



dr hab. Jolanta Kumirska  
profesor Uniwersytetu Gdańskiego

Gdańsk, 04.02.2021 r.

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

mgr Łukasza Mateusza Marciniaka zatytułowanej:

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

Podstawa opracowania recenzji: pismo prof. dr. hab. Macieja Kubickiego

Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny

z dnia 18 grudnia 2020 roku

Nanotechnologia jest interdyscyplinarną dziedziną nauki z pogranicza fizyki, chemii, inżynierii materiałowej i nauk technicznych, która znajduje swoje praktyczne zastosowanie w wielu dziedzinach życia. Dzięki niej wytwarza się produkty o zupełnie innych, często nowych właściwościach użytkowych w porównaniu z mikro- i makrometrycznymi materiałami. Właściwości nanomateriałów, takie jak twardość, wytrzymałość, biokompatybilność, hydrofilowość czy zdolności adsorpcyjne i absorpcyjne odróżniają je od materiałów makrometrycznych. Wyjątkowe właściwości nanostruktur powodują, iż badania nad nimi wzbudzają coraz większe zainteresowanie chemików i fizyków. Trzeba jednak pamiętać, że nanomateriały mogą być równie skuteczne, jak i niebezpieczne. Umiejętność wytwarzania nanomateriałów o ściśle zdefiniowanej strukturze, umiejętność ich analizowania, a następnie wykorzystania wiedzy o nanostrukturach do zaproponowania praktycznego i jednocześnie bezpiecznego ich zastosowania to aktualne wyzwania stawiane naukowcom na całym świecie. Autor recenzowanej pracy doktorskiej wpisuje się w wyżej przedstawiony nurt badań naukowych. Mgr Łukasz Marciniak zajmuje się tematyką nie tylko istotną naukowo, ale pozwalającą na praktyczne wykorzystanie rezultatów badań do modyfikacji/udoskonalania obecnie istniejących technologii wytwarzania nanocząstek srebra, co jest warte podkreślenia.

Praca doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Koordynacyjnej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza pod kierunkiem prężnie rozwijającego się naukowca, Pani dr. hab. Renaty Jastrząb, prof. UAM.

Rozprawa doktorska mgr Łukasza Marciniaka liczy 99 stron, zilustrowana jest 55 rysunkami i 19 tabelami. Napisana jest w układzie z podziałem na następujące rozdziały:



- streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim i angielskim (4 strony)
- wykaz stosowanych skrótów (1 strona)
- wstęp i część teoretyczna (30 stron);
- cel pracy (1 strona);
- uzyskane wyniki i ich analiza (45 stron);
- podsumowanie (2 strony).

Dysertacja kończy się bibliografią (128 pozycji) oraz wykazem publikacji Kandydata (9 publikacji naukowych), w tym jednej dotyczącej bezpośrednio tematyki recenzowanej pracy, co potwierdza, że wybrane zagadnienia rozprawy zostały już opublikowane.

Celem pracy była analiza wpływu pH na wielkość nanocząstek srebra otrzymywanych w reakcji redukcji chemicznej jonów srebra według zmodyfikowanej metody Lee i Meisela, syntezowanych w szerokim zakresie pH od 2,0 do 11,0; bez dodatku substancji pomocniczych i stabilizujących oraz przy zastosowaniu jako reduktorów kwasów owocowych: kwasu cytrynowego, kwasu jabłkowego, kwasu winowego, kwasu glikolowego oraz kwasu migdałowego. Doktorant zdecydował się zachować te same warunki reakcji: stężenie kwasu owocowego i jonów srebra, temperaturę i czas ogrzewania, aby określić zależność pomiędzy rodzajem kwasu użytego do reakcji, wartościami pH, w których przeprowadził reakcję a rozmiarem i kształtem powstających nanocząstek srebra.

Część doświadczalna pracy została poprzedzona przeglądem literatury, w którym Pan mgr Łukasz Marciniak w bardzo przystępny i interesujący sposób przedstawił najważniejsze zagadnienia z zakresu nanotechnologii: zaprezentował podział nanostruktur i ich właściwości, metody syntezy nanomateriałów, metody charakteryzowania nanomateriałów, techniki stosowane do określania ich właściwości oraz zagrożenia i bezpieczeństwo ich wytwarzania. Następnie omówił najistotniejsze właściwości fizykochemiczne wybranych metali szlachetnych (miedź, srebro, złoto platyna) w skali nano oraz ich zastosowanie. Ostatni rozdział poświęcił tematyce kwasów owocowych, omówił ich właściwości i zastosowanie oraz metody syntezy nanocząstek srebra z udziałem kwasów owocowych. Nieliczne uwagi dotyczące tego rozdziału, jak i kolejnych w dysertacji, przedstawię nieco później.

Część doświadczalna połączona z dyskusją wyników (45 stron) rozpoczyna się od wykazu stosowanej aparatury, programów wykorzystanych do odróbki danych oraz wykazu odczynników oraz materiałów używanych w trakcie badań. W rozdziale 5.3. *Preparatyka koloidów srebra*, Doktorant podał sposób modyfikacji metody Lee i Meisela, którą zastosował.

Przyjęte przez Doktoranta warunki preparatyki koloidów srebra były następujące:



- w pierwszym etapie wodne roztwory kwasów owocowych doprowadzał do pH od 2,0 do 11,0 poprzez dodawanie odpowiedniej ilości 0,2 M NaOH lub 0,1 M HNO<sub>3</sub>;
- w drugim etapie określoną objętość roztworu danego kwasu owocowego o wybranym pH umieszczał w kolbie okrągłodennej, doprowadzał do wrzenia, dodawał stałą objętość 0,05 M AgNO<sub>3</sub> i ogrzewał przez 60 minut pod chłodnicą zwrotną. Następnie roztwór, cały czas mieszając, powoli schładzał do temperatury pokojowej.

Stężenie azotanu(V) srebra i kwasu owocowego w próbce wyniosło odpowiednio  $5 \cdot 10^{-4}$  M i  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M, natomiast stosunek soli metalu do reduktora 1:5. Jak wspomniałam, do mieszaniny reakcyjnej nie wprowadzałam żadnych dodatkowych stabilizatorów ani reduktorów. Podane powyżej warunki preparatyki koloidów srebra zastosowałam do wszystkich syntez: różniły się one jedynie rodzajem stosowanego kwasu owocowego oraz wartością pH, natomiast temperatura i czas reakcji były takie same.

Sposób charakteryzowania otrzymanych koloidów srebra był również ujednolicony. Doktorant rejestrował widma UV-Vis i wyznaczał takie parametry spektroskopowe jak maksimum absorpcji  $\lambda_{\max}$  (nm), wartość absorbancji (j.u.), szerokość połówkową (nm) w dniu syntezy. Następnie badał stabilność koloidów za pomocą cotygodniowych pomiarów na spektrometrze UV-Vis przez okres 7 tygodni. W celu określenia wielkości i kształtu uzyskanych nanocząstek srebra wykonywał pomiary za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Dla nanocząstek kulistych wyznaczał średnią średnicę nanocząstek (nm), odchylenie standardowe (nm), współczynnik zmienności (%), rozkład wielkości sterycznych otrzymanych nanocząstek; dla nanocząstek o kształcie pałeczek średnią długość oraz średnią szerokość pałeczek, odchylenie standardowe i współczynnik zmienności tych parametrów, jak również rozkład długości i szerokości tych nanocząstek.

Prezentację wyników rozpoczął od przedstawienia rezultatów badań koloidów srebra uzyskanych w wyniku redukcji jonów srebra przy użyciu kwasu cytrynowego, a zakończył ten rozdział opisując wyniki uzyskane przy zastosowaniu kwasu migdałowego.

Doktorant ustalił zakres wartości pH, przy których najbardziej efektywnie zachodziła reakcja redukcji jonów srebra przy użyciu pięciu kwasów owocowych, a następnie na podstawie widm UV-Vis zarejestrowanych dla otrzymanych koloidów srebra wykazał, że zdecydowanie mniejsza ilość nanocząstek srebra powstaje na drodze redukcji jonów srebra przy użyciu kwasu winowego i kwasu migdałowego niż przy zastosowaniu kwasu cytrynowego oraz kwasu jabłkowego. Wartość pH reakcji redukcji jonów srebra wpływała na efektywność syntezy koloidów srebra, a efekt ten był najbardziej widoczny przy zastosowaniu kwasu cytrynowego oraz kwasu jabłkowego. Określił kierunek zmian maksimum absorpcji  $\lambda_{\max}$  oraz



szerokość połówkową widm UV-Vis zarejestrowanych dla koloidów otrzymanych przy zastosowaniu badanych kwasów w określonych wartościach pH. Ponadto, widma UV-Vis koloidów rejestrowane w odstępach cotygodniowych przez okres siedmiu tygodni pozwoliły Panu mgr. Łukaszowi Marciniakowi sprawdzić stabilność nanocząstek srebra. Doktorant dokonał tego poprzez określenie różnic absorbancji ( $\Delta A$ ), maksimum absorpcji ( $\Delta \lambda_{\max}$ ) oraz szerokości połówkowej ( $\Delta f_{\text{whm}}$ ) pomiędzy wartościami odnotowanymi w dniu syntezy oraz po 7 tygodniach.

Pan mgr Łukasz Marciniak stwierdził, iż koloidy srebra uzyskane w wyniku redukcji kwasem cytrynowym przy pH od 7,0 do 11,0 są stabilne, natomiast zmiany te były znaczące przy pH 6,0. Uznał, że przy tej wartości pH w układzie wciąż znajdowały się niezredukowane jony srebra, stąd reakcja ich redukcji trwała nadal i generowała zmiany w parametrach spektroskopowych.

Koloidy srebra uzyskane w wyniku zastosowania kwasu jabłkowego również były trwałe, a najbardziej stabilnym okazał się koloid uzyskany przy pH 9,0. Odmienne wyniki uzyskał dla koloidów srebra otrzymanych w wyniku redukcji kwasem winowym, które były niestabilne, podobnie jak koloidy srebra uzyskane na skutek zastosowania kwasu glikolowego.

Doktorant wyznaczał także czas od dodania  $\text{AgNO}_3$  do pojawienia się pierwszej zmiany barwy roztworu. Stwierdził, że przy zastosowaniu kwasu cytrynowego reakcja redukcji zachodzi szybciej niż przy użyciu kwasu jabłkowego, co świadczy o silniejszych właściwościach redukujących kwasu cytrynowego. Podczas testowania kwasu winowego i glikolowego nie określił czasu, po jakim nastąpiła zmiana koloru roztworu, ze względu na niską absorbancję i trudności w zaobserwowaniu zmiany barwy roztworu.

Nanocząstki srebra otrzymane w wyniku zastosowania kwasu cytrynowego przy pH 7,0 do pH 11,00 miały kształt pałeczek, co było zgodne z doniesieniami literaturowymi. Wraz ze wzrostem pH roztworu udział nanocząstek o kształcie pałeczek zwiększał się, przy czym średnia długość pałeczek malała wraz ze wzrostem wartości pH; podobnie jak ich średnia szerokość, ale spadek ten był mniejszy. Przy pH 6,0 Doktorant nie obserwował nanocząstek srebra o kształcie pałeczek ze względu na zbyt szybki przebieg reakcji.

Rozmiar nanocząstek srebra otrzymanych w reakcji redukcji kwasem jabłkowym wzrastał przy pH od 7,0 do 9,0, po czym gwałtownie malał przy pH 10,0 i 11,0.

Rozmiar koloidów srebra uzyskanych przy użyciu kwasu winowego zmieniał się znacząco w zależności od zastosowanego pH, ale bez wyraźnej tendencji w tym zakresie.

Nanocząstki o najmniejszym średnim rozmiarze (poniżej 11 nm) zostały otrzymane w reakcji redukcji z wykorzystaniem kwasu glikolowego; ich rozmiar wzrastał wraz ze wzrostem wartości pH.



Analiza wartości współczynnika zmienności dla nanocząstek srebra wykazała, że największą monodispersyjnością charakteryzowały się nanocząstki srebra uzyskane w wyniku redukcji kwasem cytrynowym oraz kwasem glikolowymi, a poziom tej monodispersyjności podnosił się wraz ze wzrostem pH. W przypadku użycia kwasu winowego najbardziej jednorodne były koloidy srebra otrzymane przy pH 6,0 i 11,0; najbardziej zmienne przy pH 9,0. Dla nanocząstek srebra otrzymanych w reakcji redukcji kwasem jabłkowym największą monodispersyjność zaobserwował przy pH 9,0.

Całość badań przeprowadzonych przez Pana mgra Łukasza Marciniaka wykazała, że najbardziej efektywnym sposobem otrzymywania stabilnych nanocząstek srebra na drodze redukcji jonów srebra jest zastosowanie do tej reakcji kwasu cytrynowego (oprócz pH 6,0) oraz kwasu jabłkowego. Najbardziej stabilne, a jednocześnie jednorodne koloidy uzyskał przy wykorzystaniu kwasu cytrynowego przy pH 11,0 oraz kwasu jabłkowego przy pH 9,0. Zbadanie wpływu pH na wielkość nanocząstek srebra otrzymanych w reakcji redukcji chemicznej dostarczyło cennych, praktycznych informacji w jakim kierunku powinna zmierzać modyfikacja istniejącej procedury syntezy nanocząstek przy użyciu kwasów owocowych, aby z dużą efektywnością wytworzyć stabilne, jednorodne i cechujące się pożądanymi parametrami fizykochemicznymi nanocząstki srebra.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej Pana mgr. Łukasza Marciniaka zaliczam:

1. Sprawdzenie efektywności syntezy nanocząstek srebra na drodze redukcji jonów srebra przy użyciu kwasu jabłkowego, kwasu winowego, kwasu glikolowego oraz kwasu migdałowego jako jedynych reduktorów i stabilizatorów powstających nanocząstek.
2. Ustalenie wartości pH, przy których synteza nanocząstek srebra była najbardziej efektywna przy zastosowaniu każdego testowanego kwasu owocowego.
3. Określenie rozmiarów nanocząstek srebra wytwarzanych na skutek działania poszczególnych kwasów przy różnych wartościach pH.
4. Wytypowanie wartości pH, przy których stabilność nanocząstek srebra była największa.
5. Zbadanie jednorodności nanocząstek generowanych na skutek działania poszczególnych kwasów przy różnych wartościach pH.

Uwagi/pytania/wątpliwości, które nasunęły mi się podczas czytania niniejszej rozprawy doktorskiej są następujące:



- Skróty zawarte w wykazie *Lista stosowanych skrótów* nie są podane w porządku alfabetycznym, co mogłoby utrudnić znalezienie poszukiwanego skrótu/akronimu gdyby istniała konieczność wydłużenia listy. Dlaczego Autor zdecydował się na taką formułę?
- Tekst jest napisany ładnym, merytorycznie poprawnym językiem, choć czasami zdarzają się niepoprawne sformułowania, błędy stylistyczne czy błędy edytorskie. Jako przykład podam zdanie na stronie 17 „*Kluczowym zagadnieniem w przypadku nanomateriałów jest ich **charakteryzacja**, wynikająca z faktu, że posiadają one odmiennie właściwości od swoich makroskopowych odpowiedników.*” lepiej pasowałoby słowo „*charakterystyka*”; na stronie 30 „*...które pozwolą poszerzyć wiedzę na temat wpływu nanocząstek na zdrowie człowieka i środowiska [61]*”; strona 55 „*Rys. 30. Rozkład szerokości nanocząstek...*”.
- Wątpliwość budzi powszechnie stosowany termin/określenie „*Koloidy srebra redukowane kwasem .....*”. Kwas owocowy redukuje jony srebra obecne w roztworze azotanu(V) srebra, a nie koloidy srebra.
- Strona 87. Autor podaje że „*Zaobserwowano, że wartość pH reakcji znacznie wpływa na **każdy z tych parametrów dla każdego z zastosowanych kwasów***” Czy na pewno na każdy z tych parametrów i dla każdego z zastosowanych kwasów? Dla kwasu migdałowego także?
- Rozdział 5.9. *Dyskusja wyników*. Doktorant rzetelnie przedyskutował wyniki badań własnych, ale w bardzo ograniczony sposób odniósł się do doniesień literaturowych. Jednocześnie podał, że preparatyka nanocząstek srebra z udziałem kwasu cytrynowego jest dobrze poznana, a w części teoretycznej opisał właściwości fizykochemiczne innych metali w skali nano. W dysertacji brakuje omówienia wyników łączących badania własne z doniesieniami literaturowymi.

Oceniając pracę doktorską należy jednak podkreślić, iż badania zostały poprawnie zaplanowane i przygotowane, a warsztat analityczny nie budzi zastrzeżeń. Przedstawione uwagi nie umniejszają wartości naukowej rozprawy doktorskiej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr Łukasza Marciniaka w pełni odpowiada wymogom i warunkom określonym w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. *o stopniach naukowym i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm.). Praca zawiera elementy nowości naukowej, a także posiada potencjalną wartość aplikacyjną wynikającą z przedstawionych w rozprawie doktorskiej rozwiązań praktycznych. Napisana przez Pana mgr. Łukasza Marciniaka rozprawa świadczy, że posiada wiedzę i umiejętności wymagane dla doktora nauk chemicznych. Wobec powyższego wnioskuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

tel. +48 58 523 52 12; 725 999 955 email: jolanta.kumirska@ug.edu.pl



### **Wyróżnienie rozprawy doktorskiej**

Mając na uwadze praktyczny aspekt ocenianej pracy doktorskiej, znaczący dorobek publikacyjny Doktoranta (9 publikacji ujętych w bazie Scopus; indeks Hirscha 5, cytowalność bez autocytowań 73) oraz fakt, że część wyników została już opublikowana w renomowanym czasopiśmie z listy JCR - co stanowi niewątpliwe niezależne potwierdzenie ważności wybranej tematyki badawczej - wnoszę o jej wyróżnienie w sposób przewidziany regulaminem Uczelni.

Jolanta Kumirska