



Institute of Low Temperature and Structure Research
Trzebiatowski Institute
Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland

Institute's address: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland
Postal address: P Nr 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland

Tel.: +48 71 343 5021
Fax: +48 71 344 1029

E-mail: intibs@intibs.pl
Internet: <http://intibs.pl>

Wrocław 15.09.2017 r.

Dr hab. Rafał Jakub Wiglusz, prof. nadzw.
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Polska Akademia Nauk
Zakład Spektroskopii Stanów Wzbudzonych
ul. Okólna2, 50-422 Wrocław
tel.: (+48) 71 343 50 21 wew. 159
e-mail: R.Wiglusz@int.pan.wroc.pl

Recenzja

Pracy doktorskiej mgr inż. Anny Dzimitrowicz

**pt.: "Application of atmospheric pressure glow discharge generated in contact with liquid
for synthesis of metallic nanostructures"**

*„Zastosowanie wyładowania jarzeniowego pod ciśnieniem atmosferycznym generowanego
w kontakcie z cieczą do syntezy nanostruktur metalicznych”*

Zrealizowanej na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej

Pod kierunkiem dr hab. Pawła Pohla, prof. PWr

Ogólna ocena rozprawy

Nanotechnologia jest jedną z najprężniej rozwijających się interdyscyplinarnych gałęzi nauki, która łączy w sobie osiągnięcia wielu dziedzin. Nanomateriały cechują się interesującymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi, które są zupełnie inne niż te w mikroskali. Na całym świecie naukowcy wciąż poszukują nowych rozwiązań związanych z ich otrzymaniem.

Recenzja pracy dotyczy zastosowania rozwiązań z pogranicza badań podstawowych i aplikacyjnych. Tematyka ta związana jest z wykorzystaniem zjawisk związanych z zastosowaniem stałoprądowych wyładowań jarzeniowych o małej mocy, generowanych w układzie ciągłym pod ciśnieniem atmosferycznym (**APGD** – *ang. Atmospheric Pressure Glow Discharge*) w kontakcie z przepływającym roztworem. W pracy doktorskiej przedstawiono nowe podejście do możliwości jakie daje ta metoda w przypadku



Institute of Low Temperature and Structure Research

Trzebiatowski Institute
Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland

Institute's address: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland
Postal address: P Nr 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland

Tel.: +48 71 343 5021
Fax: +48 71 344 1029

E-mail: intibs@intibs.pl
Internet: <http://intibs.pl>

otrzymywania nanocząstek metalicznych. W czasie pracy doktorskiej Autorka opracowała oryginalny układ reakcyjno-wyładowczo-przepływowy, co zaowocowało dwoma zgłoszeniami patentowymi (**P.419246**, **P.417933**).

W pierwszym etapie wyładowania jarzeniowe były generowane w przestrzeni pomiędzy przepływającym roztworem – tzw. katodą, którą stanowił roztwór prekursora, a plazmą argonową – tzw. anodą. W drugim, konstrukcja została uproszczona i wyładowania jarzeniowe były generowane w przestrzeni pomiędzy przepływającym roztworem – tzw. elektrodą, a stałą elektrodą metaliczną - wolframową.

Autorka podjęła się zadania opracowania i próby walidacji wytwarzania nanocząstek złota (**Au**) oraz srebra (**Ag**) jak również ich układów w postaci rdzeń-otoczka (*ang. core-shell*), gdzie metaliczne złoto stanowiło rdzeń, natomiast metaliczne srebro - otoczkę (**Au@Ag**). Następnie, tak otrzymane rozdyspergowane nanocząstki w układzie koloidalnym starano się ustabilizować żelatyną – kostną (**GEL** – *ang. gelatin*) oraz dwoma różnymi polimerami winylowymi (**PVP** (*ang. Polyvinylpyrrolidone*) - Poli(winylopirolidon) oraz **PVA** (*ang. Polyvinyl alcohol*) - Poli(alkohol winylowy)).

Główny cel pracy doktorskiej, określenie optymalnych parametrów pracy skonstruowanego układu w odniesieniu do otrzymywania nanoukładów o zdefiniowanych właściwościach strukturalno-morfologicznych oraz optycznych, został dobrze określony i zrealizowany. Wyniki jakie zostały otrzymane podczas realizacji pracy potwierdziły tylko słuszność stawianych celów i hipotez. W czasie pracy doktorskiej wykorzystano szereg metod badawczych do scharakteryzowania wytworzonych materiałów, takie jak: spektrofotometria absorpcyjna w zakresie **UV-VIS**, technika dynamicznego rozpraszania światła (**DLS** – *ang. Dynamic Light Scattering*), skaningowa mikroskopia elektronowa (**SEM** – *ang. Scanning Electron Microscopy*), transmisyjna mikroskopia elektronowa (**TEM** – *ang. Transmission Electron Microscopy*) oraz spektroskopia dyspersji promieniowania rentgenowskiego (**EDX** – *ang. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*). Stosując spektroskopię osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia w podczerwieni (**ATR FT-IR** - *ang. Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*), potwierdzono funkcjonalizację powierzchni wytworzonych układów koloidalnych.



Aby dopełnić walidację parametrów zbudowanego układu reakcyjno-wyładowczego, Autorka rozprawy zastosowała metody statystycznego planowania doświadczeń (DOE – *ang. Design of Experiments Methodology*) i odpowiedzi powierzchni (**RSM** – *ang. Response Surface Methodology*).

Przeprowadzone badania przy użyciu układu stałoprądowego wyładowań jarzeniowych o małej mocy, generowanych pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z przepływającym roztworem w przypadku otrzymania nanostruktur metalicznych i bimetalicznych, jak również postawione hipotezy badawcze i uzyskane wyniki należą do unikatowych. Praca zatem spełnia kryterium nowości naukowej i z pewnością wnosi wkład w rozwój nanotechnologii w kraju i na świecie. Badania z zakresu wytwarzania, jak i charakterystyki otrzymanych materiałów przeprowadzone zostały z należytą starannością metodologiczną, dobrą praktyką laboratoryjną i przy użyciu różnorodnej aparatury badawczej. Poza tym, zarówno treść przedstawionej rozprawy, jak i opublikowanie uzyskanych rezultatów w 8 pracach, z czego 7 zamieszczonych w międzynarodowych czasopismach oraz jednej - w polskim czasopiśmie, świadczą o bardzo dobrym wywiązaniu się z podjętych zadań i dojrzałości naukowej. Należy podkreślić, że dwie z tych prac opublikowane zostały z IF powyżej 4 oraz że Pani Anna Dzimitrowicz, we wszystkich wymienionych pracach jest ich pierwszym autorem.

Szczegółowa ocena rozprawy

Recenzowana rozprawa napisana została w formie raportu w języku angielskim na 178 stronach maszynopisu. Jeśli chodzi o stronę redakcyjną, to praca napisana jest zrozumiale i logicznie, chociaż daje się zauważyć, że język angielski nie jest językiem ojczystym Autorki. Autorka używa, opisując zjawiska fizykochemiczne, strony czynnej, gdzie raczej powinno użyć się strony biernej oraz stosuje czasem niepoprawne konstrukcje gramatyczne, co powoduje, że czytany tekst jest mniej klarowny (np. **na stronie 42** jest fragment: „In the case..., the solutions also showed a change of the colour...”, a powinno być: „In the case..., there can be observed a change of the colour in the obtained solutions”; natomiast **na stronie 44** mamy fragment: „The various capping agents were observed to have two effects on the LSPR

absorption band: they influenced on the nm at which the λ_{nm} of the LSPR absorption bands was centered and they also resulted in changes in the shape of the band”, natomiast powinno być raczej: „There were observed two different effects on the LSPR absorption band using the various capping agents. First of all, it influenced on the nm at which the wavelength (λ_{nm}) of the LSPR absorption bands was centred. Secondly, a shape of the band was changed”. Są to raczej drobne uchybienia, które nie wpływają na całość pracy.

W pracy można wyróżnić osiem części, z czego trzy pierwsze to główna część pracy doktorskiej. W pierwszej z nich, we wstępie tzw. przegląd literatury (**Literature review**), zawierający jeden rozdział (**24 strony**), to starannie i czytelnie napisane wprowadzenie do tematyki nanotechnologii i otrzymywania nanostruktur metalicznych i bimetalicznych, którą kończy opis metody związanej z wyładowaniami jarzeniowymi pod ciśnieniem atmosferycznym w kontekście wykorzystania jej w otrzymywaniu nanoukładów. Do tej części mam kilka uwag. Po pierwsze, zabrakło opisu zjawisk zachodzących na granicy ziaren (*eng. grain boundary*), które mogły posłużyć Doktorantce zrozumieć i wytłumaczyć zjawiska zachodzące w otrzymanych materiałach. Po drugie, brak również, w części dotyczącej otrzymywania nanocząstek (**1.5. Methods for nanoparticles production**), np. metod, gdzie wykorzystywane promieniowanie mikrofalowe. Poza tym, we wzorach zawartych w rozdziale zabrakło wyjaśnień niektórych parametrów (np. we wzorze Stokesa-Einsteina D_t – translational diffusion coefficient (**na stronie 16**), we wzorze Braggów brak oznaczenia kąta w opisie wzoru (**na stronie 17**)).

Druga część, to wyniki badań i dyskusja (**61 stron**). Część ta została podzielona na trzy podrozdziały zależności od badanego materiału otrzymanego za pomocą skonstruowanego przepływowego układu reakcyjno-wyładowczego, w którym wyładowania jarzeniowe były generowane w przestrzeni pomiędzy przepływającą ciekłą katodą, którą stanowił roztwór prekursora – otrzymywanych nanocząstek, a plazmą argonową, pełniącą rolę anody. W pierwszym podrozdziale (**21 stron**) omówione zostały metody otrzymywania nanocząstek złota (**Au**). W celu uzyskania stabilnych w czasie koloidów, zastosowano różnego rodzaju stabilizatory (tj. żelatyny kostnej (**GEL**), poliwinylpirolidonu (**PVP**) oraz polialkoholu winylowego (**PVA**)). Dzięki przeprowadzanym badaniom optycznym i morfologiczno-

strukturalnym przy użyciu metod DLS, SEM, TEM, EDX oraz dyfrakcji elektronowej wybranego obszaru (**SAED** – *ang. Selected Area Electron Diffraction*) stwierdzono, że najlepszym stabilizatorem układów koloidalnych nanocząstek złota jest żelatyna kostna (**GEL**). Potwierdziły to również badania spektroskopowe osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni, potwierdzono funkcjonalizację powierzchni wytworzonych nanocząstek złota. Zdeterminowało to dalsze badania nad optymalizacją skonstruowanego urządzenia i wytwarzanych nanostruktur metalicznego złota stabilizowanego **GEL** - drugi podrozdział (**23 stron**), gdzie zastosowano metody statystyczne oraz odpowiedzi powierzchni do walidacji uzyskanego modelu, potwierdzają jego prawidłowość. W trzecim podrozdziale (**13 stron**) użyto wytworzony układ do dwuetapowego otrzymywania oraz badań – optycznych i morfologiczno-strukturalnych – nanostruktur bimetalicznych złoto-srebro w postaci rdzeń-otoczka, gdzie metaliczne złoto stanowiło rdzeń, natomiast metaliczne srebro otoczkę (trzeci podrozdział), również modyfikowanych **GEL**. Wykorzystując metodę optycznej spektrometrii emisyjnej (**OES** – *ang. Optical Emission Spectrometry*) i spektrofotometrii w zakresie **UV-Vis**, określono procesy zachodzące na granicy faz plazma-ciecz prowadzące do wytworzenia zarówno nanostruktur metalicznego złota, jaki i układów core-shell.

Niestety, ale w tej części doktorantka nie uniknęła błędów, na które z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę. Przede wszystkim, chciałbym zwrócić uwagę na to, że każdy podrozdział przedstawionej pracy zaczyna się od wstępu teoretycznego (**Background**), który moim zdaniem jest zbędny w tych miejscach i powieliła w części informacje ze wstępu pracy (**Literature review**) – oczywiście rozwijając je. Niemniej jednak uważam, że informacje te powinna znaleźć się w całości we wstępie pracy doktorskiej, dając bardziej spójny obraz przedstawionych informacji.

Co więcej, dużo kłopotów sprawia odczytanie wszystkich rycin przedstawionych w pracy, ze względu na bardzo słabą rozdzielczość oraz ich formatowanie – rysunki są zbyt małe. Poza tym, zabrakło mi w tych rozdziałach jak i następnym, badań krystalograficznych, wraz z obliczeniami parametrów strukturalnych, które pozwoliłyby na pełną charakterystykę otrzymanych materiałów oraz określenie właściwych parametrów granulometrycznych. Brak

jest również pogłębionych badań związanych z różnymi stężeniami stabilizatora, wpływem temperatury oraz pH na stabilność układów koloidalnych.

Poza tym, byłbym bardzo ostrożny w przedstawianiu chemicznej struktury żelatyny (**strona 36, Figura 2.1.**), ponieważ jest to mieszanina w skład, której wchodzi różnego rodzaju peptydy, białka oraz inne organiczne substancje, jak również nieorganiczne, w zależności od pochodzenia materiału. Mam też zastrzeżenia odnośnie przedstawionych reakcji interakcji plazma-roztwór przedstawionych **na stronie 52**. Po pierwsze, w reakcjach **1** i **3** nie zachowano tzw. zasady zachowania ładunku oraz oznaczenia mogą być mylące np. H (powinno być raczej ^1H), OH (powinno być OH^\bullet). Zresztą jeśli chodzi o rodniki, to w całej pracy brak jest prawidłowych oznaczeń – dopiero w trzeciej części w ostatnim podrozdziale pojawia się prawidłowe oznaczenie rodnika hydroksylowego (*ang. hydroxyl radical*) (**strona 121**). Co więcej, na kolejnych stronach **77, 89** oraz **99**, reakcje również zapisane zostały z błędami.

Chciałby również zwrócić uwagę na rysunek – **Figure 3.2. (strona 66)** – na którym oś z powinna być opisana moim zdaniem jako Surface (response), a nie jak jest w pracy Response, ponieważ może to wprowadzać czytelnika w błąd, nie wskazując na związek z parametrem rozmiarowym powierzchni właściwej. Tą samą uwagę mam do rysunku – **Figure 3.3. – na stronie 67**.

Trzecia część pracy (**47 stron**) - wyniki badań i dyskusja (**Research results and discussion**) - został podzielona na dwa podrozdziały zależności od badanego materiału otrzymanego za pomocą skonstruowanego uproszczonego układu reakcyjno-wyładowczego, w którym wyładowania jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznych generowane były w przestrzeni pomiędzy przepływającą cieczą – elektrodą, którą stanowił roztwór prekursora – otrzymywanych nanocząstek, a stałą elektrodą wolframową.

W pierwszym podrozdziale (**29 stron**) omówione zostały otrzymywanie nanocząstek złota (**Au**). W celu otrzymania nanostruktur **Au** o zadanych właściwościach optycznych i morfologiczno-strukturalnych, przeprowadzono wieloczynnikową optymalizację parametrów pracy skonstruowanego układu używając metod statystycznego planowania doświadczeń i odpowiedzi powierzchni. Wyznaczono optymalne warunki pracy otrzymanych

systemów, które doprowadziły do wytworzenia nanocząstek o określonej charakterystyce. Zwalidowano również opracowane modele statystyczne, odnosząc się do położenia zlokalizowanego pasma powierzchniowego rezonansu plazmonowego (**LSPR** – *ang. Localized Surface Plasmon Resonance*) na widmie **UV-Vis** w zależności od parametrów doświadczalnych.

Zsyntezowane w warunkach doświadczalnych nanostruktury scharakteryzowano przy użyciu metod **DLS**, **SEM** i **TEM**. Skuteczność funkcjonalizacji powierzchni nanostruktur **Au** stabilizatorem (**GEL**) potwierdzono pomiarami metodą spektroskopii w podczerwieni (**ATR FT-IR**). Wykorzystując metodę optycznej spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (**ICP-OES** – *ang. Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*) oraz spektrofotometrię w zakresie **UV-Vis**, określono procesy zachodzące na granicy faz plazma-ciecz, które prowadziły do otrzymania nanostruktur złota.

W drugim podrozdziale (**17 stron**) omówione zostało otrzymywanie nanocząstek złota (**Au**) przy pomocy skonstruowanego układu reakcyjno-wyładowczego, w którym wyładowania jarzeniowych o małej mocy, w układzie ciągłym, pod ciśnieniem atmosferycznym, były generowane pomiędzy przepływającą ciekłą anodą, a stałą metaliczną katodą. Zastosowano go również do ciągłej syntezy elektrostatycznie stabilizowanych nanostruktur **Ag** oraz nanostruktur sfunkcjonalizowanych **GEL**.

Właściwości optyczne i morfologiczno-strukturalne wytworzonych nanocząstek srebra określono przy użyciu spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie **UV-Vis**, **SEM**, **TEM**, **EDX** oraz **SEAD**. Zbadano również procesy zachodzące na granicy faz plazma-ciecz.

Niestety, ale również w tej części doktorantka nie uniknęła pewnych błędów, na które chciałbym zwrócić uwagę. Przede wszystkim, w tej części powtórzyły się błędy popełnione we wcześniejszych podrozdziałach związanych z niewystarczającą rozdzielczością przedstawionych rysunków oraz ich formatowaniem. W trzeciej części zabrakło również pogłębionych dyskusji nad wpływem zmiany stężenia jonów hydroniowych na stabilność układów koloidalnych, zwłaszcza, że były ku temu możliwości. Byłoby to bardzo interesujące ze względu na możliwość znalezienia punktu izoelektrycznego żelatyny i jego wpływu na stabilność koloidalną. Brakuje również pomiarów hydrodynamicznych rozmiarów ziaren w



Institute of Low Temperature and Structure Research

Trzebiatowski Institute
Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland

Institute's address: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland
Postal address: P Nr 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland

Tel.: +48 71 343 5021
Fax: +48 71 344 1029

E-mail: intibs@intibs.pl
Internet: <http://intibs.pl>

układzie przepływowym oraz pomiarów zeta-potencjału badanych koloidów, które pozwoliłyby na odpowiedź o możliwościach zastosowania w mikrobiologii, czy w biomedycynie. Doktorantka wspomina o tym w podsumowaniu części trzeciej dotyczącej zastosowania układów koloidalnych z nanostrukturami srebra.

Kolejne części to: czwarta - Podsumowanie i perspektywy (**Final conclusions and prospective, 3 strony**), piąta – Podziękowania (**Acknowledgements, 1 strona**) oraz spis literatury (**References, 15 stron**) – zawierająca 208 odnośników. Ostatnie dwie części to abstrakty – w języku angielskim i polskim (**4 strony**) oraz aneksy (**Annexes**) – zawierające skróty i osiągnięcia naukowe Doktorantki (**8 stron**).

Podsumowanie

W pracy doktorskiej Pani Anna Dzimitrowicz, nie udało się uniknąć błędów, mimo to, oceniam ją bardzo dobrze, wskazując na umiejętności analityczne i interpretacyjne otrzymanych wyników. Poruszona w pracy tematyka badawcza wpisuje się w aktualne trendy światowej nauki w dziedzinie nanotechnologii. Dużym atutem rozprawy było opracowanie i wytworzenie specjalistycznej aparatury do otrzymywania nanostrukturalnych układów metalicznych i bimetalicznych. Wyniki prezentowane w rozprawie zostały już opublikowane w renomowanych czasopismach, a zatem zostały poddane już krytycznej ocenie recenzentów. W trakcie realizacji doktoratu Autorka uczestniczyła w wielu konferencjach krajowych i międzynarodowych, była kierownikiem Preludium finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Odbyła również staże na Uniwersytecie we Florencji (*University of Florence*) oraz dwa krótsze na Uniwersytecie Gdańskim i Gdańskim Uniwersytecie Medycznym.

Podsumowując, uważam, że złożona praca doktorska pani mgr inż. Anna Dzimitrowicz pt.: ***“Application of atmospheric pressure glow discharge generated in contact with liquid for synthesis of metallic nanostructures”*** spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595, ze zmianami w Dz. U. z 2005 roku, nr 164, poz. 1365) oraz Rozporządzenia



Institute of Low Temperature and Structure Research
Trzebiatowski Institute
Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland

Institute's address: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland
Postal address: P Nr 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland

Tel.: +48 71 343 5021
Fax: +48 71 344 1029

E-mail: intibs@intibs.pl
Internet: <http://intibs.pl>

Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. nr 204, poz. 1200 z 2011 roku). Stanowi ona oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego oraz wykazuje niezbędną ogólną wiedzę teoretyczną Autorki oraz jej umiejętności w prowadzeniu pracy naukowej i w pełni zasługuje na dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Doceniając dokonania Pani mgr inż. Anna Dzimitrowicz, uzyskane wyniki i fakt, że zostały one opublikowane, chciałbym wystąpić z wnioskiem o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.

Wrocław, 15.09.2017 r.

.....
Dr hab. Rafał Jakub Wiglusz, prof. nadzw.