



ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

dr hab. Joanna Cybińska

Wrocław 15.07.2021 r.

e-mail: joanna.cybinska@chem.uni.wroc.pl

Tel. +48 71 3757373

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Magister inżynier Anny Lesiak

pt. „Modyfikacja powierzchni nanocząstek półprzewodnikowych do zastosowań
w sensoryce”

Wykonanej na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej

Promotorzy: dr hab. Inż. Joanna Cabaj, profesor PWR

prof. dr hab. inż. Artur Podhorodecki

Promotor pomocniczy: dr inż. Mateusz Bański

Praca doktorska „Modyfikacja powierzchni nanocząstek półprzewodnikowych do zastosowań w sensoryce”, podejmuje bardzo istotne współcześnie zagadnienie związane z poszerzaniem możliwości zastosowań półprzewodnikowych nanocząstek poprzez modyfikację ich powierzchni. Rozwijająca się technologia i coraz bardziej specjalistyczne zastosowania sprawiają, że wymogi, które powinny spełniać materiały o potencjale aplikacyjnym, są coraz większe i definiują nie tylko ich właściwości chemiczne, termiczne czy mechaniczne, lecz zaczynają dotyczyć również wielkości ziaren lub/i morfologii projektowanego materiału. Tak więc powtarzalna i dobrze kontrolowalna synteza nanowymiarowych materiałów stanowi w ostatnim czasie jedno z najważniejszych wyzwań dla chemików, ale jednocześnie oferuje możliwości szerszego modelowania właściwości finalnych produktów. Na szczególną uwagę zasługują zatem procesy modyfikacji



ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

i funkcjonalizowania powierzchni nanomateriałów. Ze względu na bardzo małe rozmiary ziaren, nanomateriały wykazują pewne właściwości fizyko-chemiczne, które w znaczący sposób odróżniają je od analogicznych materiałów makroskopowych lub kryształów. Dodatkowo rozwinięta powierzchnia otwiera nowe możliwości w kształtowaniu tych właściwości, spośród których istotną rolę odgrywając reaktywność, dyspersyjność, potencjalna możliwość oddziaływania z cząsteczkami docelowymi.

Zatem przedstawiona mi do recenzji praca Pani mgr inż. Anny Lesiak doskonale wpisuje się w tematykę aktualnie prowadzonych badań w obszarach wytwarzania, modyfikacji oraz optymalizacji nanocząstek pod kątem ich zastosowań. Na podkreślenie zasługuje fakt, że praca została wykonana pod merytoryczną opieką dr hab. Joanny Cabaj, prof. dr. hab. Inż. Artura Podhorodeckiego oraz dra inż. Mariusza Bańskiego, którzy są uznanymi badaczami w obszarze syntezy, charakterystyki oraz funkcjonalizacji nanocząstek.

Recenzowana rozprawa, została przygotowana w formie monografii, na co zezwala obowiązująca ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Doktorat liczy 145 stron, które obejmują wprowadzenie i cele badawcze, część literaturową, część doświadczalną zawierającą omówienie wykorzystywanych metod syntezy i modyfikacji oraz najważniejsze metody charakterystyki połączone z dyskusją wyników. Całość rozprawy zamyka podsumowanie najważniejszych wyników otrzymanych w trakcie realizacji pracy doktorskiej. Pracę uzupełnia bogata baza literaturowa licząca 234 dobrze dobranych i cytowanych w tekście odnośników. Po niej następuje spis rysunków i tabel oraz dorobek naukowy Pani mgr inż. Anny Lesiak. Rozprawę uzupełniają otwierające pracę doktorską podsumowanie w języku angielskim.

Główny cel pracy, którym była efektywna modyfikacja nanocząstek kadmowych w kierunku ich zastosowania do detekcji substancji biologicznych (hormonów steroidowych) był realizowany poprzez pięć dobrze zdefiniowanych i konsekwentnie realizowanych zadań badawczych. Autorka rozprawy zaznacza także, że jej rozprawa stanowi większość części zaplanowanych i wykonywanych badań w ramach współpracy. Chcę w tym miejscu zaznaczyć, iż fakt, że Pani mgr inż. Anna Lesiak nie wykonała samodzielnie syntezy



ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

nanocząstek kadmowych, które sfunkcjonalizowała w niczym nie umniejsza wartości otrzymanych wyników zawartych w dysertacji. Autorka wykonała ogromną pracę związaną z optymalizacją protokołu funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek w różnych warunkach pH, a także wykonała szereg pomiarów dla otrzymanych układów.

Praca jest przygotowana dość starannie, rysunki i tabele są przejrzyste, niemniej jednak językowo praca wymagałaby jeszcze edycji i poprawy. W pracy pojawiają się niezręczności językowe, które wynikają, jak sądzę, ze skrótów myślowych np. „może doprowadzić do wytrącania się jonów” (str. 43) lub „W tabeli 3 zostały zebrane informacje dotyczące przeglądu użycia warunków pH w celu otrzymania” (str.51). Jeden z podrozdziałów zatytułowany jest „Charakteryzacja nanocząstek”, jak rozumiem chodziło o charakterystykę? Podobnie na stronie 41 w zdaniu „Ligandy mogą być przyłączane do powierzchni... na drodze absorpcji fizycznej” jest zapewne niezręczną literówką.

Podrozdziały są podzielone na zbyt wiele części, a niektóre z nich mają zaledwie 3-4 linijki, w konsekwencji, prowadzi to do bardzo dużego rozbicia jeśli chodzi o numerację kolejnych podrozdziałów i w spisie treści można odnaleźć rozdział 3.1.2.3.1.3. co przy objętości pracy około 150 stron wydaje się przesadne.

W części literaturowej rozprawy Autorka zwięźle przedstawiła najważniejsze zagadnienia dotyczące nanocząstek półprzewodnikowych, modyfikacji ich powierzchni oraz potencjalnego zastosowania w sensoryce. Jest to bardzo dobre wprowadzenie w tematykę pracy uwzględniające podstawy detekcji jonów oraz zmian pH z wykorzystaniem kadmowych nanocząstek, a także ważne aspekty aplikacyjne w tym ich toksyczność. Z punktu widzenia zastosowania tych materiałów opracowanie efektywnych metod modyfikacji materiałów jest bardzo istotnym zadaniem, a istotnym wyzwaniem jest poznanie optymalnych warunków reakcji, co może prowadzić do optymalizacji protokołu syntezy i w efekcie umożliwi otrzymywanie dobrze zdefiniowanych i odtwarzalnych materiałów.

W części doświadczalnej Autorka w sposób precyzyjny opisuje syntezy nanocząstek, ich pomiary oraz metody modyfikacji. Chciałabym w tym miejscu dopytać o szczegóły



ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14

50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

protokołu wymiany ligandów (podrozdziały 3.2.2. oraz 3.4.2.1). Jakie były objętości próbek po zmieszaniu 10 mL roztworu DPA oraz buforu fosforanowego, przed stabilizowaniem pH? Jaka była objętość po ustabilizowaniu pH (4, 7, 11)? W jaki sposób pH było mierzone?

W części dotyczącej pomiarów absorbancji oraz emisji Autorka pisze „rozcieńczano próbkę całościową do wartości absorbancji nie przekraczającej 0.06. Zabieg ten uniemożliwił przesylenie detektora podczas pomiaru fotoluminescencji”. Czy sformułowanie to oznacza, że wartość absorbancji nie przekraczała 0.06 dla linii wzbudzającej używanej przy pomiarze emisji?

Chciałabym też zadać pytanie o charakterze bardziej ogólnym. Czy dla kropek kwantowych i nanocząstek kadmowych (CdS, CdSe/CdS) obserwowany jest wpływ stężenia tych cząstek w koloidalnym roztworze na ich właściwości luminescencyjne? Jeśli tak, to jakie jest optymalne stężenie dla obserwowania efektywnej emisji?

Cześć eksperymentalną bezpośrednio związaną z modyfikacją powierzchni badanych materiałów Pani mgr inż. A. Lesiak podzieliła na rozdziały, które można odczytywać jako kolejne podejmowane przez Autorkę zadania badawcze. Należy zauważyć, że otrzymane wyniki zostały starannie przeanalizowane i opisane, dokonano szeregu zestawień oraz porównań. Jest to związane z konsekwentną realizacją celu doktoratu, a zatem opracowania zoptymalizowanej metody modyfikacji powierzchni nanocząstek na bazie kadmu, w kierunku uzyskania układów mogących znaleźć zastosowanie w detekcji substancji biologicznych. Ostatnim zadaniem, które znakomicie zamyka i podsumowuje prace zawarte w doktoracie jest wypracowanie koncepcji układu analitycznego, który w oparciu o zmianę właściwości optycznych sfunkcjonalizowanych kropek kwantowych może służyć do detekcji kortyzolu. Te badania jeszcze się nie zakończyły, ale już otrzymane wyniki wskazują, że zaproponowany układ może pozwolić na detektowanie kortyzolu w niskich stężeniach.

Dysertację zamyka podsumowanie najważniejszych wyników otrzymanych w ramach prowadzonych badań oraz przedstawiony jest ich potencjał aplikacyjny. Uzyskane rezultaty są bardzo interesujące, a ich jakość moim zdaniem jest bardzo wysoka. Wyniki zawarte



ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

w doktoracie zostały już opublikowane w 4 publikacjach w czasopismach z Listy Filadelfijskiej i stanowią także przedmiot zgłoszenia patentowego.

W trakcie wykonywania badań objętych tematyką doktoratu Pani magister inż. Anna Lesiak wykorzystwała wiele technik pomiarowych, z których najistotniejsze są te, które pozwalają śledzić zmiany właściwości sfunkcjonalizowanych materiałów półprzewodnikowych na bazie kadmu. Szczególna uwaga została poświęcona właściwościom optycznym (pomiar absorpcji, luminescencji), przeprowadzono także monitoring morfologii próbek, a efektywność protokołu funkcjonalizowania prowadzony był wieloma metodami, w tym spektroskopii NMR oraz FT-IR. Jest to przykład bardzo dobrego doboru metod i technik pomiarowych, które pozwoliły na śledzenie procesów funkcjonalizacji, oraz zmian we właściwościach optycznych badanych materiałów. W pracy zabrakło mi jedynie pełnej analizy wydajności kwantowych dla wszystkich otrzymanych układów oraz czasów zaniku luminescencji, dlatego chciałabym zapytać jaki był powód nie wykorzystania tych metod.

Zamykając ocenę rozprawy doktorskiej warto jest się odnieść do całości dotychczasowych dokonań naukowych Pani magister inż. Anny Lesiak i chciałabym podkreślić, że jest to znaczący dorobek obejmujący 9 oryginalnych prac, ogłoszonych w specjalistycznych czasopismach naukowych, których łącznym współczynnikiem wpływu (IF) prawie 16. Publikacje zostały już wielokrotnie zacytowane. Dodatkowo wyniki uzyskane przez Doktorantkę były prezentowane na międzynarodowych konferencjach. Dorobek uzupełniają 3 zgłoszenia patentowe. Doktorantka uczestniczyła w 3 grantach, w tym w finansowanej przez Narodowe Centrum Nauki Sonacie Bis, która nie jest jeszcze zakończona. Wieloletnia współpraca grantowa potwierdza, że mgr inż. Anna Lesiak potrafi efektywnie wykonywać powierzone zadania badawcze. W ostatnim czasie Doktorantce udało się uzyskać grant dla Młodych Badaczy, co stanowi bardzo cenne doświadczenie i jest dobrym prognostykiem na przyszłość.



ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ

ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

tel. +48 71 375 73 73

www.chem.uni.wroc.pl

Podsumowując, po analizie przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej magister inż. Anny Lesiak pt. „Modyfikacja powierzchni nanocząstek półprzewodnikowych do zastosowań w sensoryce” stwierdzam, że w świetle Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, Dz.U.z 2003 r. Nr 65, poz. 595; z 2005 r. Nr 164 poz. 1365, a zwłaszcza Art. 13 pkt. 1, który brzmi „Rozprawa doktorska, przygotowana pod opieką promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub artystycznego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej” pragnę stwierdzić praca doktorska spełnia wymogi ustawowe i może być przedstawiona do publicznej obrony.