

Pani M. Zapała
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. Pasteura 1
02093 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Sylwii Berbec z tytułowanej „*Nanokompozyty nanocząstek złota i srebra z elektrochemicznie zredukowanym tlenkiem grafenu do zasotosowań w elektrokatalizie oraz SERS*“

Pani mgr Berbec złożyła do recenzji wyżej wymienioną rozprawę doktorską. Praca to została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w Pracowni Oddziaływań Międzymolekularnych pod kierunkiem Pani Prof. dr hab. Barbary Pałys i Pani dr Sylwii Żołądek.

Przedstawiona do recenzji praca jest podzielona na pięć rozdziałów: Wstęp i cel pracy, Część literaturowa, Część eksperymentalna, Podsumowanie części eksperymentalnej i Najważniejsze osiągnięcia pracy.

Kluczowym zagadnieniem tej pracy doktorskiej była synteza oraz szeroko pojęta charakterystyka fizykochemiczna nanostruktur złota i srebra stabilizowanych polioksometalanami typu Keggina. Modifikacja nanocząstek metalicznych ligandami organicznymi jest od wielu lat powszechnie stosowana w syntezie nanomateriałów. Osadzanie materiałów nieorganicznych o dokładnie znanej strukturze na powierzchni nanocząstek metalicznych stanowi duże eksperymentalne wyzwanie. W tej pracy Pani mgr Berbec podjęła się wykonania tego eksperymentalnie trudnego zadania. Zsyntezowane nanocząstek złota i srebra stabilizowanych polioksometalanami typu Keggina zostały naniesione na arkusze tlenku grafenu lub zredukowanego tlenku grafenu.

Fakultät V - Mathematik
und Naturwissenschaften
Institut für Chemie

**PD Dr. Izabella Brand
AG. Wittstock**
Physikalische Chemie
Elektrochemie und Grenzflächen
kondensierter Systeme
Tel.: 0441 798 – 3973
Fax: 0441 798 - 3979
izabella.brand@uol.de

Oldenburg, den 23.09.2021

Standort
Campus Wechloy, Raum W03 1-114
Carl-von-Ossietzky-Str. 9-11
26129 Oldenburg

Postanschrift
26111 Oldenburg

Paketanschrift
Ammerländer Heerstraße 114–118
26129 Oldenburg

Bankverbindung
Landessparkasse zu Oldenburg
IBAN DE46 2805 0100 0001 9881 12
BIC SLZODE22

Steuernummer
6422008701

www.uol.de/pc2

W celu charakterystyki składu i struktury tak otrzymanych organiczono- nieoroganicznych hybrydowych układów nanocząsteczek użyła Pani mgr Berbec metod mikroskopowych (skaningowa mikroskopia elektronowa, transmisyjna mikroskopia elektronowa) i spektroskopowych (UV-VIS, spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia Ramana). Metody elektrochemiczne zostały użyte w celu badań aktywności uzyskanach układów hybrydowych do katalitycznej redukcji nadtlenu wodoru.

Dyskusja wyników eksperymentalnych jest poprzedzona wstępem literaturowym. Ta część pracy jest logicznie skonstruowana. W pierwszej części zostały opisane właściwości fizykochemiczne nanostruktur metalicznych z uwzględnieniem wpływu ich kształtu na właściwości katalityczne. Następnie opisano metody otrzymywania nanocząstek złota i srebra. W dalszej części rozdziału II, uwaga została skupiona na opisie składu pierwiastkowego i struktury poliokso-metalanów, ze szczególnym uwzględnieniem heteropolianionów typu Keggina. W trzeciej części rozdziału II została opisana struktura, metody otrzymywania i zastosowania warstw tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu. Moim zadaniem krótkie (niektóre długie na pół strony) podrozdziały: 3.4 (Tlenek grafenu i zredukowany telenek grafenu jako nośnik dla biokatalizatorów), 3.5 (Tlenek grafenu i zredukowany telenek grafenu jako sensory fluorometryczne), 3.6 (Tlenek grafenu i zredukowany telenek grafenu jako sensory SERS), oraz rozdziały 4 (Funkcjonalizowane materiały zawierające GO/RGO jako sensory kolorymetryczne), 5 (Katalityczne układy hybrydowe zawierające GO/RGO w połączeniu z MNPs) i 6 (Układy hybrydowe GO/RGO w połączeniu z MNPs jako platformy SERS) (Strony 46-53) można było połączyć w jeden obszerny podrozdział prezentujący zastosowania materiałów z tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. W rozdziale 7 zostały dokładnie opisane metody badawcze użyte w pracy.

Rozdział III rozprawy doktorskiej (Część eksperymentalna) jest najważniejszą częścią poniższej rozprawy doktorskiej. Na wstępie została opisana synteza nanocząstek złota i srebra z otoczkami ligandów z poliokso-metalanami typu Keggina: AuPMo₁₂; AuSiW₁₂; AgPMo₁₂ i AgSiW₁₂. Analiza fizykochemiczna nieorganicznej otoczki nanocząstek metalu została przeprowadzona przy użyciu spektroskopii UV-Vis, spektroskopii w podczerwieni oraz spektroskopii Ramana. Prezentacja wyników spektroskopowych nie jest optymalna. Pozwolę sobie podać tutaj jako przykład rysunek 28 i tabelę 2 (rozdział III.1.2.1, strony 93-94). Rysunek 28 przedstawia widma w podczerwieni kwasu fosfododekamolibdenowego w pastylce KBr i nanocząstek złota zmodyfikowanych fosfododekamolibdenianami (AuPMo₁₂) zaadsorowanymi na powierzchni złotej płytki. Pasma adsorpcji są oznaczone cyfrowo (liczba falowa), podczas gdy w tabeli 2 przypisano owe pasma liczbom rzymskim (I-VII). W tekście (strony 93-95) nie użyto, ani numeracji podanej w tabeli 2, ani liczb falowych drgań pokazanych na rysunku. Analiza pasm została przypisana odpowiednim drganiom rozciągającym Mo–O, które umieszczono w tabeli 2. W drgania rozciągające Mo–O są zaangażowane

wewnętrzne (O_a), dystalne/terminalne (O_d) i mostkujące (O_b , O_c) atomy tlenu. Taka forma przedstawienia wyników utrudnia czytanie osobom, które nie są dobrze zapoznane z tą tematyką badawczą. W tekście została zwróconana uwaga na drganie IV, które dla czystego kwasu fosfododekamolibdenowego w pastalce KBr znajdowało się przy 962 cm^{-1} , podczas gdy dla AuPMo_{12} uległo ono przesunięciu do 983 cm^{-1} . Dokładna analiza widm przedstawionych na rysunku 28 pokazuje jednak, że pasmo IV z maksimum absorpcji przy 962 cm^{-1} posiada dwie linie z drugą składową przy 983 cm^{-1} , tak jak obserwowano w nanocząstkach złota. Analogiczne wyniki otrzymano dla kwasu fosfododekamolibdenowego i nanocząsteczek srebra z jego otoczką (rysunek 38, strona 107). Podobne właściwości zostały zaobserwowane w widmie kwasu krzemododekawolframowego nanocząstek AuSiW_{12} (rysunek 33, strona 100) i nanocząstek AgSiW_{12} (rysunek 45, 118). Czy znane są przyczyny rozszczepienia tego pasma w widmie badanych kwasów lub czy znane są powody zaniku jednego z pasm w układach nanocząsteczkowych?

Pomiary z wykorzystaniem analizatora dynamicznego rozpraszania światła umożliwiły Pani mgr Berbecz wyznaczenie promieni hydrodynamicznych uzyskanych kompozytów nanocząsteczkowych. Analiza ta umożliwiła wyznaczenie dystrybucji wielkości zsyntezowanych nanostruktur oraz ich średnią wartość. Na stronie 99 zostało napisane. „*Pomiar DLS wykonany dla wodnej zawiesiny AuSiW_{12} oszacował wartość potencjału zeta ($\zeta = -36\text{ mV}$), dystrybucję wielkości struktur w obrębie próbki: 20 – 200 nm i wykazał, że najbardziej liczna populacja posiada średnicę: 63.64 nm*”. Powyżej wspomniany pomiar wymagał analizy statystycznej dużej ilości nanocząstek. Graficzne przedstawienie rozkładu ich wielkości, przynajmniej dla jednego z analizowanych układów wzbogaciłoby dyskusję wyników. Dokładność wyznaczenia średniej wartości średnicy nanocząstek (0.01 nm), biorąc pod uwagę dystrybucję ich wielkości, nie jest poprawna. Liczba znacząca jest zedydowana większa niż 1 nm a nie jak podano w pracy 0.01 nm. Z analitycznego punktu widzenia, wyznaczenie średnicy nanocząstek złota i srebra modyfikowanych polikwasami została wykonana niepoprawnie.

W dalszej części pracy nanocząstki złota i srebra modyfikowane nieorganicznymi poliokso metalanami o strukturze Keggina zostały osadzone na powierzchni elektrody z węgla szklanego i kondycjonowane w wodnym roztworze elektrolitu (pH 6) w zakresie potencjałów $-0.4 < E < 0.3\text{ V vs SCE}$ (rysunek 47, strona 123). Następnie powierzchnię elektrody z węgla szklanego zmodyfikowano dwukrotnie, najpierw warstwą AuPMo_{12} i warstwą tlenku grafenu (rysunek 48, strona 125). W tym eksperymencie badano elektrochemiczną redukcję tlenku grafenu w zakresie potencjałów $-1.2 < E < -0.4\text{ V vs SCE}$. Czy przyłożenie tak ujemnych potencjałów do elektrody pracującej miało wpływ na stabilność warstwy poliokso metalanów znajdujących się na powierzchni nanocząstek złota?

W następnej części pracy zastosowano układy hybrydowe zawierające nanocząstki metalu (Au i Ag) z otoczką poliokso metalanu z telnikiem grafitu lub

zredukowanym tlenkiem grafitu do badania elektrokatalitycznej redukcji nadtlenu wodoru. Duże różnice w wartościach prądu redukcji były obserwowane pomiędzy układami zawierającymi jeden i dwa rodzaje nanostruktur. Krzywe kalibracyjne wykonano w zakresie stężeń H_2O_2 : 25 μM do ca. 350 μM (rysunek 55B, strona 138; rysunek 57B, strona 143; rysunek 59, strona 147). W większości pomiarów obserwowano liniową odpowiedź gęstości prądu w funkcji stężenia H_2O_2 . Odchylenia od liniowości zostały przedyskutowane w pracy i połączone ze strukturą otrzymanych układów nanocząsteczkowych. Analiza chemiczna wymaga podania równań liniowych otrzymanych w czasie kalibracji i analizy błędu pomiaru. Te ważne analityczne dane nie zostały opisane w pracy. Na stronie 139 Pani mgr Berbec napisała: „Dla warstwy AuNPs/ERGO uzyskano zadawalajace wartości czułości i limitów detekcji: $\text{LOD} = 56 \text{ nM}$ dla $C < 100 \mu\text{M}$ i $S = 381.5 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^2$ dla $C < 100 \mu\text{M}$.” Kolejność prezentacji wyników nie odpowiada tekstowi ich wyliczenia w tekście, równocześnie symbole LOD i S nie zostały zdefiniowane.

Na stronie 140 Pani mgr Berbec opisała mechanizm elektrochemicznej redukcji H_2O_2 do H_2O , niestety w równaniach 46, 47 jak i w tekście nie oznaczono poprawnie symbolu rodnika.

W ostatniej części pracy eksperymentalnej zaproponowała Pani mgr Berbec użycie hybrydowych kompozytów na nanocząstkach srebra jako platformy do detekcji SERS. Pani mgr Berbec pokazała bardzo interesujące wyniki. Dokładna analiza widm umożliwiła ustalenie orientacji rodaminy zaadsorbowanej na tych skomplikowanych strukturalnie układach (rozdział III.5.5.2). Przypisanie liczb falowych do analizowanych w tekście pasm, lub ich zaznaczenie na rysunku 71 ułatwiłoby czytanie.

Moja generalna krytyka poniższej rozprawy doktorskiej wiąże się z jej prezentacją i edycją. W wielu fragmentach pracy ciekawe wyniki naukowe zostały zaprezentowane w trudny do czytania sposób. Duża ilość drobnych poprawek edytorskich zdecydowanie podniosłaby jakość tej pracy. Pozwolę sobie poniżej przytoczyć kilka przykładów. Rysunki widm UV-Vis nie są podzielone na rysunek A i B (np. rysunek 30, 36, 40). Odnośnik w tekście do wyżej wymienionych rysunków nie jest niestety jednoznaczny. Czasami jest on opisany w bardzo skomplikowany sposób [np. Tekst na stronie 112, rysunek 40 (krzywe C lewa strona)] Lewa strona rysunku 40 ma dolny i górny panel, więc nie jest to jasne do którego rysunku jest czytelnik odwoływany. Kilkanaście podrozdziałów zaczyna się od przedstawienia rysunku, bez tekstu wprowadzającego do tematyki podrozdziału. To jest raczej niestandardowe podejście do prezentacji wyników naukowych. Rysunki 66, 68 są podzielone na rysunek A i B, jednakże w opisie rysunków brakuje przypisu co jest pokazane na rysunku A i B (strona 166, 167). Rysunki 24 i 35 (schemat syntezy) posiadają niebiski tytuł, który jest zbędny i niedokładny. W dodatku przypis do rysunku opisuje wyczerpująco owe schematy. W rozdziale III.2 została opisana charakterystyka elektrochemiczna badanych hybrydowych układów nanocząsteczkowych. Na rysunkach przedstawionych w tym rozdziale użyto symbolu przecinek (,) do zapisania wartości ułamkowych

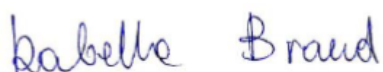
(potencjał). W tekście jak i w opisach do rysunków od oznaczenia wartości ułamkowych użyto kropki (.). Stosowanie ujednoliconego sposobu prezentacji danych jest bardzo ważne i powinno być przestrzegane.

Pani mgr Berbeć jest autorką siedmiu publikacji, z czego jest pierwszym autorem czterech prac. Wszystkie prace zostały opublikowane w ważnych w dziedzinie badań fizykochemicznych magazynach.

Dorobek naukowy Pani mgr Berbeć wykazuje jej dojrzałość naukową i udowadnia że Pani Berbeć potrafi zaplanować, wykonać, opracować i opublikować wyniki naukowe. Ważnym podkreśleniem jest fakt, że temat pracy doktorskiej Pani mgr Berbeć był skomplikowany i zawierał syntezę jak i obszerną fizykochemiczną charakterystykę uzyskanych nanostruktur przy użyciu technik mikroskopowych, spektroskopowych i elektrochemicznych. Pani mgr Berbeć wykazała się dobrą znajomością dużej ilości technik eksperymentalnych. Jakość wyników zaprezentowanych w tej rozprawie doktorskiej jak i w publikacjach naukowych jest wysoka. Wnioski wyciągnięte z różnych badań zostały podsumowane i krytycznie dyskutowane, co ukazuje zdolność krytycznej analizy wyników.

Podsumowując, poniższa rozprawa doktorska spełnia w pełni wymagania ustawowe do nadania tytułu doktorskiego. Niemniejszym składam wniosek o dopuszczenie Pani mgr Berbeć do publicznej dyskusji i rozprawy doktorskiej.

Z poważaniem,



Izabella Brand