

Warszawa 8 października 2021

Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Sylwii Berbec

pt: „Nanokompozyty nanocząstek złota i srebra z elektrochemicznie zredukowanym tlenkiem grafenu do zastosowań w elektrokatalizie oraz SERS”

Rozprawa doktorska mgr Sylwii Berbec zatytułowana „Nanokompozyty nanocząstek złota i srebra z elektrochemicznie zredukowanym tlenkiem grafenu do zastosowań w elektrokatalizie oraz SERS” wykonana została w Pracowni Spektroskopii i Oddziaływań Międzymolekularnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Pałys i dr Sylwii Żołądek w roli promotora pomocniczego. Podjęta w dysertacji tematyka wpisuje się w aktualne nurty badawcze poszukiwania nowych materiałów lub łączenia tych o znanych już właściwościach w układy hybrydowe, aby wykorzystać je do oznaczania jakościowego i/lub ilościowego analitów. W recenzowanej pracy Doktorantka opisuje syntezę nanocząstek złota i srebra stabilizowanych polioksometalanami o strukturze Keggina pod kątem ich zastosowania do reakcji elektrokatalitycznych i podłoży do powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana (SERS).

Przedstawiona do recenzji praca jest opracowaniem w typowym układzie z podziałem na pięć rozdziałów: wstęp, przegląd literaturowy, wyniki badań własnych, wnioski i najważniejsze osiągnięcia. W rozdziale pierwszym Doktorantka przedstawiła właściwości fizykochemiczne nanocząstek metalicznych, struktur Keggina oraz zredukowanych form tlenku grafenu, które mogą mieć wpływ na właściwości wytworzonych przez nią nanokompozytów do badań procesów elektrokatalitycznych i detekcji optycznej z wykorzystaniem podłoży SERS. W tym miejscu jasno definiuje cel swojej pracy.

Rozdział drugi obejmuje rzetelny przegląd literatury i opis używanych w pracy metod badawczych. Aktualny stan wiedzy o wybranych metodach syntezy, właściwościach optycznych i katalitycznych nanocząstek metalicznych został opisany w podrozdziale 1. Doktorantka dużo uwagi poświęciła ligandom stabilizującym nanocząstki, ich roli w zapobieganiu agregacji, jak i wpływie na aktywność katalityczną oraz materiałom węglowym, na których unieruchomione są nanocząstki. W tym miejscu zabrakło jednak informacji o elektrochemicznych metodach otrzymywania nanocząstek metali. W podrozdziale 2 Doktorantka szczegółowo omówiła właściwości fizykochemiczne struktur typu Keggina i ich zastosowanie w procesach elektro- i fotokatalitycznych. Na samym wstępie podrozdziału 3 na stronie 38 pojawił się niefortunny błąd. Drugi akapit rozpoczyna zdanie „Elementem wspólnym materiałów węglowych jest obecność heksagonalnych pierścieni utworzonych przez atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 połączonych ze sobą...”,

które nie jest prawdziwe, gdyż diament też zaliczamy do materiałów węglowych, a atomy węgla występują w tym przypadku w hybrydyzacji sp^3 . Podrozdział od 3 do 6 Doktorantka dedykowała szczegółowemu opisowi właściwości grafenu, tlenku grafenu i jego zredukowanych form. Znajdziemy tu informację o metodach otrzymywania tlenku grafenu, możliwościach częściowej redukcji grup tlenowych w tym materiale oraz zastosowaniu zredukowanego tlenku grafenu do przygotowania różnego rodzaju sensorów. W wielu podrozdziałach cytowane są pojedyncze prace, a tytuły podrozdziałów są tak zbliżone do siebie, że należałoby się zastanowić czy wprowadzony podział od 3.3 do 6 jest konieczny? Dodatkowo w podrozdziale 3.3 na stronie 46 błędnie przypisano odnośnik do zdania „Zostało udowodnione, iż zdolność GO do efektywnego przenoszenia elektronów między powierzchnię elektrody a centrum aktywnym białka sprzyja m. in. wzrostowi stabilności i selektywności biokatalizatora. [106]”. Praca 106 jest współautorstwa Doktorantki i opisuje oznaczanie nadtlenu wodoru bez użycia enzymów. Dodatkowo praca ta cytowana jest w podrozdziale 5 jako przykład kompozytu ERGO/AuPMo₁₂ do wykrywania nadtlenu wodoru. Zawartość merytoryczna tej publikacji jest częścią wyników własnych przedstawionych w rozdziale trzecim np. na stronie 123, czy w związku z tym powinna pojawić się w przeglądzie literaturowym?

Ponadto w części literaturowej na stronie 18 i 38 błędnie podano nazwisko autora odnośników 21 i 74 oraz nie zachowano chronologii w numeracji odnośników.

W podrozdziale 7 Doktorantka bardzo szczegółowo opisuje wszystkie stosowane metody badawcze wykorzystywane w części doświadczalnej.

Rozdział III poświęcony jest opisowi wyników własnych. W podrozdziale 1 znalazły się szczegółowe protokoły otrzymywania nanocząstek złota i srebra stabilizowanych wybranymi polioksometalanami fosfododekamolibdenowymi (PMo₁₂) i krzemododekawolframianami (SiW₁₂) typu Keggina. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych struktur dokonana została przy wykorzystaniu technik spektroskopowych (UV-Vis, FT-IR, Ramana, EDS) i obrazowaniu SEM. Na ich podstawie Doktorantka była w stanie określić rozmiar otrzymanych nanocząstek, ich stabilność w czasie oraz potwierdzić występowanie otoczki na nanostrukturze metalicznej. Dodatkowo w celu potwierdzenia rozmiaru otrzymanych nanocząstek wykonała pomiar dynamicznego rozpraszania światła, co również umożliwiło jej wyznaczenie gęstości ładunku zgromadzonego na nanocząstce. Szczegółowa analiza widm UV-Vis i FT-IR dla układów AgSiW₁₂M z różną ilością ligandu pozwoliła na określenie oddziaływania ligandu z metalem. Ta część pracy napisana jest bardzo przejrzysto i zrozumiale. Poprosiłabym jednak o wyjaśnienia kilku wypunktowanych poniżej nieścisłości:

1. Jaki jest powód prezentowania na rys. 25 i 30 widm w dwóch zakresach spektralnych, skoro zmiany na widmie występujące w zakresie 250 – 400 nm nie są dyskutowane?
2. Jakie jest stężenie kwasu fosfododekamolibdenowego użytego do otrzymania AuPMo₁₂ (str. 87)?

3. Czy reakcja 28 jest poprawnie zbilansowana?
4. Czy na podstawie otrzymanych wartości potencjałów ζ można uzyskać dodatkową informację o stabilności zawiesin?

Na widmach Ramana rys. 29, 34, 39, 46 umieszczono obrazy badanych struktur. Czy są one usytuowane losowo, czy ich kolejność przypisana jest do widm?

Na rys. 38 charakterystyczne pasma dla jednostek Keggina po reakcji ze srebrem ulegają przesunięciu ku dłuższemu liczbom falowym. Czy poprawny jest zatem wniosek sformułowany na stronie 107 „Po etapie immobilizacji liczby falowe odpowiadające drganiom Mo-O_c-Mo i Mo=O_d jednostek PMo₁₂O₄₀³⁻ są przesunięte w kierunku wyższych energii, ...”?

Drugi podrozdział poświęcony jest badaniu elektrochemicznych właściwości elektrod z węgla szklatego modyfikowanych cienką warstwą nanocząstek metalicznych stabilizowanych polioksometalanami. Następnie elektrody te oraz elektrody z dodatkową warstwą zredukowanego tlenku grafenu testowane były pod kątem zastosowania ich do elektrokatalitycznej redukcji nadtlenu wodoru. Systematyczne badania pozwoliły Doktorantce wytypować dwa najlepiej działające układy, oznaczone w pracy jako ERGO/AuPMo₁₂ i ERGO/AgSiW₁₂, ze względu na uzyskane limity wykrywania nadtlenu wodoru i czułość układu na zmiany stężenia analitu w próbce. Za najciekawszy wynik w tej części pracy uważam wykazanie efektu synergii układów hybrydowych składających się z nanocząstek metali stabilizowanych otoczkami POM i warstwy elektrochemicznie zredukowanego tlenku grafenu. Ta część pracy jest zdecydowanie mniej klarowna dla czytelnika. Wynika to ze sposobu opisu. Podczas dyskusji wyników zaburzona jest kolejność opisu eksperymentu, obserwacji i interpretacji wyników. Doktorantka robi wiele wtrąceń, przez co łatwo się zgubić w jej toku rozumowania. Po lekturze tego rozdziału nasuwają mi się poniżej sformułowane pytania i komentarze:

Na stronie 124 Doktorantka wskazuje wartości potencjałów -0,15V, -0,25V i +0,25 V dla krzywych zaprezentowanych na rys. 47 A. Czy są to wartości odczytane z tego wykresu, jeśli tak to proszę o wyjaśnienie jak zostały wyznaczone? Czy para pików przy potencjale < - 0,3 V jest rzeczywiście dobrze wykształcona?

Poprosiłaby również o dodatkowy komentarz specyfikujący zakres potencjałów i jego zmiany do zamieszczonego w pracy opisu rys. 48, gdyż w obecnej formie może on być różnie interpretowany.

W tej części pracy pojawiają się też nietypowe dla elektrochemii sformułowania np. „obecność dobrze wykształconych gęstości prądowych z maksimum..... „, „...uzasadnienie szerszego zakresu liniowości stałych kalibracyjnych ...”

W równaniach 46 i 47 zabrakło kropki przy rodnikach hydroksylowych.

W pracy nie znalazłam informacji o tym, czy wybrany sposób modyfikacji powierzchni elektrod GC za

pomocą układów hybrydowych jest powtarzalny i odtwarzalny? Czy prezentowane wyniki są dla pojedynczego egzemplarza elektrod czy są reprezentatywne dla wielu egzemplarzy?

Brak też informacji na temat sposobu wyznaczania LOD, czy zostały one wyliczone na podstawie krzywych kalibracyjnych, czy są to wartości zmierzone?

W ostatnich dwóch podrozdziałach Doktorantka przedstawiała zastosowanie nanocząstek stabilizowanych polioksometalanami lub elektrogenerowanych na warstwie zredukowanego tlenku grafenu jako podłoża do powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana. W przypadku nanocząstek srebra stabilizowanych krzemododekawolframianami uzyskała widma dla rodaminu G6 o bardzo niskim stężeniu 10^{-15} M, co jest drugim według mnie znaczącym osiągnięciem tej pracy. Niemniej jednak w tym miejscu brak jest bardziej wnikliwej charakterystyki takiego podłoża. W pracy nie ma zamieszczonych obrazów SEM, które pokazałyby wzajemne położenie nanocząstek oraz informacji na ilu podłożach zarejestrowano tak fantastyczny wynik. Czy metoda nakrapiania nanocząstek stabilizowanych strukturą Keggina z zawiesiny zolu jest powtarzalna i może być szeroko stosowana w badaniach SERS?

Uzyskane współczynniki wzmocnienia rzędu 10^8 dla elektrochemicznie chropowatej warstwy srebra z naniesioną cienką warstwą tlenku grafenu lub zredukowanego tlenku grafenu modyfikowanych elektrochemicznie generowanymi nanocząstkami srebra wskazują, że mogą one być stosowane do badań SERS substancji wykazujących fluorescencję, tj. rodaminu. W tej części pracy Doktorantka podjęła się również próby ustalenia sposobu adsorpcji rodaminu na warstwie tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. Na stronie 175 znajdujemy informację, że „... w przypadku R6G podlegającej detekcji na ERGO zaobserwowano obecność nowego pasma przy 1537 cm^{-1} (pochodzącego od drgań N-H i C-H związanych z pierścieniem ksantenowym), które nie było widoczne na widmie R6G-GO.”. Porównując widma A i B zamieszczone na rysunku 71 odnoszę wrażenie, że pasmo to widoczne jest w przypadku GO i ERGO, z tego względu prosiłabym o dodatkowe wyjaśnienia.

W rozdziale szóstym Doktorantka podsumowuje w zwięzły sposób przeprowadzone przez siebie badania, zaś najistotniejsze wnioski wymienia w rozdziale piątym.

Praca w dużej mierze jest na wysokim poziomie edytorskim i poprawna językowo. W kilku miejscach pojawiły się niewytłumaczone skróty lub przytoczone przeze mnie wyżej niefortunne sformułowania językowe. W kilku miejscach w tekście np. na stronie 87, 92 i w dalszych częściach pracy przy podawaniu wartości liczbowych stężenia, odczynu roztworu pojawia się zapis z kropką zamiast przecinka. Ze względu na dużą liczbę badanych układów w pracy zabrakło mi schematów badanych układów kompozytowych, co moim ułatwiłoby śledzenie pracy.

Podsumowanie

Po zapoznaniu się treścią niniejszej rozprawy doktorskiej odnoszę wrażenie, że Autorka posiada dobre przygotowanie merytoryczne do prowadzonych przez siebie badań. Doktorantka użyła odpowiednich technik badawczych do określenia właściwości fizykochemicznych wytworzonych przez siebie kompozytów opartych na nanocząstkach złota i srebra stabilizowanych polioksometalanami o strukturze Kegina w połączeniu z tlenkiem grafenu lub jego częściowo zredukowaną formą. Systematyczne badania pozwoliły wykazać efekt synergii takich kompozytów w przypadku zastosowania ich do elektrokatalicznego utleniania nadtlenu wodoru. Dodatkowo niektóre z badanych kompozytów wydają się być obiecującymi podłożami SERS dla wybranych analitów. Część uzyskanych wyników stanowiących podstawę niniejszej rozprawy ukazała się w 4 artykułach naukowych w czasopiśmie: *Electroanalysis*, *The Journal of Electroanalytical Chemistry*, *Current Medicinal Chemistry*, *Sensors and Actuators B* oraz jako rozdział w książce. Zawarte w tej recenzji krytyczne uwagi nie wpływają na pozytywną ocenę niniejszej pracy. W związku z powyższym, uważam, że rozprawa doktorska mgr Sylwii Berbec pt. „Nanokompozyty nanocząstek złota i srebra z elektrochemicznie zredukowanym tlenkiem grafenu do zastosowań w elektrokatalizie oraz SERS” spełnia warunki określone w ustawie 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 z późniejszymi zmianami). Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgr Sylwii Berbec do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Joanna Niedziółka-Jönsson