

(Pierwsza strona dokumentu)



ICChF

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Martin Jönsson-Niedziółka

Profesor nadzwyczajny

martinj@ichf.edu.pl

+48 22 343 3306

charge-transfer.pl

Warszawa, 4 marca 2021 roku

Recenzja pracy doktorskiej „Złote elektrody i nanocząstki złota modyfikowane związkami zawierającymi siarkę i ich wybrane zastosowania” autorstwa Lidii Jagody Opuchlik.

Praca doktorska Lidii Jagody Opuchlik pt. „Złote elektrody i nanocząstki złota modyfikowane związkami zawierającymi siarkę i ich wybrane zastosowania” została przygotowana pod kierunkiem prof. Renaty Bilewicz w Pracowni teorii i zastosowań elektrod Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Autorka pracy opublikowała sześć artykułów w renomowanych czasopismach naukowych, a siódmy został wymieniony jako artykuł w przygotowaniu. Pani Opuchlik jest pierwszą autorką dwóch z tych artykułów, bezpośrednio powiązanych z badaniami opisanymi w głównych rozdziałach niniejszej pracy doktorskiej.

Praca doktorska ma tradycyjną formę i jest podzielona na siedem rozdziałów z dodatkowymi aneksami zawierającymi szczegóły dotyczące poszczególnych obliczeń. W sumie praca ta ma objętość 165 stron. Praca jest napisana w języku angielskim, tekst jest w większości dobrze sformułowany i w pełni zrozumiały, zaś kilka występujących sporadycznie błędów gramatycznych nie rozprasza zbytnio czytelnika. Pierwsze rozdziały prezentują kontekst przedstawionych badań.

W Rozdziale 1 zaprezentowano przegląd literatury dotyczącej syntezy i funkcjonalizacji nanocząstek złota. Rozdział 2 opisuje główne metody, które zostały użyte w badaniach, zaś Rozdział 3 to lista substancji chemicznych i instrumentów. Sednem pracy są Rozdziały 4 do 6, które opisują eksperymenty i wyniki osiągnięte przez autorkę. Streszczenie pracy zostało zawarte w Rozdziale 7. Praca została poparta listą około 300 cytowanych odniesień do prac, z których wiele zostało opublikowanych w ciągu ostatniej dekady, co świadczy o tym, że autor na bieżąco zapoznaje się z literaturą dotyczącą tematu.

Uwaga dotycząca całej pracy to zbyt ogólnikowe podpisy pod ilustracjami. Zasada ogólna jest taka, że podpis powinien być na tyle szczegółowy, aby można go było zrozumieć bez konieczności odwoływania się do tekstu głównego. W niniejszej pracy jest inaczej. Dodatkowo, w podpisach należy podać źródło wszystkich zamieszczonych zdjęć. Kolejna uwaga ogólna do ilustracji to użycie bardzo małej czcionki do tekstów i symboli, co czyni je niekiedy trudnymi do odczytania, zwłaszcza w przypadku ilustracji zawierających wstawione obiekty.

Streszczenie podsumowuje cele i główne wyniki pracy. Tytuł jest bardzo ogólnikowy i nie zdradza nowatorskich aspektów pracy.

Instytut Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa, Polska

www.ichf.edu.pl

(Druga strona dokumentu)



ICChF

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Martin Jönsson-Niedziółka

Profesor nadzwyczajny

martinj@ichf.edu.pl

+48 22 343 3306

charge-transfer.pl

Rozbieżne zastosowania sfunkcjonalizowanych struktur złota opisane w streszczeniu wyjaśniają,



dlaczego zwięzły, a jednocześnie opisowy tytuł mógł być trudny do sformułowania.

Pierwszy merytoryczny rozdział pracy, przedstawiający jej głównych „bohaterów”, czyli różne sfunkcjonalizowane struktury złota, jest dobrze napisany i zawiera właściwe podsumowanie różnych dostępnych metod syntezy i modyfikacji tego typu materiałów. Autorka w sensowny sposób koncentruje się na metodach zastosowanych w niniejszej pracy, rzeczą rozsądną byłoby jednak dodanie w tym miejscu odniesień do kilku z wielu dostępnych recenzji napisanych na ten temat, aby zapoznać czytelnika z metodami alternatywnymi. W opisie właściwości nanocząstek złota autorka czasami formułuje zbyt kategorięczne stwierdzenia, np. twierdzi, że cząstki niesferyczne przekształcają energię świetlną w ciepło. Zastanawiam się, do jakiej postaci energii jest przekształcane światło pochłaniane przez cząstki sferyczne. Podobnie w tekście czytamy, że usuwanie CTAC *wymaga* wykonania modyfikacji na powierzchni międzyfazowej ciecz-ciecz, mimo że są dostępne inne metody, choć nieco mniej powszechne. W części poświęconej nanoklastrom złota, które sama autorka nazywa „szczególnym typem” cząstek, wydaje się ona źle rozumieć przyczyny mocnej zależności właściwości klastrow od ich wielkości. Przyczyną tego stanu rzeczy nie jest fakt, że zmiana masy o jeden atom stanowi znaczącą procentową zmianę składu, ale fakt, że małe klastry posiadają strukturę przypominającą strukturę molekularną, a klastry o różnych rozmiarach mogą tworzyć określone cząstki, odznaczające się inną strukturą, stabilnością i właściwościami.

W rozdziale drugim autorka przedstawia główne metody eksperymentalne stosowane podczas tworzenia całej pracy. Główny nacisk jest kładziony oczywiście na metody elektrochemiczne, a więc przedstawiono przegląd metod stosowanych do określania rzeczywistego pola powierzchni elektrod. Dyskusja na temat możliwości zastosowania i ograniczeń różnych metod jest bardzo przydatna dla zrozumienia treści kolejnych rozdziałów. Pomimo oczywistej znajomości przez doktorantkę technik elektrochemicznych, do rozdziału wkraśli się kilka drobnych błędów.

- Równanie Randlesa-Ševčika (2.3) zostało źle sformułowane.
- Równanie 2.8 zawiera dodatkowe „2.2”. Jednak należy tutaj również dodać, że równania 2.7 i 2.8 są tylko przybliżeniami do separacji pików w voltamperometrii cyklicznej. Chociaż wzór ten jest często cytowany, rzeczywista separacja jest funkcją (słabą) napięcia przełączania, co widać np. u Barda i Faulknera (strona 241 i kolejne).

Rozdział 4 przedstawia wyniki badań autorki nad ferrocenylovaniami powierzchniami złota. Autorka porównuje zachowanie nanocząstek złota sfunkcjonalizowanych redoks-aktywnym związkiem tiolowym (FUT) na różnych elektrodach z zachowaniem FUT związanego bezpośrednio z makroskopową powierzchnią złotej elektrody.



Wyniki wskazują na silny wpływ właściwości elektrody na przebieg reakcji. Co ciekawe, nanocząstki ze związkiem FUT są absorbowane przez węgiel szklany, natomiast sam związek FUT nie. Procesy te badano za pomocą metod elektrochemicznych oraz mikroskopu AFM. Wyniki zamieszczone w tym rozdziale są bardzo interesujące, ale opisy eksperymentów i dane są nieco niespójne. Autorka pisze, że zostaną wykonane trzy zestawy eksperymentów (na złocie, AuNP/GCE i AuNP/Au), a następnie



opisuje elektrody ITO, które również są używane. W pracy występują również nieco nieściśle terminy, takie jak „dość brzydkie” („quite ugly”) sygnały i warstwa, która „poluzowała się” („has become looser”). Jeśli chodzi o same wyniki, to zastanawiam się, dlaczego tak wiele z nich nie zostało zamieszczonych w pracy. Autorka omawia pomiary, które zostały wykonane (np. na początku Punktu 4.3), ale nie podaje danych. Podobnie wykresy trąbkowe, na których oparte są stałe prędkości, nie zostały pokazane, mimo że są dostępne w informacjach uzupełniających do opublikowanego artykułu. Rozprawa doktorska nie ma ograniczeń co do objętości i pozostawia miejsce na pokazanie i omówienie danych, dla których mogło nie być miejsca w publikowanych wcześniej pracach. Z drugiej strony natomiast, wykresy stężenia powierzchniowego w funkcji prędkości skanowania są pokazane dla wszystkich układów, ale nie zostały w ogóle skomentowane. Nie rozumiem, dlaczego pokrycie powierzchni jest funkcją prędkości skanowania. Czy jest to artefakt techniki pomiarowej, czy coś innego? Być może doktorantka wytłumaczy tę kwestię podczas obrony pracy doktorskiej. Mam też pytania dotyczące histogramu do Ilustracji 4.3, który zawiera znacznie mniej punktów danych niż liczba cząstek widoczna na obrazach. W jaki sposób dokonywano doboru cząstek do pomiaru? Przeskanowałem obrazy, przeanalizowałem wszystkie cząstki w ImageJ i otrzymałem rozkład znacznie bardziej zbliżony do rozkładu gaussowskiego z wielkością cząstek na poziomie $4,5 \pm 1,5$ nm - tj. ta sama średnia z nieco większą wariancją. Podobne pytanie dotyczy Ilustracji 4.12, gdzie rozmiary cząstek były mierzone za pomocą mikroskopu AFM. Technika ta jest zwykle bardzo dokładna przy pomiarach pionowych, podczas gdy rozmiary poziome są w dosyć skomplikowany sposób powiązane z kształtem końcówki pomiarowej mikroskopu. W tekście nie ma mowy o tym, czy uwzględniono wielkość końcówki pomiarowej mikroskopu. Jeśli zostało to zrobione, należy o tym wspomnieć i wyjaśnić poziom precyzji procedury pomiarowej. Jeśli nie zostało to zrobione, autorka powinna wyjaśnić, jaki może mieć to wpływ na interpretację wyników pomiarów.

Moim zdaniem Rozdział 5 to najobszerniejszy i najważniejszy rozdział pracy. W tym rozdziale autorka badała redukcję tlenu na elektrodach z węgla szklanego, modyfikowanych nanotrójkątami złota (AuNT). Opisano syntezę i oczyszczanie trójkątów, chociaż bardzo trudno jest cokolwiek zobaczyć na dosyć ciemnym obrazie z SEM oczyszczonej próbki. Zastanawiam się, czy podjęto jakiegokolwiek próby oszacowania frakcji cząstek i trójkątów w próbkach przed i po oczyszczeniu. Jakie metody byłyby odpowiednie do zastosowania? Po osadzeniu nanotrójkątów AuNT na elektrodzie z węgla szklanego stosuje się kilka metod do oszacowania rzeczywistego pola powierzchni próbki. Te cztery metody dają nieco inne wyniki, przy czym redukcja tlenu różni się bardzo od pozostałych, dając efektywny obszar większy o rząd wielkości.

(Czwarta strona dokumentu)



IChF

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Martin Jönsson-Niedziółka
Profesor nadzwyczajny
martinj@ichf.edu.pl
+48 22 343 3306
charge-transfer.pl

Wyjaśnienie przyczyn takiego stanu rzeczy podane na dole strony 102 nie jest zbyt przekonujące. W efekcie autorka twierdzi, że w reakcji uczestniczyła tylko część powierzchni nanocząstek. Nie widzę jednak w jaki sposób mogło to doprowadzić do *zwiększenia* oszacowanego obszaru efektywnego.

Gdyby część powierzchni była osłonięta, czy nie powinno to skutkować zmniejszeniem obszaru?

Ponadto, proponowane wyjaśnienie nie znajduje poparcia w treści cytowanej pracy Fritza Scholtza i



współpracowników, a przynajmniej nie zostało to w sposób bezpośredni przez autorów opisane. Zamiast tego, efekt osłonowy w tym artykule jest omawiany w świetle przesunięcia potencjału redukcji tlenu jako funkcji obciążenia nanocząstek na powierzchni elektrody oraz faktu, że ORR nie zwiększa się wraz z obciążeniem tak bardzo, jak prąd redukcji tlenu złota.

Elektrody zmodyfikowane nanotrójkami są porównywane z elektrodami wykonanymi ze złota w odniesieniu do reakcji redukcji tlenu. W tym przypadku autorka wykazuje, że nanocząstki wydają się być zdolne do redukcji tlenu przy znacznie mniejszym nadpotencjale niż złota elektroda, a przy większej liczbie ujemnych potencjałów, wytworzony nadtlenek wodoru może zostać następnie zredukowany do wody. Eksperymenty pokazują również, że po „aktywacji”, czyli powtórny cykl w 1 M H₂SO₄, aktywność ORR nadal rośnie, przypuszczalnie przez usunięcie czynników blokujących z powierzchni AuNT. Byłoby bardzo interesujące zobaczyć pomiary porównawcze pola powierzchni czynnej tych elektrod przed- i po aktywacji. Podobnie pomiary z wykorzystaniem mikroskopu SEM i/lub mikroskopu AFM mogły wykazać zmianę morfologii powierzchni. Mechanizm redukcji tlenu ORR był dalej badany przy użyciu obrotowych elektrod pierścieniowych, a wykonane pomiary potwierdzają początkową hipotezę i wyraźnie pokazują przejście ORR z 2e⁻ do 4e⁻ na aktywowanych elektrodach przy niższych potencjałach. Rozdział jest dobrze napisany, wyniki przedstawiono w przekonujący sposób, a wnioski zostały poparte odpowiednimi danymi.

Mam kilka dalszych drobnych uwag do tego rozdziału:

- Na stronie 102 podane są różne wartości ładunków dla tworzenia i usuwania warstwy tlenu złota (302 $\mu\text{C cm}^{-2}$ dla formacji w porównaniu do 380 i 330 $\mu\text{C cm}^{-2}$ dla usuwania na różnych płaszczyznach). Nie rozumiem powodu. Czy formowanie i usuwanie warstwy nie powinno angażować tej samej liczby elektronów?
- Na stronie 109, przy określaniu kolejności reakcji, równanie odnosi się do wartości *j₀* i *j_L*. W jaki sposób określono tę drugą wartość, biorąc pod uwagę, że nie osiągnięto wartości granicznej prądu, zwłaszcza w przypadku reakcji nieaktywowanej?

Ostatni rozdział dotyczący eksperymentów jest stosunkowo krótki i przedstawia badanie wpływu trzech różnych próbek nanocząstek złota modyfikowanych doksorubicyną na linie komórek nowotworowych. Choć nie zostało to jasno określone, wydaje się, że głównym zadaniem autorki była synteza i modyfikacja próbek nanocząstek.

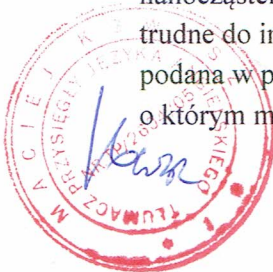
(Piąta strona dokumentu)



IChF
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Martin Jönsson-Niedziółka
Profesor nadzwyczajny
martinj@ichf.edu.pl
+48 22 343 3306
charge-transfer.pl

Synteza jest bardzo podobna do przedstawionej w Rozdziale 5. Do tego stopnia, że powtarzanie procedury wydaje się zbędne. Modyfikacja wydaje się również stosunkowo prosta, chociaż nie przedstawiono żadnych danych potwierdzających, że wynik modyfikacji doksorubicyną jest taki, jakiego oczekiwano. Opis wyników testów ekspozycji komórek nowotworowych na te próbki nanocząstek jest bardzo trudny do zrozumienia. Dane statystyczne przedstawione na Ilustracji 6.9 są trudne do interpretacji. Nie mogę znaleźć żadnych danych oznaczonych cyfrą 6, mimo że jest ona podana w podpisie pod ilustracją. Eksperyment kontrolny, testujący toksyczność nanocząstek bez DOX o którym mowa na str. 126 nie wydaje się być uwzględniony na ilustracji, chyba że jest



reprezentowany przez poszczególne słupki „kontrolne”. Nawet jeśli tak, to danych wciąż nie można zinterpretować, gdyż poszczególne zestawy danych są znormalizowane względem słupków. W następnym punkcie omówiono różnice między próbkami badanymi za pomocą fluorescencyjnego mikroskopu konfokalnego. W tym miejscu stwierdza się, że nanocząstki z dołączoną DOX i wiązaniami wrażliwymi na pH powodują szybką śmierć komórek, zaś w przypadku stabilnych wiązań zjawisko to nie jest obserwowane. I rzeczywiście, na zdjęciach widać znaczącą różnicę. Zamieszczono również informację, że zostało to potwierdzone przez oznaczenia MTT, nawet jeśli nie opisano żadnych istotnych różnic w poprzednim punkcie. To zdecydowanie najslabszy rozdział pracy. Podobieństwa syntezy z poprzednimi rozdziałami i brak opisów eksperymentów kontrolnych w tekście głównym, weryfikujących wyniki modyfikacji z użyciem DOX sprawia, że zastanawiam się, czy włączenie tego rozdziału do pracy było naprawdę konieczne.

Podsumowanie pracy zamieszczono w Rozdziale 7, w którym to autorka opisuje najważniejsze ustalenia. Badania elektrochemiczne różnych nanocząstek zsyntetyzowanych i zmodyfikowanych przez autorkę przyniosły zarówno interesujące, jak i nieco nieoczekiwane wyniki, podobnie jak ich zastosowanie jako nośników leków, a prezentowane badania wymagały wielkiego wkładu pracy. Biorąc to wszystko pod uwagę, niewątpliwie praca doktorska mgr Lidii Jagody Opuchlik pt. „Elektrody i nanocząstki złota modyfikowane związkami zawierającymi siarkę oraz ich wybrane zastosowania” spełnia kryteria, o których mowa w Art. 31 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku, regulującej zasady przyznawania tytułów naukowych (Dz. U. Nr 65/2003, poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Biorąc pod uwagę olbrzymią ilość pracy włożonej w badania nanocząstek złota, mogę się jedynie zgodzić z końcowymi słowami autorki, że z całą pewnością można się spodziewać wielu nowych, niezwykle ciekawych zastosowań i gratuluję autorce jej wkładu w tę fascynującą dziedzinę.

(nieczytelny podpis)
Martin Jönsson-Niedziółka

Instytut Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa, Polska

www.ichf.edu.pl

Niniejszym potwierdzam zgodność powyższego tłumaczenia z przedłożoną mi w dniu 15 marca 2021 roku kopią dokumentu w języku angielskim.

Tłumacz przysięgły języka angielskiego
Mgr Maciej Kowasz
Nr uprawnień: TP/2604/05
Dnia: 15 marca 2021 roku

