

Prof. dr hab. Anna Lisowska-Oleksiak
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
Katedra Chemii i Technologii
Materiałów Funkcjonalnych
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
e-mail: alo@pg.edu.pl
Tel. 48 58 347 25 44
48 58 348 64 34



POLITECHNIKA
GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY

Recenzja

rozprawy doktorskiej pana mgr. Bartosza Pawła Czerwienca
pt. Elektrochemiczne i mikroskopowe badania właściwości wielowarstw polielektrolitów
osadzanych na powierzchni złota i grafitu

Przedłożona do recenzji praca doktorska pod w/w tytułem powstała w Pracowni Elektrochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Marka Szklarczyka. Rozprawa dotyczy elektrolitów jonowych i ich właściwości fizykochemicznych w układach wielowarstwowych osadzonych na podłożach przewodzących elektronowo. Jako polimery jonowe wybrano polielektrolity, które z definicji powinny posiadać grupy jonowe / jonogenne w każdym merze cząsteczki polimeru. Jest to grupa związków wielkocząsteczkowych o pochodzeniu zarówno naturalnym - biopolimerów jak i polimerów syntetycznych. Polielektrolitowy charakter biopolimerów takich jak białka, RNA, DNA, polisacharydy stanowi podstawę przebiegu wielu istotnych procesów biochemicznych organizmów żywych. Stąd też zainteresowanie jonowymi polimerami, w szczególności polielektrolitami, jest bardzo duże i obejmuje wiele dziedzin nauki i techniki. Polielektrolity wykorzystywane są w przemyśle spożywczym, w demineralizacji wody, służą one do immobilizacji związków bioaktywnych, uwalniania leków, wykorzystywane są w konstrukcji układów imitujących błony komórkowe. Wiele doniesień świadczy, że szczególną uwagę poświęcono badaniom warstw polielektrolitowych w odniesieniu do zastosowań biomedycznych i imitacji układów biochemicznych. W bazie WoS pod hasłem „polyelectrolyte multilayer” zarejestrowano 5560 wyników, w tej liczbie z hasłem „biomedical” są zarejestrowane 543 prace (10.2023 r.). Biomedyczne aplikacje obejmują m.in. inżynierię tkanki, tworzenie barier antybakteryjnych, uwalnianie enkapsulowanych leków, modyfikacje powierzchni implantów. Rozprawa doktorska mgr. Bartosza Czerwienca miała na celu wyjaśnienie zjawisk fizykochemicznych w układach wielowarstwowych polielektrolitów o potencjalnym znaczeniu dla zastosowań biocybernetycznym.

Doktorant wybrał dwa polielektrolity: poli(etylenoiminę) (PEI) i poli(4-styrenosulfonian sodu) (PSS). Według bazy WoS są to najczęściej testowane związki w badaniach wielowarstw polielektrolitowych. Praca jest bogato ilustrowana, liczy 177 stron, 68 rysunków i 16 tabel wykazanych w odpowiednich spisach na końcu tomu. Jest podzielona na trzy rozdziały numerowane poprzedzone Spisem treści, Spisem skrótów i symboli oraz czterostronicowym rozdziałem pt. Wstęp i Cele pracy. Bogata bibliografia to 373 pozycje literaturowe, w większości prawidłowo przywołane, choć dla niektórych książek brakuje wydawcy i roku wydania (poz. 344, 306, 181, 104, 117). Autor cytuje pionierskie publikacje

z początków badań nad polimerami jonowymi z pierwszej połowy XX wieku i szczegółowo ilustruje rozwój dziedziny w XX i XXI wieku. Najnowsze doniesienie pochodzi z lipca 2023 r. (poz. 345). Dobór pozycji literaturowych świadczy o bardzo dobrej orientacji zarówno w podstawach teoretycznych jak i najnowszych osiągnięciach w obszarze badań nad polimerami jonowymi, w szczególności warstwami polielektrolitów.

W Rozdziale 1. pt. Przegląd bibliograficzny (str. 17-73) przywołano modele opisujące roztwory polielektrolitów, przedstawiono dane literaturowe dotyczące tworzenia kompleksów w układach wielkocząsteczkowych, przywołano klasyczne metody opisu fizykochemii polimerów jonowych. Dużo uwagi poświęcono opisowi zjawisk powierzchniowych na powierzchniach naładowanych i tworzeniu monowarstw oraz samoorganizujących się układów wielowarstwowych. Opisano wybrane sposoby wytwarzania układów mono i multiwarstwowych oraz opisano wybrane techniki badania właściwości fizykochemicznych. Autor wskazał na metodę zanurzeniową nazwaną „warstwa po warstwie” (LbL) jako na prostą i taną technikę wytwarzania, pozwalającą skutecznie kontrolować właściwości fizykochemiczne filmów. Technika LbL posłużył się Doktorant w swoich badaniach.

Rozdział 2. pracy liczący 20 stron (73-93) pt. Część doświadczalna zawiera opis technik pomiarowych i aparatury, z których korzystano w trakcie realizacji doktoratu. Są to voltamperometria cykliczna (cva), mikroskopia sił atomowych (AFM), mikroskopia sił w oparciu o AFM dla wyznaczenia sił adhezji za pomocą próbnika szklanego, spektroskopia fotoelektronów generowanych promieniowaniem X (XPS). Rozdział 3. p.t. Omówienie i dyskusja wyników (str. 93 do str. 153) jest poświęcony wynikom własnym. Autor wykorzystał w/w techniki pomiarowe do badań warstw uzyskanych na dwóch podłożach (Au i HOPG) dla dwóch polimerów w konfiguracji pojedynczej warstwy i pokryć wielokrotnych tzw. wielowarstw. Podłoża bez nałożonych warstw zostały zobrazowane techniką mikroskopii sił atomowych (AFM), co stanowiło tło porównawcze dla dalszych analiz obrazowania powierzchni z polielektrolitami. Autor wykazał, że pojedyncze warstwy polietylenoiminy (PEI) (warstwy uzyskane w jednokrotnym zanurzeniu w roztworze polielektrolitu) wyraźnie różnią się grubością i rozkładem na powierzchni w zależności od typu podłoża. Autor zinterpretował zaistniałe różnice w zachowaniu PEI w stosunku do podłoża odwołując się do hydrofilowości złota i PEI. Stwierdzono na podstawie analizy rozmiarów grubości otrzymanych warstw na złocie, że na zaadsorbowanych cząsteczkach PEI nie dochodzi do wiązania kolejnych makromolekuł. Zasadniczo, uzyskany wynik jest zgodny z oczekiwaniami i doniesieniami literaturowymi, ilościowe oznaczenie różnic może być bardzo pomocne dla innych badaczy. Drugi z badanych polielektrolitów PSS został osadzony w postaci tzw. jednowarstwy na węglu HOPG i na złocie napylonym na mice. W obu przypadkach uzyskano pokrycie nierówne, „wysepkowe”, co wpłynęło na wzrost parametru chropowatości R_q powierzchni suchych próbek. Wyjaśniono, dlaczego na podłożu węgla HOPG nie można uzyskać ciągłych, pojedynczych pokryć uwzględniając oddziaływania pomiędzy podłożem i makrocząsteczką. Uwypuklono, w dyskusji wyników, wpływ niewielkiego ładunku ujemnego uskoków powierzchni HOPG i właściwości hydrofobowych oraz budowę łańcucha złożonego zarówno z polarnych grup sulfonowych, hydrofobowego łańcucha alifatycznego oraz pierścieni aromatycznych. Rozważono możliwość oddziaływań π - π pierścienia aromatycznego z powierzchnią węgla HOPG, jako jedną z przyczyn tworzenia pokrycia wyspowego w skutek złożoności konformacji makromolekuł. Nasuwa się pytanie, jakie techniki badawcze mogłyby potwierdzić istnienie wspomnianych oddziaływań?

Doktorant stwierdza, że uzyskane wyniki dla pojedynczych warstw PEI i PSS na złocie i węglu HOPG są zgodne z doniesieniami literaturowymi. Pojedyncze warstwy stanowiły podłoże do utworzenia wielowarstw na drodze kolejnego zanurzenia metodą LbL. Wielowarstwy uzyskano dla układów, gdzie pierwszą była warstwa PSS i w drugiej grupie pierwsza była warstwa PEI na dwóch podłożach: na złocie napylonym na mice i na węglu

HOPG, aż do pięciokrotnego powtórzenia dwuwarstwy PSS/PEI oraz PEI/PSS. Wyniki otrzymane za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) zostały wykorzystane dla przedstawienia grubości warstw i tekstury powierzchni. Liczbowe dane w postaci współczynnika chropowatości R_q i grubości oznaczonej nanolitograficznie wykazują pewne trendy. Autor wykazał, że dla warstw zawierających jako zewnętrzny polimer PSS chropowatość była większa niż dla warstw zakończonych PEI. Ponadto wykazano, że wzrost grubości wielowarstw można kontrolować poprzez odpowiedni wybór podłoża i kolejność nakładania wybranych polielektrolitów. Obie cechy, chropowatość i grubość warstwy, będące pod kontrolą, mają kardynalne znaczenie w potencjalnych zastosowaniach układów. Zaobserwowano, że chropowatość generowanych warstw wpływa na siły adhezji pomiędzy próbnikiem szklanym i filmem polielektrolitowym.

Wielowarstwowe pokrycia na podłożach przewodzących elektronowo (Au, HOPG) poddano testom elektrochemicznym, gdzie wykorzystano parę redokсовą $Fe[(CN)_6]^{4-/3-}$, dla której reakcja elektrodowa w środowisku wodnym przebiega z kontrolą dyfuzyjną. Jakościowa analiza wartości rejestrowanych prądów metodą cyklowoltamperometryczną wykazała, że o możliwości doprowadzenia substancji elektroaktywnej do powierzchni elektrody decyduje ładunek zewnętrznej warstwy polielektrolitu utworzonej membrany. Przetestowano wielowarstwy dla obu substratów i zmiennej sekwencji ułożenia polielektrolitów. Wzrost natężenia prądu pikowego dla multiwarstw zakończonych polietylenoiminą (PEI) przypisano wzrostowi stężenia żelazicyjanów w warstwie w stosunku do stężenia w zewnętrznym elektrolicie. Wyznaczając wartość współczynnika dyfuzji depolaryzatora D z równania Eisteina-Smoluchowskiego i używając zależności Randlesa-Sevcika opisującej prąd pikowy, oszacowano koncentrację jonów elektroaktywnych w warstwie. Wymagało to założenia, iż transport jonowy w warstwie ma ten sam mechanizm co w elektrolicie ciekłym. Faktem niezbitym jest, że rejestrowany prąd ma wyższe wartości dla elektrod pokrytych wielowarstwą zakończoną PEI. Obserwowany wzrost prądu pikowego to bardzo istotna cecha dla możliwych aplikacji układów polielektrolitów. Dzięki wyznaczonym trendom zmian procesu elektrodowego w zależności od budowy wielowarstw, możliwe będzie wyjaśnienie wielu mechanizmów ich funkcjonowania. Z pewnością pomocne byłoby użycie metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) dla śledzenia transportu jonowego w cienkich warstwach, czego tu zabrakło.

Badania właściwości mechanicznych wielowarstw otrzymywanych techniką warstwa po warstwie (LbL) przeprowadzono wykorzystując mikroskopię sił atomowych z próbnikiem w postaci mikrosondy ze szkła boranowego. Unikatywne instrumentarium użyto w celu znalezienia sił adhezji i pracy adhezji pomiędzy wielowarstwą a próbnikiem. Wykazano, że mierzone siły adhezji i obliczona praca adhezji zależą od kolejności nakładania pojedynczych warstw. W przypadku, gdy zewnętrzną warstwą była polietylenoimina oddziaływania ze szkłem boranowym opisano wskazując na struktury mostkowe pomiędzy PEI i sondą. Tego typu oddziaływań mostkowym nie obserwowano dla warstw zakończonych przez polimer PSS. Podsumowując wyniki dla wszystkich układów wielowarstw na zlocie zobrazowano na wykresach zmian pracy adhezji w funkcji czasu. Najwyższe wartości pracy adhezji dla warstw zakończonych PEI są około 2,5 razy wyższe ($1,7 \text{ mJ/m}^2$) niż dla warstw z zewnętrzną warstwą PSS ($0,7 \text{ mJ/m}^2$). W opisie oddziaływań warstw z sondą Doktorant kreuje obraz styku jako wspólną „elektryczną warstwę podwójną” obu elementów, str. 136. Elektryczna warstwa podwójna to obiekt o cechach kondensatora, więc najlepsze techniki pozwalające na jej śledzenie to techniki pomiaru wielkości elektrycznych. Zdaniem recenzenta nie jest uprawnione używanie pojęcia „elektryczna warstwa podwójna”, i do tego „wspólna” na podstawie pomiarów sił adhezji pomiędzy elektrolitem a nieprzewodzącym próbnikiem ze szkła boranowego.

Podrozdział kończący część doświadczalną zawiera wyniki badań XPS dwóch próbek polielektrolitów na mice, bez podłoża przewodzącego, co nie jest w pełni adekwatnie dobranym układem do wcześniej przedstawionych, gdyż jak wykazano w pracy, oddziaływania z podłożem HOPG i Au są odmienne i ma to wpływ na całość układu. Z pomiarów nie można zatem wyciągnąć wniosków o oddziaływaniach między PSS czy PEI z podłożem przewodzącym. Natomiast ważną informacją, choć tylko jakościową, i dla dwu próbek, jest potwierdzenie obecności zarówno jonów sodowych jak i chlorkowych w warstwie nałożonego polielektrolitu, czego nie analizowano w opisie oddziaływań w wielowarstwach.

Ostatnia część opisowa pracy to Podsumowanie i wnioski ogólne (str. 152-153). Autor wymienia w ośmiu punktach najważniejsze osiągnięcia swojej pracy doktorskiej, wyboru dokonano zgodnie ze stanem faktycznym.

Przeprowadzone badania wielowarstw polielektrolitów pozwoliły zobrazować układy o potencjalnym znaczeniu dla zastosowań w różnych dziedzinach poczynając od aplikacji biomedycznych do zastosowań w ochronie przed korozją. Do najistotniejszych osiągnięć, moim zdaniem, należy wykazanie, że prosta technika LbL otrzymywania odtwarzalnych wielowarstw polielektrolitów o kontrolowanych parametrach fizykochemicznych jest skuteczna. Do ważkich osiągnięć należy zaliczyć wykazanie zmian przepuszczalności jonów elektroaktywnych i ich ilościową charakterystykę w zależności od budowy polielektrolitu zewnętrznego. Ważnym wynikiem jest wykazanie wpływu pierwszej warstwy na mechanizm wzrostu i zmiany grubości pokrycia przy kolejnym nałożeniu dwuwarstw PEI/PSS i PSS/PEI dla Au i HOPG. Ponadto, nowatorskie wykorzystanie techniki mikroskopii sił atomowych w badaniach adhezji jest kolejnym, inspirującym osiągnięciem. Praca doktorska jest źródłem ilościowych unikatowych wyników analizy dla sił adhezji, pracy adhezji, modułu Younga, grubości warstw, przepuszczalności w stosunku do substancji aktywnych redoksowo, które zostały zebrane z należytą dokładnością. Praca wymagała wykonania żmudnych badań przy ograniczonym dostępie do aparatury, w szczególności spektroskopii XPS. Część wyników została opublikowana w czasopiśmie *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* 555(32) 2018, gdzie Doktorant jest pierwszym autorem. Publikacja ta dotyczy właściwości wielowarstw na podłożu złota. Publikacja ma sześć niezależnych cytowań w opracowaniach dotyczących przewidywań grubości warstw polielektrolitów i zastosowań biomedycznych. Część wyników dotyczących budowy i właściwości wielowarstw na węglu HOPG nie została jeszcze opublikowana i powinna zostać upowszechniona, gdyż wpływ podłoża okazuje się być istotny dla wytwarzania układów polielektrolitowych, co wykazał Doktorant. Poniżej przedstawiam kilka uwag, w większości dotyczących strony edytorskiej pracy, nie wpływających na pozytywną ocenę doktoratu.

1. Nie przeprowadzono prób dla substancji redoks o ładunku dodatnim. Stąd pytanie, czy podobnego zachowania jak w przypadku ograniczenia przepuszczalności żelazicyjanów przez zewnętrzną warstwę PSS, należy się spodziewać, gdy zewnętrzną warstwą byłaby warstwa PEI w stosunku do dodatnich substratów reakcji elektrodowej? Czy też ładunek PEI, słabego polielektrolitu, zostanie zneutralizowany przez poprzedzający mocny polielektrolit PSS?
2. Str. 84. obecność elektrolitu NaCl ma wpływ na konformację łańcucha polielektrolitu. Czy przeprowadzono próby uzyskania wielowarstw bez płukania w NaCl?
3. Str. 69. Rys.2, podano wzór polimeru bez zmian po działaniu NaOH.
4. Informacje w tabelach podano bez troski o formę gramatyczną np. str. 85 Tabela 7. „na mice lub złoty krążek”

5. W całej pracy występuje błąd edytorski – a) brak spacji pomiędzy wartością liczbową a jednostką miary, b) użycie w tekście polskim kropki w miejsce przecinka przy oddzieleniu jednostek od części dziesiętnych wartości liczbowej.
6. Str. 86 ”do pomiarów przepływ argonu był zmniejszany” – oznacza to, że argon płynął przez elektrolit w trakcie pomiaru, co mogło powodować turbulencje w obszarze przyelektrodowym i zaburzać pomiary.
7. Str. 93 – napisano: ... „zbadanie morfologii substratów miało na celu kontrolę płaskości powierzchni”. Słowo „płaskość” jest nieprecyzyjne i prawdopodobnie powinno być „chropowatość” skoro użyto parametru R_q .
8. Do szlifowania powierzchni złota użyto proszku Al_2O_3 o najmniejszym ziarnie o rozmiarze $0,1\ \mu m$, patrz str. 82. W studenckich pracowniach elektrochemicznych do przygotowania elektrod stałych stosuje się proszek Al_2O_3 o rozmiarach ziarna $0,05\ \mu m$.
9. Str. 86 rys. 31, recenzent ufa, że schemat nie oddaje rzeczywistego układu geometrycznego naczynia z elektrodami.

W mojej ocenie praca mgr. Bartosza Czerwieńca spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Mimo skromnego dorobku publikacyjnego należy docenić wysiłek Doktoranta i wkład wniesiony w rozwój obszaru nauki dotyczącej funkcjonowania i możliwości wykorzystania wielowarstw polielektrolitów $(PSS/PEI)_n$ i $(PEI/PSS)_n$ dla $n=1-5$ na podłożach Au i HOPG.

Po zapoznaniu się z przedłożoną mi do recenzji pracą doktorską Pana mgr. Bartosza Pawła Czerwieńca stwierdzam, że spełnione są kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim. Zatem wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Anne Lisowski Olefiar