



**Politechnika Poznańska**  
**Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej**  
**Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej**  
**Zakład Spektroskopii Optycznej**  
Piotrowo 3, 60-965 POZNAŃ  
tel.: +48 61 665 3247, fax.: +48 61 665 3164

---

dr hab. Dobrosława Kasprovicz/prof.PP

Poznań, 18 lutego 2021 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Łukasza Marciniaka**

pt. *Wpływ pH na wielkość nanocząstek srebra otrzymanych w reakcji redukcji chemicznej*

Praca została zrealizowana w Zakładzie Chemii Koordynacyjnej Wydziału Chemii  
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza  
pod kierunkiem **prof. UAM dr hab. Renaty Jastrząb**.

Zagadnienia zawarte w przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej mgr. Ł. Marciniaka wpisują się w nurt poszukiwań coraz doskonalszych i bezpieczniejszych technologii wytwarzania nanocząstek plazmonicznych o kontrolowanej wielkości i kształcie do zastosowań w układach elektronicznych oraz optoelektronicznych nowej generacji, produktach kosmetycznych czy spożywczych, a także zastosowań w takich dziedzinach jak biotechnologia, medycyna czy farmakologia.

Rozprawa doktorska mgr. Ł. Marciniaka zawiera 99 stron i składa ze wstępu oraz 8 numerowanych rozdziałów, w których opisano: wybrane zagadnienia dotyczące nanotechnologii (rozdział 1), właściwości fizykochemiczne i zastosowania wybranych metali szlachetnych (rozdział 2), właściwości i metody syntezy wybranych kwasów owocowych (rozdział 3), cel pracy (rozdział 4), uzyskane wyniki i ich analizę (rozdział 5) oraz przedstawiono: podsumowanie (rozdział 6), spis obszernej bibliografii (128 pozycji) (rozdział 7) i spis publikacji Autora (9 artykułów) (rozdział 8). Praca zawiera także streszczenie w języku polskim i angielskim oraz spis stosowanych skrótów.

Zasadnicza część pracy poprzedzona została wstępem, w którym określono zarówno tematykę podjętych badań jak i szerszy kontekst badań, dotyczący wytwarzania nanomateriałów przy zastosowaniu nietoksycznych substancji chemicznych w procesie ich syntezy, co jest zgodne z ideą tzw. *zielonej chemii*. Dynamicznie wzrastające wytwarzanie nanomateriałów oraz ich zastosowanie w nowoczesnych technologiach wymusza poszukiwania metod skutecznych do otrzymania wysokiej jakości materiałów, przy jednoczesnym znacznym ograniczeniu lub wyeliminowaniu ich negatywnego wpływu na zdrowie człowieka i środowisko naturalne. W procesie syntezy nanocząstek srebra (nAg) badanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej zastosowano kwasy owocowe (alfa-hydroksykwasy), naturalnie występujące m.in. w owocach, migdałach, czy winie. W szczególności, w pracy przedstawiono wyniki badań właściwości spektroskopowych (pomiar absorpcji w zakresie UV/VIS) koloidów srebra zredukowanych kwasem cytrynowym, jabłkowym, winowym, glikolowym i migdałowym oraz analizę morfologii (rozmiary i kształty) otrzymanych nAg w zależności od zastosowanego kwasu owocowego i wartości pH.

W **rozdziale 1** zatytułowanym *Nanotechnologia* Autor przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący wybranych zagadnień z zakresu nanotechnologii oraz zastosowań nanomateriałów. W tej części pracy przedstawiono między innymi:

- opis nano-struktur 1D, 2D i 3D wymiarowych,
- opis metod syntezy nanomateriałów: top-down (mechaniczne mielenie oraz litografia) oraz bottom-up (metody koloidalne i osadzanie elektrolityczne),
- opis wybranych metod i układów eksperymentalnych wykorzystywanych do charakteryzacji nanomateriałów, w tym między innymi: skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (*Scanning Electron Microscopy*), transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM (*Transmission Electron Microscopy*), spektrometru rentgenowskiego z dyspersją energii EDX (*Energy-Dispersive X-ray analysis*), układu do badań dynamicznego rozpraszania światła DLS (*Dynamic Light Scattering*), spektroskopii UV-Vis, Ramana oraz FTIR (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*). W **podrozdziale 1.3.5** zatytułowanym *Techniki badania właściwości nanomateriałów* wymienione zostały kolejne metody badawcze takie jak nanoindentacja, AFM (*Atomic Force Microscope*), STM (*Scanning Tunneling Microscope*), DTA (*Differential Thermal Analysis*), DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) czy termogravimetria. W rozdziale tym omówiono także zagadnienie związane z *Zagrożeniem i bezpieczeństwem wytwarzania nanomateriałów* jako ważnym aspektem badań nanomateriałów oraz wpływu nanocząstek na zdrowie człowieka i środowisko naturalne.

**Komentarz do tej części pracy:**

- zagadnienia zawarte w podrozdziałach 1.3.1 – 1.3.5, dotyczące metod eksperymentalnych SEM, TEM, EDX, DLS, spektroskopii UV-Vis, Ramana oraz FTIR zostały opracowane bardzo dobrze, obszernie, są bogato ilustrowane i w mojej opinii ten fragment pracy może być przydatny dla studentów zajmujących się badaniami ww. metodami pomiarowymi,
- wymienione powyżej metody badawcze nie wyczerpują bazy technik pomiarowych wykorzystywanych w charakteryzacji nanomateriałów. Ponadto, podanie tak wielu metod eksperymentalnych jest mylące i czytelnik może oczekiwać, że wszystkie te metody zostały zastosowane do charakteryzacji materiałów badanych w niniejszej pracy doktorskiej.

W **rozdziale 2** opisano właściwości fizykochemiczne i zastosowanie wybranych metali szlachetnych (miedź, srebro, złoto, platyna) w skali makro- oraz nanometrycznej.

**Komentarz do tej części pracy:**

- w tym rozdziale można było dodać opis zagadnienia wzbudzeń plazmonowych na powierzchni metalicznych nanocząstek przy oddziaływaniu z falą elektromagnetyczną oraz opis mechanizmu zlokalizowanego rezonansu plazmonowego i zjawiska lokalnego wzmocnienia pola wokół metalicznej nanocząstki, prowadzących do zmian efektów optycznych lub wywołujących te efekty. W pracy wspomniano o tych efektach w podrozdziale 1.3.3 (strona 25) oraz 2.5 (strona 34), ale w mojej opinii z dużą korzyścią dla pracy byłoby szersze opracowanie zagadnienia,
- na stronie 34 zawarto następującą informację: *Typowe długości fali, przy których występuje pasmo absorpcji plazmonów, emitowane przez nanocząstki wynosi 410nm dla srebra, 520 nm dla złota, 564 nm dla miedzi i 215 nm dla platyny....* proszę o podanie przedziałów energii wzbudzeń plazmonów powierzchniowych w zależności od kształtu, wielkości etc. na podstawie danych literaturowych.

W **rozdziale 3** przedstawiono opis 5 kwasów (cytrynowego, glikolowego, jabłkowego, winowego oraz migdałowego) stosowanych w pracy do syntezy koloidów srebra. W szczególności, przedstawiono wzory strukturalne i sumaryczne ww. kwasów oraz omówiono wybrane właściwości takie jak: kwasowość, temperatura topnienia, występowanie w naturalnych produktach. Omówiono również wpływ obecności ww. kwasów na procesy biologiczne, a także celowość ich zastosowania w produktach kosmetycznych, spożywczych, farmaceutycznych czy biomedycznych. W **podrozdziale 3.2** Autor szczegółowo opisał syntezę nAg z wykorzystaniem kwasu cytrynowego, najczęściej



stosowanego do otrzymania nAg, a także analizę badań metodami spektroskopii absorpcyjnej oraz mikroskopii TEM nAg otrzymywanych przy zastosowaniu kwasu cytrynowego o różnych wartościach pH na podstawie danych literaturowych.

W **rozdziale 4** został sprecyzowany cel podjętych badań tj. synteza nAg według zmodyfikowanej metody Lee i Meisela w szerokim zakresie pH (2,0 – 11,0), bez dodatku substancji pomocniczych i stabilizujących. Jako reduktory zastosowano 5 kwasów owocowych: kwas cytrynowy, jabłkowy, winowy, glikolowy oraz migdałowy. Zachowując te same warunki reakcji: stężenie kwasu owocowego i jonów srebra oraz temperaturę i czas ogrzewania, określono zależności pomiędzy rodzajem kwasu użytego do reakcji, wartościami pH, w których przeprowadzono proces, a rozmiarem i kształtem powstających nAg.

W **rozdziale 5** zatytułowanym *Uzyskane wyniki i ich analiza* zestawiono parametry techniczne stosowanej aparatury badawczej, a także przedstawiono spis programów stosowanych do opracowania danych oraz zestawienie odczynników i materiałów stosowanych w trakcie badań. W **podrozdziale 5.3** przedstawiono procedurę postępowania oraz etapy syntezy koloidów srebra redukowanych kwasami owocowymi z zastosowaną w pracy metodą Lee i Meisela. W kolejnych **podrozdziałach 5.4 – 5.8** przedstawiono wyniki syntezy koloidów srebra redukowanych kwasem cytrynowym, jabłkowym, winowym, glikolowym i migdałowym; wyniki pomiarów ww. koloidów srebra metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV/VIS i transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM oraz analizę otrzymanych wyników. W szczególności, przedstawiono widma absorbancji ww. koloidów srebra w funkcji pH stosowanych kwasów. Przedstawiono także analizę parametrów spektralnych takich jak: długość fali odpowiadająca maksimum absorbancji ( $\lambda_{\max}$ ), szerokości połówkowych krzywej absorbancji (FWHM) oraz intensywności absorbancji w maksimum w funkcji pH stosowanych kwasów oraz w funkcji czasu (8 pomiarów absorbancji w odstępach tygodniowych). Na podstawie tej analizy wnioskowano odnośnie „dyspersyjności” (poli- lub mono-dyspersyjność) oraz stabilności otrzymanych koloidów srebra w czasie. Ponadto, na podstawie obrazów TEM określono wielkości i kształt uzyskanych nAg; wykonano rozkłady wielkości nAg w badanych koloidach srebra; określono średnią wielkość sferycznych nAg w funkcji pH oraz średnią długość i szerokość pałeczek nAg w funkcji pH koloidów srebra redukowanych kwasem cytrynowym, a także średnią średnicę sferycznych nAg i współczynnik zmienności w zależności od pH roztworu dla koloidów srebra redukowanych kwasem jabłkowym, winowym oraz glikolowym. W przypadku zastosowania kwasu migdałowego nie otrzymano koloidalnych roztworów, ze względu na bardzo słabe zdolności stabilizujące, jak i redukujące kwasu migdałowego. Stwierdzono natomiast, że przy wartości pH równej 10,0 i 11,0 kwasu migdałowego powstaje klarowny, przezroczysty roztwór, a na ściankach kolby osadza się zredukowane srebro w rozmiarach makro. W **podrozdziale 5.9** zawarto analizę porównawczą oraz dyskusję otrzymanych wyników. Reakcje redukcji jonów srebra zaobserwowano przy zastosowaniu kwasu cytrynowego (6,0 – 11,0 pH), kwasu jabłkowego (7,0 – 11,0 pH), kwasu winowego (6,0 – 11,0 pH), kwasu glikolowego (7,0 – 9,0 pH) oraz kwasu migdałowego (dla 10,0 i 11,0 pH). Przedstawiono wykresy zależności intensywności absorbancji w maksimum (Rys.50),  $\lambda_{\max}$  (Rys.51) oraz FWHM (Rys.52) widm absorbancji w zakresie UV/VIS w funkcji pH roztworu, dla koloidów srebra otrzymanych w reakcji redukcji ww. kwasami. Ponadto, przedstawiono zależność czasu, po którym zaobserwowano pierwszą zmianę koloru od pH dla nAg otrzymanych w reakcji redukcji kwasem cytrynowym oraz jabłkowym (Rys.54) i zależność wielkości nAg od pH roztworu dla koloidów redukowanych kwasem cytrynowym, jabłkowym, winowym i glikolowym (Rys.55). W celu sprawdzenia stabilności otrzymanych koloidów przeanalizowano zmiany ich parametrów spektroskopowych w dniu syntezy oraz po 7 tygodniach od jej wykonania. Pod uwagę wzięto różnicę: intensywności absorbancji ( $\Delta A$ ), maksimum absorpcji ( $\Delta \lambda_{\max}$ ) oraz szerokości połówkowej ( $\Delta fwhm$ ). Przedstawiono także zestawienie współczynnika zmienności dla sferycznych nAg otrzymanych w reakcji redukcji kwasem cytrynowym, jabłkowym, winowym i glikolowym.



W **rozdziale 6** podsumowano otrzymane wyniki oraz zweryfikowano realizację tez badawczych stanowiących integralną i zasadniczą część przedłożonej rozprawy doktorskiej. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że pH jest czynnikiem determinującym wielkość, jak i kształt otrzymanych nAg, a odpowiednio dobrana wartość pH zastosowanych kwasów (cytrynowy, jabłkowy, winowy i glikolowy) pozwalają projektować nAg o oczekiwanych rozmiarach i kształtach dla konkretnych zastosowań.

Struktura i kompozycja pracy jest dobrze przemyślana. Praca jest napisana dobrze pod względem stylistycznym i poza nielicznymi wyjątkami pozbawiona jest edytorskich błędów. Zauważono natomiast nieścisłości terminologiczne, wynikające często z zastosowania „skrótów myślowego”, przykładowo: *Zmianie może ulec nie tylko ich kolor (np. nanocząstki złota są czerwone)* (strona 12); *Spektroskopia UV-Vis jest szczególnie przydatna w badaniu nanocząstek metali, gdyż wiele z nich posiada barwę, zależną od ich wielkości i kształtu* (strona 25); *Jednocześnie wiele nanocząstek metali posiada barwę, odmienną od swojego makroskopowego odpowiednika, zależną nie tylko od rodzaju metalu, ale przede wszystkim od wielkości i kształtu nanocząstek* (strona 34), „zdjęcie TEM” lub nieprecyzyjnych danych: *Platyna jest stosunkowo miękka, ale twardsza od miedzi i srebra* (strona 31). Poniżej przedstawiono także komentarz oraz pytania dotyczące przedstawienia wyników pomiarowych na wykresach oraz zestawienia wyników z błędami pomiarowymi.

#### Komentarz oraz pytania:

- Rysunki 22, 23, 24, 27, 33, 34, 36, 40, 42, 46, 48, 50, 51, 52, 54, 55 punkty nie powinny być automatycznie łączone.
- Strony 49, 50, 51, 60, 67, 74, 85 oraz 86 zestawienia wartości średniej wielkości sferycznych nAg (lub średniej długości/szerokości pałeczek) wraz z błędem pomiarowym powinno być ze standardowo przyjętym określeniem błędu pomiarowego (do 2 miejsc znaczących lub do 1 miejsca znaczącego o ile zaokrąglenie nie spowoduje zwiększenia błędu o więcej niż 10%).
- Strona 47/ *Absorbancja koloidów srebra wzrasta wraz ze wzrostem pH, a w zakresie pH od 7,0 do 11,0 wzrost ten ma charakter liniowy (Rys. 23.)*. Czy zastosowano dopasowanie funkcją liniową?
- Strona 47/ *Redukcja jonów srebra przez kwas cytrynowy przy pH 6,0 zachodzi dopiero po 45 minutach, a przy pH 7,0 już po 20 minutach. Wraz ze wzrostem pH czas ten malał (spadek ten miał charakter wykładniczy (rys. 24.))*. Czy zastosowano dopasowanie funkcją wykładniczą?
- Strona 58/ *Absorbancja koloidów srebra wzrasta wraz ze wzrostem pH, a w zakresie pH od 7,0 do 11,0 wzrost ten ma charakter liniowy (Rys. 23.)*. Czy zastosowano dopasowanie funkcją liniową?
- Strona 58/ *Zależność czasowa, po której zaobserwowano reakcję w funkcji pH, ma słabo widoczną zależność wykładniczą i została przedstawiona na rys. 34*. Czy zastosowano dopasowanie funkcją wykładniczą?
- Strona 78 / *W przypadku koloidów srebra zredukowanych kwasem cytrynowym absorbancja rośnie liniowo w zakresie pH od 7,0 do 11,0... Czy zastosowano dopasowanie funkcją liniową?*
- Strona 78, Tabela 17 /dane zawarte w tabeli przedstawione są powtórnie w formie graficznej na Rys. 50.
- Strona 79 / *W przypadku koloidów srebra zredukowanych kwasem cytrynowym absorbancja rośnie liniowo w zakresie pH od 7,0 do 11,0... Czy zastosowano dopasowanie funkcją liniową?*

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości merytorycznej pracy.



## Podsumowanie

Analizując powyżej opisaną zawartość rozprawy doktorskiej mgr. Ł. Marciniaka należy zauważyć, że zarówno pod względem technologicznym jak i charakteryzacji wybranych właściwości fizycznych koloidów srebra, zsyntetyzowanych według zmodyfikowanej metody Lee i Meisela przy zastosowaniu 5 kwasów owocowych: cytrynowego, jabłkowego, winowego, glikolowego i migdałowego, praca stanowi bardzo obszerny materiał badawczy. Preparatyka nAg z udziałem kwasu cytrynowego jest dobrze poznana, ale w literaturze nie występowały do tej pory doniesienia na temat syntez z udziałem pozostałych kwasów jako jedynych reduktorów i stabilizatorów powstających nAg. Widać duże doświadczenie Doktoranta w zakresie działań technologicznych. Także istotnym aspektem badań było kompleksowe podejście do zagadnienia z zastosowaniem wybranych technik pomiarowych (spektroskopia absorpcyjna oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM). Zastosowanie ww. zaawansowanych metod eksperymentalnych wymaga nie tylko sprawnej obsługi układów pomiarowych, ale solidnej znajomości wybranych zagadnień teoretycznych, umiejętności opracowania wyników pomiarowych z wykorzystaniem odpowiednich metod analizy numerycznej i wreszcie analizy i interpretacji wyników dotyczących złożonych zagadnień, co jest sporym wyzwaniem, z którym Doktorant znakomicie sobie poradził.

### Do najważniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej można zaliczyć:

- zsyntetyzowanie koloidów srebra według zmodyfikowanej metody Lee i Meisela przy zastosowaniu 5 kwasów owocowych: cytrynowego, jabłkowego, winowego, glikolowego i migdałowego,
- opracowanie syntezy koloidów srebra przy zastosowaniu nietoksycznych substancji chemicznych/ kwasów owocowych (alfa-hydroksykwasów), naturalnie występujące m.in. w owocach, migdałach, czy winie, zgodnie z ideą tzw. *zielonej chemii*,
- określenie optymalnych warunków syntezy koloidów srebra, w szczególności określenie optymalnych wartości pH reduktorów (kwasu cytrynowego, jabłkowego, winowego i glikolowego), prowadzących do otrzymania nAg o pożądanych wielkościach i kształcie,
- kompleksowa charakteryzacja koloidów srebra oraz nAg z zastosowaniem wybranych technik pomiarowych: spektroskopii absorpcyjnej (badania absorbancji w zakresie UV/VIS) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM (analiza rozmiarów i kształtu otrzymanych nAg w zależności od zastosowanego kwasu owocowego i wartości pH).

Ponadto, do przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej załączono spis wszystkich publikacji Doktoranta, tj. 9 prac opublikowanych w czasopiśmie z listy *Journal of Citation Report (JCR)*.

Dane bibliograficzne z dnia 18.02.2021:

Indeks Hirsza 5,

całkowita liczba cytowań 77 bez autocytowań 56/wg. bazy *Scopus*

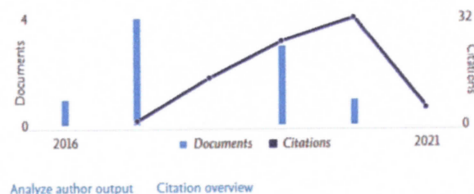
#### Metrics overview

9  
Documents by author

77  
Citations by 74 documents

5  
h-index: [View h-graph](#)

#### Document & citation trends



#### Most contributed Topics 2015–2019

Raman Spectroscopy; 4-Aminothiophenol; Plasmonics  
[3 documents](#)

Rotaxanes; Catenanes; Dibenzo-24-Crown-8  
[1 document](#)

Europium; Terbium; Rare Earth Elements  
[1 document](#)

[View all Topics](#)



Spośród 9 artykułów Doktoranta opublikowanych w dobrych lub bardzo dobrych czasopismach z listy JCR, 5 publikacji dotyczy tematyki rozprawy doktorskiej. Prace te zostały opublikowane w następujących czasopismach: *Materials* 1, *Applied Surface Science* 1, *Physical Sciences Reviews* 1, *Polymer Engineering* 1, *Journal of Applied Physics* 1. Szczególnie znacząca w kontekście rozprawy doktorskiej jest publikacja (1), w której mgr **L. Marciniak** jest pierwszym autorem.

- (1) **L. Marciniak**, M. Nowak, A. Trojanowska, B. Tylkowski, R. Jastrzab, *The Effect of pH on the Size of Silver Nanoparticles Obtained in the Reduction Reaction with Citric and Malic Acids*, *Materials* 2020, 13, 5444 (**liczba cytowań 0**),
- (2) M. Nowak, A. Trojanowska, **L. Marciniak**, B. Binczyk, T. Runka, B. Tylkowski, R. Jastrzab, *Preparation and characterization of long-term stable SERS active materials as potential supports for medical diagnostic*, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 472, 93-98 (**liczba cytowań 2**),
- (3) B. Tylkowski, A. Trojanowska, M. Nowak, **L. Marciniak**, R. Jastrzab, *Applications of silver nanoparticles stabilized and/or immobilized by polymer matrixes*, *Phys. Sci. Rev.*, 2019, 2(7), 1-16 (**liczba cytowań 8**),
- (4) B. Tylkowski, A. Trojanowska, M. Nowak, **L. Marciniak**, R. Jastrzab, *Applications of silver nanoparticles stabilized and/or immobilized by polymer matrixes*, *Polymer Engineering*, 2017, 277-292 (**liczba cytowań 0**),
- (5) M. Nowak, M. Binczyk, M. Skrobanska, **L. Marciniak**, T. Runka, R. Jastrzab, *Preparation of silver material used for detection of biocomplexes by surface-enhanced Raman scattering*, *J. Appl. Phys.* 2016, 120(5), 051709 (**liczba cytowań 2**).

Należy podkreślić, że tak liczny dorobek publikacyjny przekracza wymagania stawiane rozprawom doktorskim oraz warunki uzyskania stopnia doktora.

Reasumując pragnę podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zawiera bardzo obszerny materiał badawczy będący wynikiem pracochłonnych działań technologicznych i pomiarowych. W podsumowaniu pracy Doktorant przedstawia wnioski, które dowodzą, że założone cele pracy zostały osiągnięte. Pracę oceniam bardzo pozytywnie a podjętą tematyką uważam za bardzo istotną.

W związku z powyższym, z przekonaniem mogę stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr. Łukasza Marciniaka w pełni spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882, wraz z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr. Łukasza Marciniaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dobrostawa Kasprowicz