



WYDZIAŁ
CHEMII

Uniwersytet Łódzki

Łódź, 28 sierpnia 2019 r.

Prof. nadzw. dr hab. Ireneusz Piwoński
Katedra Technologii i Chemii Materiałów
Wydział Chemii UŁ

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Julii Maciejewskiej-Prończuk pt.:

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

wykonanej pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. inż. Zbigniewa Adamczyka (promotor)
oraz Pani dr Magdaleny Oćwiei (promotor pomocniczy) w Instytucie Katalizy i Fizykochemii
Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

Otrzymywanie i charakterystyka układów koloidalnych nanocząstek metalicznych a zwłaszcza nanocząstek złota należą do najbardziej intensywnie badanych obszarów nanotechnologii. Liczba doniesień naukowych dotycząca tej tematyki z roku na rok systematycznie wzrasta. Dzieje się tak głównie z powodu rosnących możliwości praktycznego zastosowania koloidów nanocząstek metalicznych w medycynie, elektronice, katalizie, optyce, a także jako sensorów. Nie bez znaczenia jest też pojawienie się nowych metod depozycji nanocząstek na różnych podłożach i ich modyfikacji, a także zaawansowanych technik eksperymentalnych pozwalających na ich pełniejszą charakterystykę.

W tą bardzo istotną tematykę wpisuje się rozprawa doktorska Pani mgr inż. Julii Maciejewskiej-Prończuk. Jej głównym celem jest określenie mechanizmów tworzenia monowarstw oraz biwarstw nanocząstek złota na granicy faz ciało stałe – elektrolit. Osiągnięcie tego celu stanowiło poważne wyzwanie badawcze i wymagało od Doktorantki przeprowadzenia bardzo szerokiego zakresu badań. Obejmował on przygotowanie koloidów nanocząstek złota o kontrolowanym rozkładzie wielkości cząstek, charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych koloidów oraz określenie kinetyki osadzania nanocząstek złota przy użyciu mikrowagi kwarcowej w różnych warunkach. Dopełnieniem badań było obrazowanie otrzymanych warstw technikami mikroskopowymi SEM oraz AFM.

Układ przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej jest tradycyjny i zawiera część literaturową, badania własne, podsumowanie i wnioski, spis literatury oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. W sumie praca zawiera 141 stron. Autorka zachowała odpowiednie proporcje pomiędzy częścią teoretyczną i opisem badań własnych.



Część literaturową rozpoczyna zwięzłe i wyczerpujące przedstawienie obecnie stosowanych metod otrzymywania nanocząstek złota oraz ich właściwości a także opis technik eksperymentalnych pozwalających na ich charakterystykę fizykochemiczną. W moim odczuciu opisy podstaw działania niektórych technik pomiarowych, takich zwłaszcza jak AFM, SEM i UV-Vis stanowią wiedzę podręcznikową i mogły być pominięte bez szkody dla jakości pracy doktorskiej lub przedstawione w kontekście badań nanomateriałów. Następnie przedstawiony jest krótki rozdział zawierający główne kierunki wykorzystania nanocząstek złota. Kluczowym rozdziałem części literaturowej pracy doktorskiej jest rozdział nr 3 poświęcony osadzaniu nanocząstek złota na wybranych podłożach a zwłaszcza podrozdział 3.7, w którym Autorka zawarła opis metod badań kinetyki osadzania nanocząstek ze szczególnym uwzględnieniem techniki wykorzystującej mikrowagę kwarcową. Przeprowadzona w tym rozdziale analiza literatury wykazała jak bardzo istotne jest odpowiednie dobranie warunków eksperymentalnych w celu otrzymania stabilnych monowarstw nanocząstek. Dodatkowym atutem tej analizy jest także to, że wybrane przez Doktorantkę treści ściśle łączą się z zakresem badań przedstawionym w części eksperymentalnej oraz stanowią materiał, na podstawie którego Autorka wskazuje luki badawcze dotyczące preparatyki warstw nanocząstek złota. Systematyczna analiza dostępnej literatury skłoniła także Autorkę do wysunięcia hipotezy, że opis danych eksperymentalnych dotyczących wpływu licznych parametrów takich jak pH, siła jonowa, stężenie koloidu na prowadzenie procesu osadzania oraz otrzymywanie stabilnych monowarstw o zadanym stopniu pokrycia powierzchni jest niewystarczający. Doktorantka wskazuje także na brak modeli teoretycznych pozwalających na wyjaśnienie mechanizmów osadzania nanocząstek. Uzasadnia w ten sposób konieczność podjęcia dalszych badań w tym zakresie. Zastanawia natomiast, że do bardzo obszernego przeglądu literatury zawierającego w sumie 187 pozycji literaturowych adekwatnych do bardzo aktualnej tematyki badań, Doktorantka wykorzystwała stosunkowo niewiele publikacji najnowszych tj. z ostatnich kilku lat, co stanowi pewien niewielki mankament tej części pracy. Mimo to, przegląd stanu wiedzy opracowany przez Doktorantkę oceniam bardzo wysoko.

Doktorantka do syntezy nanocząstek złota zastosowała metodę opartą na chemicznej redukcji kwasu tetrachlorozłotowego otrzymując nanocząstki złota o dwóch rozmiarach, stabilizowane anionami cytrynianowymi lub cysteaminą. W sumie 4 układy koloidalne. Wybór metody został wyczerpująco uzasadniony w części teoretycznej. Na uwagę zasługuje fakt, że Doktorantka nie ograniczyła się tylko do pomiarów typowych parametrów koloidów tj. średnic oraz maksimów absorpcji otrzymanych nanocząstek złota z wykorzystaniem metod mikroskopowych (TEM) i spektroskopowych (UV-Vis), ale rozszerzyła ich charakterystykę o wyznaczenie dodatkowych parametrów. Przypomnieć tu należy wyznaczenie współczynników dyfuzji nanocząstek, określenie stabilności koloidów na podstawie pomiarów średnicy hydrodynamicznej nanocząstek w zależności od pH i siły jonowej, a także wyznaczenie wpływu pH i siły jonowej na ich ruchliwość elektroforetyczną. Badania te były bardzo pomocne przy wyznaczaniu dalszych parametrów takich jak liczba ładunków nieskompensowanych czy grubość podwójnej warstwy elektrycznej. Należy zaznaczyć, że bardzo rzadko spotyka się tak pełną charakterystykę fizykochemiczną koloidów nanocząstek metalicznych.

Szczególnie dużo wysiłku Doktorantka poświęciła badaniom kinetyki osadzania monowarstw nanocząstek złota o ujemnym i dodatnim ładunku powierzchniowym oraz określeniu wpływu licznych parametrów takich jak stężenie koloidu, intensywność przepływu, siła jonowa oraz pH, na kinetykę ich osadzania. Bardzo cennym fragmentem badań jest preparatyka układów zawierających podwójne



warstwy nanocząstek i określenie warunków w jakich mogą się one tworzyć. Część eksperymentalną pracy zamyka podsumowanie i wnioski oraz spis cytowanej literatury.

Strona edytorska rozprawy nie budzi zastrzeżeń. Praca jest napisana poprawnym językiem i zredagowana bardzo starannie. Zawiera bardzo pomocny wykaz skrótów i symboli. Liczne rysunki, wykresy i tabele, przedstawione są w większości w sposób przejrzysty i czytelny.

Do szczególnych osiągnięć Doktorantki zaliczyć można:

- Otrzymanie stabilnych koloidów o homogenicznym rozkładzie wielkości cząstek potwierdzonych pomiarami z zastosowaniem technik TEM i DLS;
- Określenie stabilności otrzymanych koloidów w wybranych zakresach sił jonowych i pH;
- Określenie kinetyki osadzania nanocząstek z wykorzystaniem mikrowagi kwarcowej w różnych warunkach eksperymentalnych;
- Wykorzystanie modeli teoretycznych do wyjaśnienia procesu osadzania nanocząstek;
- Otrzymanie bardzo dobrej korelacji wyników eksperymentalnych z modelami teoretycznymi co wskazuje na wysoką jakość przeprowadzonych pomiarów;
- Opracowanie metody otrzymywania podwójnych warstw nanocząstek złota;
- Umiejętność przedstawiania wyników badań w sposób jasny i czytelny.

Po lekturze pracy nasuwają się następujące pytania i uwagi:

- Proszę podać inne niż wymienione w pracy przykłady metod pozwalających na kontrolowaną depozycję nanocząstek złota na wybranych podłożach;
- Wydaje się, że tytuł pracy nie do końca pokrywa się z jej treścią. Sugeruje, że przedstawione zostaną badania co najmniej dwóch typów metali szlachetnych podczas gdy praca odnosi się tylko do badań jednego rodzaju nanocząstek tj. złota – proszę o komentarz.
- W nawiązaniu do poprzedniego pytania, czy były prowadzone podobne eksperymenty, dotyczące tworzenia warstw nanocząstek innych metali np. srebra?
- Jaki jest zakres stosowalności metody przy użyciu mikrowagi kwarcowej? Dla jakiego zakresu wielkości nanocząstek można stosować tę metodę? Czy można również prowadzić badania nad nanoobjektami o kształcie innym niż sferyczny np. cylindryczny?
- Czy zdeponowane na powierzchni sensorów nanocząstki złota tworzące monowarstwy wykazują powierzchniowy rezonans plazmonowy? Jaką metodą można by to wykazać?
- Zastrzeżenia budzi sposób zapisu siły jonowej. W całej pracy Autorka konsekwentnie stosuje zapis np. $I = 10^{-3} \text{ M}$, ale także $I = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Czy zatem pierwszy zapis należy rozumieć jako podanie ogólnego rzędu wielkości siły jonowej, czy też siła jonowa miała konkretną i znaną wartość – prawdopodobnie $I = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$? Proszę o komentarz.
- Na str. 104 wzór 6.4 – jednostka stałej przenoszenia masy wyrażona jest jako $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ podczas gdy na stronie 118 i 119 jest $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Czy oba zapisy są tożsame?
- Co Autorka rozumie przez zwrot „*transport we wnętrzu*” – jest on powtarzany w pracy kilka razy np. str. 103, 117, 123 i inne.



- Na str. 122 Autorka przedstawia pomiary obrazujące „wpływ właściwości sensora”. Prawdopodobnie chodzi raczej o typ sensora (złoty lub krzemowy)?
- W jaki sposób określono stopień pokrycia powierzchni sensora w badaniach AFM? Proszę krótko opisać procedurę badawczą oraz w jaki sposób mierzono średnicę nanocząstek?
- Rys. 6.39 str. 126 – na wykresie kinetyki powinny znaleźć się także oznaczenia dla koloidu Au(+)₉ w pierwszej części krzywej.
- W pracy Doktorantka nie umieściła informacji dotyczącej jej dorobku naukowego tj. spisu publikacji, których jest autorem lub współautorem, informacji o ilości posterów i komunikatów ustnych przedstawianych na konferencjach oraz o udziale w projektach badawczych. Oczekuję, że informacja ta zajdzie się na prezentacji.

Wnioski końcowe.

Przedstawiona przez Panią Mgr Julię Maciejewską-Prończuk rozprawa doktorska pod tytułem „Mechanizm tworzenia warstw nanocząstek metali szlachetnych na powierzchniach międzyfazowych ciało stałe - elektrolit” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr. 65, poz. 595 z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Zakres przedstawionych prac jest szeroki i pozwolił na uzyskanie bardzo wartościowych wyników. Zostały one także przedstawione w publikacjach naukowych (na podstawie bazy Scopus). Pracę uważam za bardzo dobrze napisaną zaś zamieszczone w recenzji uwagi i komentarze mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na jej bardzo pozytywną ocenę.

W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Julii Maciejewskiej-Prończuk do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie z uwagi na wysoki poziom badań przedstawiony w pracy wnioskuję o jej wyróżnienie.



Dr hab. Ireneusz Piwoński

