

Prof. dr hab. Grzegorz Sulka
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Zespół Elektrochemii
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
Tel: 12 686 25 15
e-mail: sulka@chemia.uj.edu.pl



**Uniwersytet Jagielloński
w Krakowie**

RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgr. Roberta Ambroziaka

Praca doktorska Pana mgr. Roberta Ambroziaka zatytułowana *„Nanocząstki metali plazmonicznych na podłożach tlenkowych – synteza i charakterystyka nowych kompozytowych nanomateriałów do pomiarów powierzchniowo wzmocnionych widm ramanowskich”* powstała w Pracowni Spektroskopii i Oddziaływań Międzycząsteczkowych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod opieką prof. dr. hab. Andrzeja Kudelskiego oraz dr. hab. Marcina Pisarka, prof. Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

Zakres tematyczny pracy

Powierzchniowo wzmocnione rozpraszanie ramanowskie (SERS) to niezwykle czuła i praktyczna metoda analityczna, która jest w stanie wzmocnić sygnał Ramana cząsteczek zaabsorbowanych na powierzchni substratów o wiele rzędów wielkości. Możliwość czułej identyfikacji cząsteczek chemicznych i biologicznych sprzyja jej szerokiemu zastosowaniu w wielu dziedzinach nauki, takich jak biologia, farmacja, chemia oraz tam, gdzie konieczne jest wykrywanie śladowych zanieczyszczeń i toksyn. Kluczowym elementem, sprawiającym wciąż wiele trudności, w aspekcie uzyskania jednorodnej powierzchni i możliwości ponownego jego użycia, jest odpowiednie przygotowanie podłoża do badań SERS. Opracowanie stabilnego i niedrogiego podłoża SERS, charakteryzującego się dużym i powtarzalnym wzmocnieniem Ramana, jest wciąż sporym wyzwaniem, co utrudnia rozwój techniki SERS jako narzędzia analitycznego. Obserwowane wzmocnienie ramanowskie, pochodzące od wkładu elektromagnetycznego (przy czym nie wyklucza się wkładu chemicznego), jest bezpośrednio związane z istnieniem tzw. „hot spots”, w których pole elektromagnetyczne jest lokalnie skoncentrowane. W związku z tym wysiłki badawcze skupiają się obecnie na wytworzeniu podłoża SERS o dużej gęstości powierzchniowej „hot spots”. Wiadomo jednak, że silne wzmocnienie ramanowskie pojawia się tylko w precyzyjnych układach, takich jak: materiały nanostrukturalne i nanometryczne rozmieszczone równomiernie na powierzchni (np.

w formie regularnie uporządkowanych i pozostające w niewielkiej odległości od siebie nanocząstek, nanopiramid etc.). Stosowanie tradycyjnych podłoży SERS (Ag, Au, Cu) jest często ograniczone z uwagi na niestabilność spowodowaną ich aktywnością chemiczną lub wysokimi kosztami przygotowania. Dlatego też konieczne jest pozyskanie alternatywnego, łatwego i taniego nanostrukturalnego materiału podłoża do powierzchniowo wzmocnionego rozpraszania ramanowskiego. W ostatnich latach jako obiecujące podłoża SERS są postrzegane także rozmaite nanomateriały hybrydowe i kompozytowe.

Głównym celem badawczym recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie nowych podłoży SERS na bazie materiałów hybrydowych składających się z półprzewodnika i metalu (oba w formie nanomateriałów) oraz zbadanie ich przydatności w pomiarach SERS. Zasadniczo przygotowano kilka rodzajów hybrydowych podłoży SERS, w tym: (i) płytki szklane z równomiernie rozłożonymi nanocząstkami Fe_2O_3 w mieszaninie z sześciociennymi lub dziesięciociennymi nanocząstkami Ag, (ii) anodowy TiO_2 w formie układu nanorurek z naniesionymi sześciociennymi nanocząstkami Ag, (iii) nanorurki TiO_2 uzyskane przez anodowe utlenianie drukowanego substratu Ti z napyłoną warstwą Ag oraz (iv) anodowy ZrO_2 w formie układu nanorurek z napyłoną warstwą Au. Istotnym celem pracy była także weryfikacja przydatności przygotowanych podłoży w pomiarach SERS.

W świetle rozwijających się współcześnie badań nad przygotowaniem nowoczesnych podłoży do badań SERS, podjęcie tematyki rozprawy doktorskiej jest jak najbardziej uzasadnione, a przygotowana przez Pana mgr. Roberta Ambroziaka praca jest interesującą propozycją sytuującą się w najnowszych nurtach badawczych chemii analitycznej i inżynierii materiałowej.

Analiza formalna i merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska Pana mgr. Roberta Ambroziaka ma układ klasyczny, zaczyna się od obszernego przeglądu literaturowego, po której następuje część doświadczalna, a kończy się podsumowaniem oraz spisem publikacji powstałych w ramach realizacji pracy doktorskiej i spisem cytowanej literatury.

W części literaturowej Doktorant przybliży szczegółowo metody syntezy stosowane do uzyskiwania homogenicznych, zarówno w kształcie jak i rozmiarze, nanocząstek lub nanoprętów z metali szlachetnych (Ag i Au) oraz charakteryzuje wpływ dodatków do roztworów, w których przebiega synteza, pozwalających kontrolować kształt otrzymywanych nanocząstek. Przedstawiony tutaj przegląd literaturowy jest niezwykle ciekawy z uwagi na konsekwencje jakie niesie za sobą wpływ kształtu nanocząstki na obserwowane wzmocnienie ramanowskie. W kolejnym rozdziale przedstawił mechanizm oddziaływania nanocząstek plazmonicznych z promieniowaniem elektromagnetycznym, a w szczególności opisał zjawisko zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (LSPR) podając przykłady różnic w rozkładzie pola elektromagnetycznego wzbudzonego wokół nanocząstek mających odmienne kształty. Dalsze wprowadzenie literaturowe przedstawione przez Doktoranta obejmuje omówienie zjawiska rozpraszania światła na cząstkach, w tym w szczególności zjawiska Ramana i technik stosowanych do wzmocnienia intensywności widm ramanowskich. W tym kontekście szeroko scharakteryzował technikę SERS oraz przedstawił elektromagnetyczny i chemiczny mechanizm wzmocnienia widm

ramanowskich. Tutaj zabrakło mi jednak opisu zjawiska rezonansu rozpraszania Mie, które postuluje się w literaturze jako istotny wkład do mechanizmu elektromagnetycznego wzmocnienia ramanowskiego obserwowanego na nanocząstkach niemetalicznych (np. półprzewodnikowych). Uważam że jest to tym bardziej istotne, że Doktorant otrzymywał podłoża hybrydowe, w których skład wchodziły nanomateriały półprzewodnikowe (Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2). Następny rozdział części literaturowej poświęcił omówieniu sposobów przygotowania substratów do pomiarów SERS, w tym tych opartych zarówno na nanostrukturach plazmonicznych jak i materiałach hybrydowych. W tym aspekcie przedstawił także ciekawe przykłady podłoży hybrydowych opartych na nanostrukturach niemetalicznych (np.: ZnO , TiO_2 , Al_2O_3) i nanomateriałach plazmonicznych. Kolejny rozdział wprowadzenia literaturowego obejmuje dyskusję nad możliwością uzyskania jednorodnych substratów do badań SERS przez zablokowanie często niepożądanego efektu tzw. „coffee ring”. Część literaturową pracy kończy rozdział poświęcony dość szczegółowemu omówieniu stosowanych technik charakterystyki materiałów (SEM, TEM, UV-Vis, XPS itd.). W tym rozdziale Doktorant przedstawił dość podstawowe informacje dotyczące stosowanych technik i budowy aparatury badawczej (np. mikroskopu SEM, TEM oraz spektrofotometru UV-Vis). Moim zdaniem ten rozdział równie dobrze mógłby znaleźć się w aneksie pracy doktorskiej lub zostać pominiętym, co nie wpłynęło by zasadniczo na zawartość merytoryczną rozprawy.

Uważam, że część literaturowa pracy doktorskiej Pana Roberta Ambroziaka mogłaby być krótsza w odniesieniu do całości pracy. Niemniej jednak informacje literaturowe, istotne z punktu widzenia realizowanego planu badawczego, Doktorant przedstawił harmonijnie i wnikliwie przeanalizował stan wiedzy w temacie pracy, co pozwoliło mu zaprojektować i przygotować nowe hybrydowe nanomateriały jako podłoża do pomiarów SERS. Zwieńczeniem części literaturowej jest opis celu pracy doktorskiej, który uważam za zbyt krótki i mało szczegółowy, biorąc pod uwagę rozbudowaną część literaturową pracy doktorskiej.

W części pracy obejmującej opis metodyki pomiarowej Doktorant wymienił stosowane materiały i aparaturę badawczą oraz opisał sposoby syntezy nanomateriałów i przygotowania podłoży wykorzystywanych w pomiarach SERS. Część doświadczalna pracy poświęcona omówieniu wyników uzyskanych w trakcie badań składa się z kilku części, a jej struktura odzwierciedla poszczególne etapy prac poświęcone badaniom różnych typów podłoży przygotowanych do pomiarów SERS.

Pierwsza część badań koncentruje się na charakterystyce morfologii i właściwości optycznych sześciociennych i dziesięciociennych nanocząstek Ag oraz ich połączeń z magnetycznymi nanocząstkami Fe_2O_3 . Wytworzone materiały hybrydowe, z obu typów nanocząstek plazmonicznych i nanocząstek magnetycznych, posłużyły do przygotowania jednorodnych podłoży SERS bez tzw. efektu „coffee ring” dzięki zastosowaniu pola magnetycznego przykładanego pod substratem podczas odparowywania rozpuszczalnika z kropli naniesionego roztworu z nanocząstkami. Ten aspekt badań wydaje się być niezwykle ciekawy i przydatny w kontekście opracowania prostej metody otrzymywania homogenicznych i stabilnych podłoży do pomiarów SERS. Użyteczność wytworzonych podłoży testowano badając widma SERS rodaminy 6G oraz zieleni malachitowej. Wprawdzie potwierdzono dobrą stabilność podłoży w kolejnych następujących po sobie pomiarach oraz ich niezależność od miejsca testu na próbce, ale

współczynniki wzmocnienia widm SERS były umiarkowane z uwagi na zbyt duże odległości pomiędzy nanocząstkami plazmonicznymi, które otoczone były głównie nanocząstkami Fe_2O_3 .

W kolejnej części prac badawczych (rozdział 4.2) Doktorant skupił się na przygotowaniu podłoży na bazie nanorurek TiO_2 o średnicy wewnętrznej ok. 110 nm otrzymanych na drodze anodyzacji, na które naniesiono sześciocienne nanocząstki Ag. Otrzymane wyniki potwierdziły, zresztą zgodnie z oczekiwaniami, że nanocząstki Ag są równomiernie rozmieszczone na powierzchni, a uzyskane współczynniki wzmocnienia sygnału Ramana dla pirydyny były prawie o rząd wielkości większe niż dla standardowego chropowatego podłoża Ag uzyskanego w procesie elektrochemicznym i dużo większe niż dla powierzchni tytanu (nieanodyzowanego) z naniesionymi sześciociennymi nanocząstkami Ag. Co więcej, powtarzalność pomiarów dla podłoża z nanorurkami okazała się lepsza aniżeli dla materiału referencyjnego (chropowata powierzchnia Ag), a wielokrotne użycie podłoża Ag NPs@ TiO_2 NT po przemyciu wodą nie powodowało znaczącego obniżenia intensywności rejestrowanych widm SERS. Na tych podłożach przeprowadzono także badania tworzenia się tzw. „coffee ring” i porównano je z substratami na bazie Ti z naniesionymi sześciociennymi nanocząstkami Ag. Zaobserwowano znacznie mniejszy efekt „coffee ring”, a wzmocnienie widm SERS było większe na nanostrukturyzowanej powierzchni TiO_2 aniżeli na gładkiej powierzchni Ti. Wykazano także, że wygrzewanie substratów Ag NPs@ TiO_2 NT zmienia morfologię powierzchni hybrydowych podłoży (stapianie się nanocząstek Ag i ich agregacja) co znacząco wpływa na obserwowane wzmocnienie widm SERS pirydyny. W konsekwencji uzyskano mniejsze współczynniki wzmocnienia na substratach wygrzewanych w wyższych temperaturach.

Dalsza część prac badawczych realizowanych przez Doktoranta dotyczyła przygotowania podłoży SERS na bazie cienkiej warstwy Ag napyłonej na anodowych nanorurkach TiO_2 uzyskanych przez elektrochemiczne utlenianie drukowanego substratu Ti. Zastosowanie drukowanego substratu pozwoliło nie tylko dodatkowo rozwinąć powierzchnię tytanu poddawanego anodyzacji, ale także po anodyzacji i napyleniu warstwy Ag w miejscach gdzie istniały pierwotne kuliste ziarna niestopionego tytanu, obserwowano znaczne wzmocnienie sygnału SERS. Wyznaczone współczynniki wzmocnienia widm SERS pirydyny były co najmniej kilka razy większe od tych otrzymanych na chropowatej powierzchni Ag (materiał referencyjny) i nieanodyzowanego substratu Ti z napyłoną warstwą Ag.

Zagadnieniem omawianym w ostatnim rozdziale części doświadczalnej pracy, było przygotowanie podłoży SERS z pokrytych cienką warstwą Au nanorurek ZrO_2 uzyskanych na drodze elektrochemicznego utleniania substratu Zr. W ramach tych badań przeprowadzono optymalizację grubości warstwy napyłonego złota na nanorurki o średnicy ok. 58 nm w celu uzyskania największego wzmocnienia widm SERS kwasu 4-merkaptobenzoesowego (PMBA). Badano również odporność podłoży na korozję chemiczną w roztworach 1 M kwasu chlorowodorowego oraz 1 M wodorotlenku sodu przez 3 doby i zaobserwowano spadek intensywności charakterystycznego pasma dla PMBA odpowiednio o 8% i 19%. W tej części prac badawczych podjęto również próbę określenia stabilności podłoży SERS przy ich wielokrotnym użyciu. Jako cząsteczki próbniki zastosowano zieleń malachitową oraz błękit nilu, a podłoża po zarejestrowaniu widm SERS odmywano wodą i naświetlano światłem UV. Nie zaobserwowano dezaktywacji podłoża po kolejnych 20 cyklach pomiarów SERS.

Cześć doświadczalną pracy zamyka rozdział podsumowujący przeprowadzone prace badawcze.

Uwagi dyskusyjne

Jeśli chodzi o stronę edytorską, to stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr. Roberta Ambroziaka napisana jest dobrze, choć oczywiście jak w każdym obszernym opracowaniu, także i tu pojawią się drobne usterki językowe i błędy typograficzne. Oczywiście nie zamierzam ich wymieniać szczegółowo, bo nie umniejszają one wartości merytorycznej tej pracy, ale wspomnę jedynie o braku jednorodności w systemie zapisu rozwinięcia stosowanych skrótów (str. 5, zapisywane wersalikami lub od małej litery), braku indeksów dolnych we wzorach związków chemicznych (np. str. 70, 109), braku nazwy czasopisma w cytowanej pozycji literaturowej (str. 122, pozycja 143) czy chociażby błędnym określeniu typu „toner do drukarki atramentowej” (str. 31, raczej powinno być „kartridż”). Niemniej jednak w kwestii dotyczącej uwag merytorycznych i edytorskich chciałbym poruszyć kilka spraw:

1. W spisie treści znalazłem niefortunne sformułowanie dotyczące punktu 3.3.5, który zatytułowany jest „Synteza nanorurek z ZrO_2 ”. To sformułowanie sugeruje, że tlenek cyrkonu(IV) jest stosowany jako substrat do syntezy jakichś nanorurek, a nie otrzymywanie nanorurek ZrO_2 . To samo tyczy się punktu 3.3.7.
2. Opisując anodyzację tytanu (czyli elektrolizę, w której metal anody jest utleniany z wytworzeniem warstwy tlenku,) Doktorant może wprowadzać w błąd czytelnika stosując nazwę „elektroda odniesienia” (str. 34) w kontekście katody. W układzie dwuelektrodowym stosujemy nazwy anoda i katoda, a w układzie trójelektrodowym pojawia się elektroda odniesienia (referencyjna) względem, której odnosi się (mierzy się) potencjał elektrody wskaźnikowej (pracującej).
3. Na str. 58 Autor omawia syntezę anodowych nanorurek ZrO_2 i ich wygrzewanie. Cytuję *„finalne próbki wygrzewano w 400°C, co umożliwiło przejście z fazy amorficznej krystalicznej do jednoskośnej fazy krystalicznej”*. Z tym zdaniem wiążą się moje dwie wątpliwości:
 - a) Czy sprawdzano naturę anodowego ZrO_2 po anodyzacji a przed wygrzewaniem chociażby rejestrując dyfraktogramy XRD? W literaturze dosyć często znajduje się potwierdzenia, że w przypadku anodowego ZrO_2 , w przeciwieństwie do pozostałych tlenków anodowych, po anodyzacji bezpośrednio uzyskuje się postać krystaliczną a nie amorficzną tlenku.
 - b) Co Autor ma na myśli zapisując *„faza amorficzna krystaliczna”*?
4. W trakcie omawiania wygrzewania anodowych nanorurek TiO_2 w temperaturze 450°C w atmosferze powietrza (str. 58) Doktorant stwierdza, że wygrzewano je *„celem przekształcenia struktury amorficznej w krystaliczną – anataz”*. Z uwagi na to, że w literaturze podaje się rozmaite temperatury i warunki przejścia anatazu w rutyl, a co więcej, po wygrzewaniu w temperaturze 450°C często obserwuje się kilkuprocentowy udział rutylu (np. J. Phys. Chem. C 119 (2015) 24182), nasuwa się pytanie: czy dla próbek

wygrzewanych zarejestrowano dyfraktogramy XRD lub wyznaczono zawartość rutylu stosując np. spektroskopię Ramana?

5. Na rys. 36 (str. 66) zaprezentowane są widma SERS rodaniny 6G oraz zieleni malachitowej zarejestrowane odpowiednio na podłożach hybrydowych składających się z nanocząstek Fe_2O_3 i sześćściennych nanocząstek Ag oraz nanocząstek Fe_2O_3 i dziesięciościennych nanocząstek Ag. W dyskusji wyników prezentowanych na tym rysunku Doktorant wskazuje na „*znaczne wzmocnienie intensywności widm Ramana*”. Niestety stwierdzenie to trudno jest ocenić jednoznacznie bo nie znalazłem podanych współczynników wzmocnienia lub chociażby porównania z widmem SERS wybranych barwników na podłożu referencyjnym (chropowata powierzchnia Ag), które jako odnośnik stosował w trakcie innych etapów badań.
6. W opracowaniach naukowych sugerowałbym raczej stosowanie nazw systematycznych związków chemicznych a nie zwyczajowych. Zamiast „kwas paramerkaptobenzoesowy” (str. 5) piszmy „kwas 4-merkaptobenzoesowy”, a kwas solny (str. 55, 99) zastąpmy nazwą „kwas chlorowodorowy”. Co więcej, zapisane nazwy związków chemicznych powinny jednoznacznie je definiować stosując odpowiednie nazewnictwo np. Stocka. Zapis „siarczan żelaza(II)” nie definiuje jednoznacznie czy mamy do czynienia z siarczanem(VI) czy siarczanem(IV). To samo dotyczy zapisu „azotanu srebra” (str. 57). Chciałbym przypomnieć także, że w nomenklaturze chemicznej nie ma „jonów/anionów jodu” (str. 11), ale są „jony/aniony jodkowe”. Ciekawe, że na tej samej stronie w podpisie rys. 3 Autor już poprawnie zapisuje nazwę jonów jako „aniony jodkowe”.
7. Mam także drobne uwagi do rysunków. Na rys. 4 (str. 12) brak jest wartości liczbowych na poszczególnych paskach skali, więc trudno jest ocenić rozmiary prezentowanych cząstek. A w podpisie rys. 16 (str. 32) brakuje odniesienia do fotografii prezentowanej na rysunku d. Z kolei we fragmencie tekstu omawiającym rys. 60 (str. 94, linia 5) pojawia się odniesienie do rys. 60c, którego na wspomnianym rysunku nie ma – domyślam się, że chodziło o rys. 60a. W opisie osi X na rys. 65b (str. 99) termin potoczny „intensywność przy...” raczej powinno zastąpić się pełnym opisem „intensywność pasma przy...”.
8. Radziłbym także wystrzegania się kalek angielskich. Szczególnie nienaturalnie dla mnie brzmią słowa „depozyt” i „depozycja” (pojawiające się np. w spisie treści, ale także wielokrotnie w całym tekście pracy doktorskiej) w kontekście osadzonego materiału i jego osadzania. Zgodnie ze słownikiem języka polskiego PWN termin „depozyt” dotyczy zagadnień finansowych. Innymi przykładami stosowanych kalek angielskich są: „platforma SERS” (np. str. 2), którą z łatwością można zastąpić polskim słowem „podłoże SERS” lub „fitowanie” (str. 50), które można zastąpić słowem „dopasowywanie”.
9. W podsumowaniu wyników zaprezentowanym w ostatnim rozdziale pracy oczekiwałbym wskazania, które z badanych podłoży SERS wykazuje największe wzmocnienie sygnału, a tym samym najbardziej nadaje się do dalszych badań. Tego typu wniosku, uwzględniającego zarówno koszty oraz czasochłonność przygotowania podłoży jak i uzyskiwane na nich wzmocnienia widm SERS, niestety moim zdaniem zabrakło.

Wnioski końcowe

Praca doktorska Pana mgr. Roberta Ambroziaka dotyczy aktualnego i ważnego zagadnienia z zakresu otrzymywania nowych podłoży do badań SERS opartych na nanomateriałach hybrydowych typu tlenek metalu i nanocząstki metaliczne. Doktorant wykazał się znajomością doniesień literaturowych z zakresu przedmiotu badań oraz zaplanował i przeprowadził w sposób kompetentny doświadczenia naukowe stosując komplementarne techniki badawcze. W wyniku tego uzyskał szereg nowych materiałów o ciekawych właściwościach użytecznych z punktu widzenia możliwości ich zastosowania jako nowoczesnych podłoży SERS. Warto podkreślić, że wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej zostały już opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych.

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że spełnione są warunki ustawy o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ustaw z dnia 16 kwietnia 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pana mgr. Roberta Ambroziaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 12 września 2022 roku