Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Prof. dr hab. inż. Wojciech Wróblewski
Katedra Biotechnologii Medycznej
tel. +48 22 234 56 31
wojciech.wroblewski@pw.edu.pl

Warszawa, 18 lipca 2023 r.

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej mgr Justyny Matyjewicz-Walczyk „Nanostruktury srebra i złota oraz modyfikowane nimi powierzchnie w analizie chemicznej”

Rozwój sensorów chemicznych związany jest między innymi z zastosowaniem nowoczesnych materiałów, umożliwiających efektywną optymalizację ich parametrów metrologicznych. Sztandarowym przykładem mogą być nanomateriały, które ze względu na unikalne właściwości elektryczne i optyczne, wynikające ze znacznego rozwinięcia powierzchni aktywnej, są w ostatnich latach szczególnie często używane w projektowaniu tego typu urządzeń analitycznych. Modyfikacja powierzchni elektrod za pomocą nanostruktur węglowych, nanocząstek metali, nanokompozytów czy nanomateriałów polimerowych prowadzi do osiągnięcia wyższej czułości i selektywności konstruowanych sensorów elektrochemicznych. Obserwowany efekt wynika między innymi ze znacznego rozwinięcia powierzchni właściwej oraz wzrostu przewodnictwa elektrycznego elektrod, a także uzyskania korzystnych właściwości elektrokatalitycznych warstw receptorowych. Z kolei specyficzny charakter oddziaływań nanocząstek metali z promieniowaniem elektromagnetycznym może być istotny w projektowaniu warstw receptorowych o właściwościach optycznych silnie zależnych od zmian lokalnego środowiska na ich powierzchni, stosowanych w sensorach wykorzystujących zjawisko zlokalizowanego rezonansu plazmonów powierzchniowych (ang. *localized surface plasmon resonance,* LSPR).

Tematyka przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej mgr Justyny Matyjewicz-Walczyk „Nanostruktury srebra i złota oraz modyfikowane nimi powierzchnie w analizie chemicznej" dotyczy nurtu badań związanego z zastosowaniem nanocząstek metali w projektowaniu warstw receptorowych sensorów chemicznych. W wyniku prowadzonych prac badawczych, Autorka opracowała metody syntezy modyfikowanych powierzchniowo nanostruktur złota i srebra, o różnych kształtach i wielkościach, oraz ich immobilizacji na podłożach stałych (między innymi z użyciem reakcji typu *click-chemistry*), a w dalszej części oceniła użyteczność otrzymanych warstw receptorowych w czujnikach optycznych oraz elektrochemicznych. Rozprawa została wykonana pod opieką prof. dr hab. inż. Joanny Niedziółki-Jönsson oraz dra Adama Leśniewskiego (Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie), w zespole nanoinżynierii powierzchni do chemo- i bioczujników, którego wyniki badań zajmują znaczącą pozycję w literaturze światowej.

Rozprawa doktorska mgr Justyny Matyjewicz-Walczyk ma tradycyjny układ, tj. została podzielona na część literaturową i eksperymentalną (w sumie 8 rozdziałów). Pierwsze rozdziały, poprzedzone streszczeniem oraz spisem symboli i skrótów, prezentują właściwości i metody syntezy nanostruktur, sposoby modyfikacji ich powierzchni, przykłady ich zastosowania w konstrukcji wybranych czujników chemicznych a także cel pracy. Część badawczą otwierają krótkie rozdziały 4-6, obejmujące zwięzły opis technik instrumentalnych i aparatury oraz wykaz odczynników i materiałów. Wyniki badań własnych zostały natomiast przedstawione w dwóch rozdziałach 7 i 8. Rozprawę zamyka zwięzłe podsumowanie i wnioski, wykaz dorobku naukowego Doktorantki oraz spis cytowanej literatury. Praca doktorska obejmuje 152 strony maszynopisu z 75 rysunkami oraz 9 tabelami; w tekście znajdują się 202 odnośniki do literatury. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty, zaś niewielka liczba błędów stylistycznych i redakcyjnych, czy skrótów myślowych nie wpływa ujemnie na jej czytelność. Jedyne moje zastrzeżenia dotyczy czytelności niektórych rysunków, które mogłyby opracowane w języku polskim.

Omówienie i ocena rozprawy doktorskiej

W pierwszych dwóch rozdziałach rozprawy doktorskiej mgr Justyna Matyjewicz-Walczyk opisała przedmiot badań – nanomateriały, a w szczególności nanostruktury złota i srebra, ich podstawowe właściwości fizykochemiczne oraz metody syntezy nanostruktur o kontrolowanej wielkości i kształcie. Z uwagi na tematykę badań, Doktorantka omówiła najczęściej stosowane procesy modyfikacji powierzchni nanostruktur jak i funkcjonalizacji powierzchni podłoży z wykorzystaniem nanostruktur, pod kątem uzyskania nowych interesujących właściwości (np. receptorowych, katalitycznych); dalej ogólną koncepcję

reakcji *click-chemistry* oraz szczegółowo reakcję cykloaddycji azydek-alkin katalizowanej jonami miedzi(I) (ang. *Copper-catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition*, CuAAC). W rozdziale 3 przedstawiona została problematyka sensorów chemicznych, zwłaszcza optycznych i elektrochemicznych, w których wprowadzano nanostruktury do warstw receptorowych, a także przykłady opracowań tego typu narzędzi analitycznych do wykrywania jonów rtęci(II) oraz oznaczania jonów azotanowych(III) i siarczanowych(IV). Część literaturową rozprawy zamyka zwięzłe sformułowanie celu badań, tj. modyfikacja stałych podłoży za pomocą nanostruktur złota w reakcji CuAAC i ich zastosowanie jako czujniki elektrochemiczne oraz synteza i zastosowanie anizotropowych nanostruktur złota i srebra i ich wykorzystanie jako warstw receptorowych czujników optycznych. Realizacja tak postawionego celu pracy wydaje się istotna z punktu widzenia projektowania sensorów o programowanych parametrach pracy.

W mojej ocenie dobór omówionych zagadnień w części literaturowej jest trafny, biorąc pod uwagę problematykę rozprawy. Ze względu jednak na ich relatywnie szeroki, interdyscyplinarny zakres merytoryczny, tematyka badań została omówiona skrótowo. W szczególności, zdaniem recenzenta, zabrakło tutaj pewnej dyskusji oraz podsumowania opisanych przykładów wykorzystania nanostruktur w konstrukcji sensorów chemicznych, które uzasadniałyby motywację podjętych w pracy badań i prowadziłyby do zdefiniowania problemu naukowego, którego rozwiązania podejmuje się Doktorantka.

W rozdziałach 4-6 części badawczej mgr Justyny Matyjewicz-Walczyk zawarła krótką charakterystykę stosowanych technik instrumentalnych: elektrochemicznych, spektroskopowych i mikroskopowych a także spis używanych odczynników i materiałów. Wyniki prowadzonych prac badawczych zostały przedstawione przez Doktorantkę w dwóch rozdziałach, których wspólnym mianownikiem jest obecność nanostruktur metali w warstwach receptorowych czujników chemicznych.

Pierwsza część wyników badań własnych (rozdział 7) dotyczy opracowania metod syntezy kulistych nanocząstek złota i modyfikacji ich powierzchni grupami alkinowymi oraz modyfikacji powierzchni elektrod z węgla szklistego grupami azydkowymi. Celem tych działań była dalsza funkcjonalizacja elektrod GC poprzez unieruchomienie na ich powierzchni nanocząstek złota w reakcji cykloaddycji CuAAC, przy chemicznej a także elektrochemicznej generacji katalizatora reakcji *click-chemistry* – jonów Cu(I) (techniki mikroskopowe umożliwiły porównanie efektywności obydwu metod, przy czym większą wydajność modyfikacji powierzchni uzyskano stosując metodę elektrochemiczną). Elektrody GC modyfikowane nanocząstkami złota zostały z powodzeniem zastosowane jako woltamperometryczne czujniki do oznaczania jonów azotanowych(III) w obecności

jonów siarczanowych(IV). Efektywne rozpoznawanie tych jonów Doktorantka tłumaczyła hydrofobowym charakterem warstw otrzymywanych po wprowadzeniu nanocząstek złota z utworzeniem pierścienia triazolowego, decydujących o selektywnym transporcie hydrofobowych jonów NO_2^- do powierzchni elektrody. Dalsze badania w tym kierunku udowodniły, że zaproponowana reakcja cykloaadycji może być także użyta do modyfikacji powierzchni transparentnych podłoży przewodzących i nieprzewodzących za pomocą nanocząstek złota. Funkcjonalizowane elektrody ITO wykazywały czułość prądową w stosunku do kwasu szczawiowego, natomiast właściwości spektralne modyfikowanych podłoży kwarcowych mogły być użyteczne w projektowaniu warstw receptorowych sensorów optycznych wykorzystujących zmiany w położeniu pasma LSPR.

Rezultaty uzyskane w tej części pracy wymagają szczególnego podkreślenia, gdyż opracowanie oryginalnej procedury modyfikacji powierzchni elektrod z wykorzystaniem reakcji *click-chemistry* stanowi najważniejsze osiągnięcie Doktorantki (choć pełniejsza charakterystyka opracowanych sensorów oraz próba ich zastosowania w analizie próbek rzeczywistych podniosłaby wartość merytoryczną badań). Obowiązkiem recenzenta jest jednak krytyczna ocena rozprawy doktorskiej. Wobec powyższego chciałbym przedstawić poniżej swoje uwagi, dotyczące tego rozdziału:

1. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że obecność nanocząstek złota w warstwie receptorowej czujników ma niewielki elektrokatalityczny wpływ na utlenianie jonów azotanowych(III), a uzyskana selektywność sensorów wynika raczej ze zmiany hydrofobowości otrzymywanych warstw. Pojawia się więc wątpliwość, czy obecność nanocząstek złota w warstwie receptorowej ma wpływ na selektywność czujników i jest konieczna do uzyskania takich właściwości?
2. Czy przyłożenie nieco wyższego potencjału niż 0,8V w pomiarach chronoamperometrycznych (patrz rys. 42c oraz 42bc) poprawiłoby czułości sensorów na jony NO_2^-?
3. W przypadku sensorów czułych na jony azotanowe(III) Doktorantka określiła takie parametry pracy jak: selektywność i czułość. Czy były wyznaczane inne parametry, np. dolna granica wykrywalności, krzywa kalibracji?
4. Czy inne składniki próbek środowiskowych mogą być interferentami w warunkach przykładanego do modyfikowanych elektrod potencjału 0,8V?
5. W pierwszej części podrozdziału 7.4.1 nie podano informacji, dla jakiego rodzaju modyfikowanych elektrod przedstawione zostały wyniki (tj. jakie warunki generowania jonów Cu(I) zastosowano w reakcji CuAAC).

6. Jakie było stężenie jonów NO_2^- oraz SO_3^{2-} w roztworze (tj. 0.1 mM czy 1 mM) w trakcie prowadzenia eksperymentów przedstawionych na stronach 79-81? Czy podpis pod rysunkiem 43, dotyczący stężenia tych jonów w roztworze, jest poprawny?
7. Podrozdział 7.4.2 przedstawia opracowanie czujników kwas szczawiowego – elektrod ITO modyfikowanych nanocząstkami złota w reakcji CuAAC. Czy wyznaczone zostały inne parametry metrologiczne, poza krzywą kalibracji?

W ramach drugiej części zaplanowanych prac badawczych (rozdział 8), Doktorantka opracowała metody syntezy anizotropowych nanostruktur złota i srebra o różnych kształtach i wielkościach (nanokostki złota oraz nanokostki i nanotrójkąty srebra), przy zastosowaniu różnych warunków i ligandów stabilizujących. Zbadane zostały właściwości spektralne otrzymanych wodnych zawiesin nanostruktur metalicznych, które dalej testowano jako warstwy receptorowe sensorów optycznych, wykorzystujących zmiany położenia pasma LSPR od właściwości dielektrycznych otoczenia, w tym przypadku w obecności analitu – jonów rtęci(II). Wyznaczone parametry analityczne opracowanej metody: krzywa kalibracji (przesunięcie pasma dipolowego w funkcji stężenia Hg^{2+}), czułość, selektywność a zwłaszcza dolna granica wykrywalności były obiecujące z punktu widzenia oznaczania śladowych ilości jonów Hg^{2+}. Doktorantka porównała stabilność badanych nanostruktur w roztworach wodnych, a stabilne struktury (tj. nanokostki złota i srebra) zostały użyte w oznaczeniach jonów rtęci(II) w próbkach rzeczywistych, których wyniki potwierdziły efektywność proponowanej metodyki (najniższą wartość LOD zanotowano dla zawiesin nanokostek srebra, natomiast ze względu na różne rozmiary nanostruktur trudno było porównywać ich czułość na jony Hg^{2+}). Na podkreślenie zasługuje także próba opisu mechanizmu oddziaływań zawiesin nanostruktur metalicznych z jonami rtęci(II), podjęta w rozdziale 8.4.

Do tej części zaprezentowanych wyników badań mam następujące uwagi/pytania:

1. Rysunek 55 (także dane w tabelach 4 i 9) wskazują na inny zakres liniowy prezentowanej krzywej kalibracji, niż informacja podana na stronie 111.
2. Podrozdziały 8.3.1 i 8.3.2 – zastanawia mnie oznaczanie jonów Hg^{2+} w próbkach rzeczywistych na poziomie dolna granica wykrywalności metody (10^{-13} i 10^{-16} M Hg^{2+}, odpowiednio dla nanokostek złota i srebra).
3. Strona 129 i 130 – zdaniem recenzenta nie jest uzasadnione użycie terminu „czujnik" w stosunku do testowanych zawiesin nanostruktur metalicznych.

Rozprawę doktorską kończy krótki rozdział – podsumowanie wyników badań własnych. Zdaniem recenzenta, zabrakło tutaj dyskusji na temat uzyskanych wyników, w odniesieniu do osiągnięć naukowych prezentowanych w literaturze światowej w tym obszarze.

Przechodząc do końcowej oceny merytorycznej pracy doktorskiej pragnę stwierdzić, że opis przeprowadzonych badań, dyskusja uzyskanych wyników i sformułowane wnioski wskazują na właściwe zaplanowanie i wykonanie eksperymentów, co doprowadziło Doktorantkę do osiągnięcia wszystkich postawionych celów. Prezentowane rezultaty prac badawczych potwierdziły użyteczność opracowanych metod modyfikacji powierzchni podłoża z wykorzystaniem nanostruktur złota i srebra w projektowaniu warstw receptorowych sensorów chemicznych.

Podsumowanie recenzji

Rozprawa doktorska mgr Justyny Matyjewicz-Walczyk „Nanostruktury srebra i złota oraz modyfikowane nimi powierzchnie w analizie chemicznej" wpisuje się w bieżące kierunki zastosowań nanocząstek metali w warstwach receptorowych sensorów chemicznych a otrzymane wyniki badań stanowią w dużej części nowość naukową. Zalety opracowanych metod syntezy nanostruktur złota i srebra, modyfikacji ich powierzchni oraz modyfikacji powierzchni podłoży wskazują na możliwość ich potencjalnego wykorzystania w konstrukcji nowoczesnych czujników chemicznych, co podkreśla aplikacyjny charakter prowadzonych badań.

W mojej opinii założenia i cele prac badawczych zostały przez Doktorantkę osiągnięte w oparciu o właściwie zaplanowane, przeprowadzone eksperymenty, zaś ich interpretacja i prezentacja w samej rozprawie potwierdza dobre przygotowanie i wiedzę teoretyczną Doktorantki. Ponadto, przytoczone uwagi i pytania (których celem jest także podjęcie przez Doktorantkę dyskusji w trakcie publicznej obrony) nie wpływają na ocenę rozprawy.

Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia kryteria określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 ze zm. w Dz. U. z 2005 r. Nr 164 poz. 1365) i wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.

Wróblewski