zabrakło mi komentarza w tej materii.
- Spis treści przestaje pokrywać się z zawartością dysertacji od strony 40.
- Str. 7-8: Jaka jest różnica pomiędzy C16TAB a CTAB? Czy TBAB to na pewno borowodorek?
- Str. 38: Moim zdaniem tytuł podrozdziału powinien zostać rozszerzony o metody analityczne, gdyż szereg przykładów podanych przez Autorkę nie dotyczy sensorów (chemicznych), gdyż te urządzenia składają się z przetwornika i warstwy receptorowej. Co to jest czułość sensora (czy też biosensora) wg Autorki?
- Str. 40: Jakiej techniki (technik) dotyczą stwierdzenia w 4 pierwszych wersach?

- Odnośniki literaturowe zawierają błędy lub są zapisane wg różnych schematów np. 29, 33, 34, 102.
- Str. 77: Zabrakło mi podania stężenia składników buforu PBS. Nawet w przypadku roztworów buforowych z Sigma-Aldrich te stężenie mogą być różne. Czy Autorka nie rozważyła zastosowania buforu uniwersalnego (Brittona – Robinsona), aby uniezależnić się od wpływu różnych składników buforujących w zastosowanych roztworach na badane właściwości nanocząstek złota i tworzonych warstw?
- Czy Autorka stosowała wodę dejonizowaną czy destylowaną? W różnych częściach pracy można odnaleźć różne informacje w tej kwestii.
- W pracy zabrakło mi opisu analizy statystycznej wyników, co dotyczy m.in. pokazywanych na wykresach odchyień standardowych. W jaki sposób były obliczane, dla ilu powtórzeń?
- Str. 87: Czy pH roztworu (5,7), w którym badano stabilność nanocząstek w funkcji siły jonowej zostało wybrane na podstawie jakichś przesłanek?
- Co stało za wyborem przetworników (QSX 301 vs. QSX 303) do poszczególnych eksperymentów? Kwestia ta została w pracy przemilczana.
- Str. 107: Linie kropkowane (RSA) na rysunku 6.23 są ledwo widoczne.
- Str. 109: Obliczone wartości maksymalnego pokrycia podane zostały w kolejności odwrotnej niż też wynikające z eksperymentów.
- Str. 134: Nie mogę się zgodzić z Autorką, że otrzymane struktury mogą być zastosowane jako biosensory. Aby takowe skonstruować należy zastosować jeszcze warstwy receptorowe pochodzenia biologicznego. Co Autorka miała na myśli formułując taki wniosek?

Podsumowując, należy stwierdzić, że recenzowana rozprawa doktorska zawiera niekwestionowany aspekt nowości (również aspekt praktyczny) i pomimo pewnych niedociągnięć stanowi znaczący wkład w poszerzanie wiedzy na temat właściwości nanocząstek złota i tworzenia ich warstw na powierzchniach stałych. Autorka przeprowadziła syntezę nanocząstek złota o różnych rozmiarach i ujemnym oraz dodatnim ładunku powierzchniowym i określiła wpływ ich stężenia, jak również siły jonowej i pH na kinetykę procesu ich osadzania. Potwierdziła dominujący wpływ oddziaływań elektrostatycznych na maksymalny stopień pokrycia. Ponadto Autorka wykazała trwałość osadzonych monowarstw i biwarstw stosując odpowiednio dobrane techniki badawcze.

Wg bazy Scopus wyniki badań przeprowadzonych przez Doktorantkę i opisanych w ramach recenzowanej rozprawy zostały opublikowane w 4 artykułach z listy JCR w bardzo dobrych czasopismach dotyczących koloidów i fizykochemii powierzchni (Doktorantka jest autorką i współautorką 7 publikacji obecnych w tej bazie).

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Julii Maciejewskiej-Prończuk spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki z dn. 14 marca 2003 roku (wraz z późniejszymi poprawkami) podanymi w Ustawie "Prawo o szkolnictwie wyższym" i

wnioskuje o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego i do publicznej dyskusji nad rozprawą.

dr hab. inż. Mariusz Pietrzak, prof. uczelni

