



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Kraków, 9 stycznia 2023

dr hab. Magdalena Oćwieja prof. IKiFP PAN
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera PAN
email: magdalena.ocwieja@ikifp.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Zakrzewskiej

„Koloidalne nanokryształy metali szlachetnych i ich bimetaliczne stopy o kontrolowanym składzie i strukturze: synteza, charakterystyka i właściwości”

Praca doktorska została wykonana w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem Pana dr hab. Pawła Uznańskiego prof. CBMM PAN.

Wybór tematyki badawczej

Tematyka ocenianej rozprawy doktorskiej wpisuje się w światowe trendy badawcze dotyczące nanocząstek, a także ich właściwości i potencjału aplikacyjnego. Dynamiczny rozwój nanotechnologii stworzył możliwości projektowania i wytwarzania nowych nanomateriałów o unikatowych właściwościach. Spośród znacznej liczby otrzymywanych nanostruktur, nanocząstki srebra ze względu na swoje unikatowe właściwości fizykochemiczne są materiałem, który posiada szczególne znaczenie dla wielu dziedzin nauki i przemysłu. Ze względu na rozwiniętą powierzchnię aktywną nanocząstki srebra znajdują szereg zastosowań w katalizie – szczególnie w reakcjach selektywnego utleniania bądź uwodorniania związków organicznych. Dzięki zdolności przewodzenia ciepła i elektryczności stały się one również interesującym materiałem dla elektroniki zaś zjawisko rezonansu plazmonowego przyczyniło się do zastosowania ich, jako specyficznych sensorów w rozwijających się dziedzinach spektroskopii takich jak, powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana (SERS) czy technika wzmacniania fluorescencji (MEF). Szczególnie istotne są jednak właściwości biobójcze nanocząstek srebra, dzięki którym są one szeroko stosowane w licznych produktach użytku codziennego (np. bandażach, środkach kosmetycznych, tkaninach). W czasie pandemii SARS-CoV-2 wykorzystanie nanocząstek srebra poszerzyło się jeszcze bardziej, gdyż znalazły one zastosowanie w masowo produkowanych sprayach dezynfekujących, odzieży ochronnej, a także testach antygenowych.

Nanocząstki palladu również są zaliczane do nanometrycznych układów koloidalnych o szerokim potencjale aplikacyjnych, choć zakres ich zastosowań jest nieco węższy niż nanocząstek srebra. Nanocząstki palladu wykazują przede wszystkim unikatowe właściwości katalityczne i dlatego są szeroko stosowane w wielu reakcjach z zakresu chemii organicznej, a także procesach oczyszczania środowiska. Ponadto, nanocząstki palladu są doskonałymi



przewodnikami ciepła i elektryczności, co czyni je pożądanym materiałem w elektronice i fotowoltaice. Szczególne zainteresowanie nanocząstkami palladu wynika przede wszystkim z ich właściwości sorpcji wodoru, dlatego też intensywne prace badawcze naukowców są ukierunkowane na procesy projektowania i wytwarzania stopów palladu dedykowanych do magazynowania tego gazu.

W literaturze przedmiotu istnieją wiele opisanych metod syntezy zarówno nanocząstek srebra jak i palladu, trudno jednak odnaleźć prace badawcze opisujące w sposób wyczerpujący i systematyczny metody otrzymywania stabilnych nanocząstek bimetalicznych o zadanym składzie, strukturze i właściwościach powierzchniowych dedykowanych do konkretnych zastosowań aplikacyjnych. Badania takie podjęła Pani mgr inż. Joanna Zakrzewska przygotowując swoją rozprawę doktorską. Nie ulega wątpliwości, że badania przeprowadzone przez Doktorantkę, które związane są z tematyką badawczą rozwijaną w grupie badawczej kierowanej przez Pana dr hab. Pawła Uznańskiego prof. CBMM PAN, w bardzo wielu aspektach stanowią nowość naukową. Podjęte i opisane w pracy doktorskiej badania są jak najbardziej aktualne i ważne zarówno w aspekcie poznawczym jak i praktycznym. Po zapoznaniu się z pracą doktorską stwierdzić można, że Doktorantka bardzo dobrze identyfikuje współczesne potrzeby środowiskowe i potrafi połączyć swoje doświadczenie naukowe z wyzwaniami stawianymi przez nowoczesną nanotechnologię.

Ocena formalna pracy i jej edycji

Praca doktorska Pani mgr inż. Joanny Zakrzewskiej rozpoczyna się streszczeniem napisanym w języku polskim i angielskim, po którym następuje rozdział zatytułowany *Wprowadzenie*. Ponadto, praca składa się z pięciu głównych rozdziałów, w których w sposób powszechnie przyjęty dla prac doktorskich, autorka przedstawiła kolejno przegląd literatury, hipotezę badawczą oraz cel naukowy pracy, opisy wykonanych prac eksperymentalnych, otrzymane wyniki badań wraz z ich analizą i komentarzami zakończonymi krótkim podsumowaniem dla każdego podrozdziału. Ostatni z kluczowych rozdziałów pracy został zatytułowany *Osiągnięcia i wnioski*. Na zakończenie rozprawy autorka zamieściła rozdział prezentujący zestawienie dorobku naukowego. Warto wspomnieć, że rozpoznanie skrótów i symboli używanych w rozprawie ułatwia ich spis, który znajduje się na początku pracy. W mojej opinii, taka forma prezentacji podejmowanej tematyki badawczej, otrzymanych wyników badań oraz osiągnięć naukowych jest bardzo czytelna, klarowna i godna polecenia.

Część literaturowa pracy została poświęcona omówieniu zagadnień związanych ze stabilizacją nanocząstek metali, a także metodami otrzymywania, właściwościami i zastosowaniem nanocząstek mono- i bimetalicznych srebra oraz palladu. Część literaturowa pracy liczy 18 stron i została przygotowana w oparciu o 145 pozycji literaturowych. W tej części pracy, godne uwagi zagadnienia zostały dodatkowo zobrazowane przy użyciu pięciu pomocniczych rysunków.



Część pracy obejmująca wyniki badań własnych wraz z ich interpretacją oraz dyskusją liczy 90 stron. Licznie otrzymane wyniki badań własnych zostały zaprezentowane m.in. w postaci mikrofotografii TEM i SEM (5 rysunków), dyfraktogramów XRD (6 rysunków), widm w zakresie: UVvis (3 rysunki) oraz podczerwieni (około 7 rysunków), a także widm NMR (13 rysunków). Ogólnie ta część pracy zawiera 49 rysunków. Uzyskane wyniki badań zostały również zestawione w postaci 27 tabel. Omawiając rezultaty przeprowadzonych prac badawczych Autorka rozprawy odniosła się do danych literaturowych, dlatego też spis literatury liczy ostatecznie aż 172 pozycje. W tym miejscu należy podkreślić, że cytowana literatura w głównej mierze opiera się na artykułach naukowych opublikowanych w ostatnim dwudziestolecu - w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Na tej podstawie stwierdzić można, że Autorka rozprawy w trakcie realizacji swojej pracy na bieżąco śledziła i analizowała aktualną literaturę naukową dotyczącą metod otrzymywania i zastosowania nanocząstek mono- i bimetalicznych.

Cała praca doktorska liczy 144 strony. Bez wątplenia praca została zredagowana w sposób przemyślany i poprawny, ale niestety nie jest wolna od drobnych usterek i błędów edytorskich. Dla przykładu pozycja 152 w spisie literatury nie posiada pełnych danych bibliograficznych i nie istnieje możliwość odnalezienia tej pracy. Na stronie 23, w pierwszym akapicie podrozdziału 4.4.1, omawiając syntezy nanocząstek palladu, Autorka odnosi się do metody polioloowej wspomnianej w podrozdziale 5.3.1. Niestety, ale stwierdzić należy, że rozdział 5 nie posiada żadnych podrozdziałów, a cytowanym podrozdziałem powinien być podrozdział wcześniejszy, czyli 4.3.1. Podobnie zdarzają się drobne i nieliczne błędy w odniesieniu do prezentowanych rysunków, np. na stronie 49 wydaje się, że Autorka powinna odnieść się do rysunku 10E, a nie jak wskazano w tekście do rysunku 9E. W tekście zdarzają się również zdania niepoprawne gramatycznie i merytorycznie, np. wielokrotnie złożone zdanie występujące, jako ostatnie w akapicie pierwszym na stronie 12: *„Również zjawiska związane z kształtem i rozmiarem nanocząstek metali szlachetnych, w tym absorpcja światła w wyniku rezonansu plazmonów powierzchniowych oraz wzmacnianie sygnałów obserwowane np. w rozproszeniu Ramana cząsteczek zaadsorbowanych na ich powierzchni^{18,19}, są ugruntowanymi metodami analitycznymi z użyciem tych nanostruktur.”* Wskazuję na te wybrane, nieliczne błędy i uchybienia z obowiązku pełnionej funkcji recenzenta, ale jednocześnie pozwalam sobie zaznaczyć, że nie wpływają one w sposób istotny na moją ocenę pracy oraz uznanie dla licznych osiągnięć naukowych Pani mgr inż. Zakrzewskiej.

Ocena merytoryczna pracy

Atrakcyjnym pomysłem Autorki rozprawy jest rozdział 3 zatytułowany *Wprowadzenie*, który stanowi krótkie preludeum do zagadnień związanych z istotą preparatyki nanocząstek metali oraz ich właściwości fizykochemicznych, które z kolei determinują zakres ich zastosowań w wybranych gałęziach nauki i przemysłu. W mojej opinii rozdział ten jest o tyle cenny i interesujący, że Autorka odniosła się w nim do innych typów nanocząstek metali niż te, które wytwarzała w czasie prac laboratoryjnych. Na uwagę zasługuje też syntetyczne przedstawienie istoty otrzymywania nanostruktur polimetalicznych o kontrolowanym składzie oraz właściwościach powierzchniowych, które mogą charakteryzować się szerszym zakresem aplikacyjnym niż nanocząstki monometaliczne. W omawianym rozdziale Autorka wspomina również o celu swoich prac badawczych sformułowanym w odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy w tematyce otrzymywania stabilnych i monodispersyjnych nanostruktur srebra i palladu, który prezentuje w rozdziale *Część literaturowa*. Uważam, że ta (kolejna) część pracy mogła zostać przygotowana w bardziej ambitny i szczegółowy sposób. Rozdział *Część literaturowa* został podzielony na pięć głównych podrozdziałów, w których Autorka odnosi się kolejno do istoty stabilizacji nanocząstek, ogólnego kryterium podziału metod stabilizacji nanocząstek oraz zagadnień związanych z nanocząstkami srebra, palladu oraz nanocząstkami bimetalicznych. W mojej subiektywnej opinii korzystnym byłoby, gdyby Autorka bardziej rozwinęła opis zagadnień związanych z zastosowaniem badanych układów, jako czujników wodoru rezygnując np. z opisu mechanizmów aktywności biologicznej nanocząstek srebra. Ponadto uważam, że metody otrzymywania nanocząstek srebra i palladu nie zostały opisane w dość wyczerpujący sposób szczególnie w odniesieniu do przeprowadzonych prac eksperymentalnych Autorki. Uważam, że w tej części pracy Autorka powinna bardziej uwydatnić opis wysokotemperaturowych (termicznych) metod otrzymywania nanocząstek srebra i palladu oraz wskazać na już znane i opisane w literaturze organiczne prekursorzy stosowane do otrzymywania tych nanometali. Analizując podrozdziały 4.3.1 oraz 4.4.1, dotyczące syntezy nanocząstek srebra i palladu, zauważyć można silne skupienie uwagi na różnorodności prekursorów stosowanych głównie w metodach chemicznych. Moim zdaniem, w tej części pracy korzystnym byłoby bardziej zaakcentować przyczynę tego zabiegu i odnieść się do celu badań związanego z preparatyką organicznych prekursorów nanocząstek metali.

Z innych uwag krytycznych muszę wspomnieć, że w rozdziale *Część literaturowa* zabrakło odnośników literaturowych w opisach dotyczących poprawy właściwości sorpcyjnych palladu domieszkowanego srebrem. Ponadto, Autorka wspomina na istotę metody cienkowarstwowego napyłania w odniesieniu do metod wytwarzania precyzyjnych czujników wodoru, ale nie wspomina o innych metodach preparatyki przewodzących nanomateriałów warstwowych, które mogłyby posłużyć do konstrukcji czujnika wodoru, którym zajęła się w kolejnych etapach prac badawczych. Dlatego też uważam, że tę część pracy bardzo wzbogaciłby dodatkowy podrozdział poświęcony metodom wytwarzania nanomateriałów warstwowych przy użyciu suspensji nanocząstek metali. Z uwag ogólnych



pozwolę sobie jeszcze wspomnieć, że choć Autorka pracy wprowadziła skrót „NCz – nanocząstka”, który widnieje w *Wykazie skrótów i symboli*, to jednak jest on rzadko stosowany w pracy, a jego używalność często zmienia się w zależności od rozdziału.

W rozdziale *Hipoteza badawcza i cel naukowy pracy* Autorka w syntetyczny sposób przedstawiła wstępne wyniki badań otrzymane w Zespole Materiałów Krzemowych, Cienkich Warstw i Nanostruktur pod kierownictwem Pana dr hab. Pawła Uznańskiego prof. CBMM PAN, które przyczyniły się do zainicjowania dalszych prac eksperymentalnych, które realizowała Doktorantka. Celem prac badawczych Pani mgr inż. Zakrzewskiej było opracowanie wydajnych metod syntezy nanocząstek srebra i palladu oraz nanostruktur bimetalicznych zawierających srebro i pallad przy użyciu karboksylanowych soli tych metali oraz ich aminowych adduktów. Nadrzędnym celem prac badawczych było również opracowanie metod syntezy oraz preparatyka wskazach prekursorów nanocząstek, bowiem związki tego typu nie zostały wcześniej opisane w literaturze, a jak założyła Pani mgr inż. Zakrzewska mogły one przyczynić się do utworzenia alkilokarboksylanowych warstw stabilizujących nanocząstki, dzięki którym syntezowane układy koloidalne zyskują pożądaną stabilność konieczną do sporządzania stężonych atramentów stosowanych m.in. do otrzymywania warstw przewodzących. Ponieważ pośrednim celem prac badawczych Pani mgr inż. Zakrzewskiej było zbadanie wpływu długości alifatycznych łańcuchów prekursorów metali na stabilność utworzonych nanocząstek, do syntezy karboksylanów zostały wybrane kwasy: oktanowy (OctAc), laurynowy (LaurAc) i palmitynowy (PalAc), zaś do syntezy aminowych adduktów wytypowano 1-oktyoaminę (OktA), 1-dodecyloaminę (DDA) oraz 1-heksadecyloaminę (HDA). Dodatkowo Pani mgr inż. Zakrzewska zaplanowała przeprowadzenie badań eksperymentalnych o znaczeniu praktycznym, obejmujące zastosowanie otrzymanych mono- i bimetalicznych nanostruktur do konstrukcji czujnika wodoru pracującego w temperaturze pokojowej. Uważam, że rozdział *Hipoteza badawcza i cel naukowy pracy* jest bardzo dobrze napisany. Autorka w przystępny sposób wytłumaczyła powód podjęcia prac badawczych zarówno w odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy w tematyce preparatyki bimetalicznych nanostruktur o kontrolowanych właściwościach powierzchniowych oraz ich zastosowania, jako substratów do wytwarzania przewodzących materiałów warstwowych charakteryzujących się zwiększoną sorpcją wodoru. Stawiane hipotezy oraz cele badań zostały sformułowane w sposób zrozumiały i przystępny.

W Rozdziale *Część eksperymentalna* Autorka przedstawiła opracowane procedury syntezy zarówno bis(amino) karboksylowanych kompleksów srebra i palladu, jak i nanocząstek mono- i bimetalicznych uzyskanych przy zastosowaniu otrzymanych prekursorów. Na początku podrozdziału 6.1.1. Autorka wyjaśnia, że znane są wysokotemperaturowe procedury otrzymywania nanocząstek srebra przy użyciu alifatycznych karboksylanowych soli srebra. Ponadto Autorka wskazuje, że zastosowanie wodoru oraz amin w reakcjach tego typu znacznie skraca czas reakcji, a jednocześnie pozwala na otrzymanie

stabilnych nanocząstek w znacznie niższych temperaturach. W mojej opinii, ten opis powinien znaleźć się w rozdziale *Część literaturowa*, o czym wspominam wcześniej.

Następnie Autorka opisała przeprowadzone preparatyki karboksylanowych soli srebra charakteryzujących się zróżnicowaną długością łańcucha alifatycznego oraz ich aminowych adduktów. Moje zainteresowanie wzbudza fakt, że zastosowanie czterech różnych karboksylanów oraz trzech różnych amin teoretycznie powinno umożliwić otrzymanie 12 różnych adduktów. Tymczasem Autorka przedstawia otrzymanie sześciu adduktów w odniesieniu do związków srebra- bis(dodecyloamino) laurynianu srebra(I), bis(oktyloamino) octanu srebra(I), bis(dodecyloamino) octanu srebra(I), bis(heksadecyloamino) octanu srebra(I), bis(oktyloamino) oktanianu srebra(I), bis(heksadecyloamino) palmitynianu srebra(I). Podobnie w przypadku preparatyki prekursorów nanocząstek palladu, Autorka przedstawia otrzymanie jedynie pięciu adduktów – bis(oktyloamino) octanu palladu(II), bis(dodecyloamino) octanu palladu(II), bis(heksadecyloamino) octanu palladu(II), bis(dodecyloamino) laurynianu palladu(II) oraz bis(heksadecyloamino) palmitynianu palladu(II). Na uznanie zasługuje fakt, że Pani mgr inż. Zkarzewska otrzymała nowe związki palladu, które do tej pory nie zostały opisane w literaturze. Interesującym jest jednak czy pozostałych adduktów nie udało się otrzymać czy może próby ich trzymania w ogóle nie zostały podjęte. Uważam, że krótki komentarz w tej kwestii zaspokoiłby ciekawość czytelnika.

Moją uwagę wzbudza również nazewnictwo otrzymanych związków kompleksowych. W późniejszym opisie wyników badań Autorka przedstawia strukturę przestrzenną kompleksów, a także wskazuje atomy donorowe grup funkcyjnych bezpośrednio oddziałujące z atomem centralnym. Jeśli dobrze rozumiem, na podstawie wyników uzyskanych z badań eksperymentalnych zostały zaproponowane wzory sumaryczne i nazwy kompleksów. Rozważyć więc można, że kompleks opisany wzorem $[Pd(DDA)_2(OAc)_2]$, który jak wskazuje Autorka charakteryzuje się budową płaską kwadratową, posiada dwa ligandy obojętne DDA oraz dwa ligandy naładowane OAc. Z przypisanej zaś nazwy –bis(dodecyloamino) octan palladu(II) – nie można wywnioskować o istnieniu dwóch ligandów w formie anionów octanowych. Ponadto, ligandy anionowe powinny we wzorach występować przed anionami obojętnymi (kolejność alfabetyczna powinna być zachowana w każdej klasie ligandów). Będę wdzięczna za odniesienie się do tych kwestii związanych z nomenklaturą oraz stosowny komentarz.

W kolejnych podrozdziałach Autorka przedstawiła w sposób jasny i przystępny opis metodologii otrzymywania nanocząstek mono- i bimetalicznych z otrzymanych prekursorów organicznych, a także szeroki wachlarz technik eksperymentalnych, które zastosowała do zbadania właściwości fizykochemicznych zarówno adduktów jak i nanocząstek. Mam jednak zastrzeżenia do często pojawiającego się stwierdzenia, dotyczącego „rozpuszczania nanocząstek”. Dla przykładu, na stronie 38 Autorka wskazała, że „nanocząstki były rozpuszczalne w rozpuszczalnikach bardziej polarnych DCM, $CHCl_3$ ”. Jest to niepoprawne sformułowanie, bowiem rozpuszczanie nanocząstek powodowałoby zniszczenie ich



nanometrycznej struktury, które uniemożliwiłyby dalsze badania. Autorka wskazuje raczej na media dyspersyjne, w których proces dyspergowania otrzymanych nanocząstek prowadził do otrzymania stabilnych suspensji.

Rozdział 7 zatytułowany *Uzyskane wyniki i ich analiza* liczy 80 stron i przedstawia imponującą liczbę wyników, jakie uzyskała Pani Zakrzewska w trakcie realizacji pracy doktorskiej. W tym miejscu chciałabym wspomnieć, że niektóre zaprezentowane rysunki przedstawiają aż po kilka widm lub dyfraktogramów zestawionych w sposób umożliwiający łatwe śledzenie zmian np. w położeniach pasm występujących dla kolejnych syntezowanych adiunktów albo istotnych refleksów. Ten syntetyczny sposób prezentacji wyników jest bardzo wygodny dla czytelnika. Doktorantka zastosowała spektroskopię w podczerwieni (FTIR), spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H i ^{13}C NMR, w tym m.in. z polaryzacją skośną i wirowaniem pod kątem magicznym ^{13}C CP-MAS NMR), spektroskopię w zakresie UVvis, rentgenowską dyfraktometrię proszkową (XRD), skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) oraz termogravimetrię (TGA) do charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych prekursorów organicznych nanocząstek. W rozdziale 6.3 Autorka wspomina jeszcze o zastosowaniu spektroskopii ramanowskiej, ale w całej pracy nie znalazłam żadnego widma potwierdzającego tę deklarację. Podkreślić jednak należy, że charakterystyka fizykochemiczna uzyskanych związków jest bardzo rozległa. Badania związków kompleksowych srebra i palladu zostały przeprowadzone z użyciem zaawansowanych technik badawczych i aparatury, co wskazuje na szeroki zakres umiejętności praktycznych i wiedzy, jakie posiadała Autorka rozprawy w czasie realizacji prac eksperymentalnych. Do najważniejszych rezultatów przeprowadzonych badań w tym zakresie zaliczyć należy określenie typów koordynacji występujących w kompleksach srebra i palladu zbudowanych z różnych ligandów, określenie przebiegu krzywych rozkładu kompleksów koniecznych do optymalizacji warunków procesu otrzymywania nanocząstek mono- i bimetalicznych, a także zaproponowanie mechanizmu termolizy aminkarboksylanów srebra. Ponadto, na podstawie analizy widm elektronowych zarejestrowanych w zakresie UVvis, Autorka wykazała istnienie przejść elektronowych typu ang. *charge transfer* między metalem a ligandem (MLCT). Ponadto, na podstawie analizy widm NMR i FTIR Pani mgr inż. Zakrzewska stwierdziła, że nieopisane dotąd w literaturze kompleksy palladu są monomerami o strukturze płaskiej kwadratowej.

Otrzymane kompleksy srebra i palladu zostały zastosowane do otrzymania nanocząstek srebra, palladu oraz nanocząstek bimetalicznych o zadanym składzie. W kolejnych rozdziałach pracy, Pani mgr inż. Zakrzewska opisała charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych nanocząstek, która obejmowała m.in. określenie struktury chemicznej warstwy stabilizującej nanocząstki oraz jej wpływu na trwałość suspensji nanocząstek. Porównując widma FTIR otrzymanych kompleksów oraz nanocząstek, Pani Zakrzewska wykazała, że za stabilność nanocząstek srebra odpowiada głównie obecność alifatycznych grup karboksylanowych. Ponadto, wyniki otrzymanych badań dowiodły, że długość łańcucha alifatycznego odgrywa kluczową rolę w mechanizmach stabilizacji nanocząstek. Nanocząstki srebra otrzymywane przy użyciu kompleksów zawierających

ligandy octanowe były niestabilne. W przypadku nanocząstek palladu otrzymywanych metodą termicznej dekompozycji kompleksu $[Pd(DDA)_2(Laur)_2]$, wykazano stabilizację przez n-dodecyldodekanoamid. Oprócz różnic w strukturze warstw stabilizujących nanocząstki, Autorka za pomocą mikroskopii elektronowej (SEM i TEM) wykazała również różnice morfologiczne. Nanocząstki srebra wykazywały *quasi*-sferyczny kształt, zaś nanocząstki palladu charakteryzowały się kształtem nieregularnym.

Nanocząstki bimetaliczne o zadanym składzie srebra i palladu były syntezowane w dwóch podejściach: 1) z czystych karboksylanów srebra i palladu oraz 2) z bis(amino) karboksylanowych kompleksów srebra i palladu. W tym miejscu wspomnieć należy, że opis syntez z użyciem czystych karboksylanów, przedstawiony w podrozdziale 6.1.3, różni się od danych, jakie Autorka zaprezentowała w Tabeli 24. W opisie preparatyki nanocząstek bimetalicznych można przeczytać, że Autorka stosowała laurynian srebra i laurynian palladu, zaś w Tabeli 24 zestawiono dane, z których wynika, że prekursorami były też octan srebra i palladu w obecności kwasu laurynowego. Ta różnorodność przedstawionych prekursorów wymaga wyjaśnienia tym bardziej, że na podstawie danych uzyskanych dla nanocząstek monometalicznych, Autorka stwierdziła, że zastosowanie krótkołańcuchowych karboksylanów prowadzi do otrzymania niestabilnych nanocząstek. Interesującym jest więc fakt zastosowania prekursorów w formie octanów w przypadku syntezy nanocząstek bimetalicznych, Autorka przedstawiła różnice w składzie nanocząstek bimetalicznych odbiegające od wartości zakładanych, ale nie odniosła się do stabilności otrzymanych nanostruktur.

W przypadku nanocząstek bimetalicznych otrzymywanych z bis(amono) karboksylanowych kompleksów palladu i srebra, Pani mgr inż. Zakrzewska przeprowadziła syntezy, które doprowadziły do uzyskania pięciu typów nanocząstek bimetalicznych. Wyznaczone eksperymentalnie składy tych nanostruktur (pierwiastkowy i fazowy), które zostały przedstawione w Tabeli 25, bardzo dobrze odpowiadały wartości zadanej, co jednoznacznie wskazuje na zrealizowanie postawionego celu badań. Wszystkie typy nanocząstek bimetalicznych zostały otrzymane przy użyciu kompleksów otrzymanych z kwasu laurynowego (Laur) oraz dodecyloaminy(DDA). Zagadaniem wartym wyjaśnienia wydaje mi się skład elementarny wyznaczony na podstawie pomiarów EDX, który został przedstawiony w Tabeli 26. W rozdziale 6.3 przeczytać można, że w przypadku obrazowania SEM „*Próbki w postaci koloidalnego roztworu osadzano na taśmie węglowej (Agar Scientific)*”. Jeśli dobrze rozumiem, tak przygotowane próbki były używane również w czasie analizy pierwiastkowej z zastosowaniem detektora EDX. Jeśli moje rozumowanie jest poprawne, zasadne staje się pytanie czy węgiel pochodzący z taśmy węglowej nie zakłócał oznaczenia węgla pochodzącego ze stabilizatorów nanocząstek i czy wartości podane w Tabeli 26 są poprawne. Będę bardzo wdzięczna za podjęcie dyskusji w tej interesującej kwestii.

Na zakończenie Autorka przedstawiła wyniki badań eksperymentalnych o znaczeniu praktycznym, obejmujące zastosowanie nanocząstek bimetalicznych do konstrukcji czujnika wodoru. Do testów sensorycznych zostało wybrane siedem rodzajów próbek. Badanie objęły



również nanocząstki monometaliczne, dzięki czemu możliwe było porównanie działania czujnika zbudowanego z różnych typów atramentów przewodzących. Otrzymane wyniki badań dowiodły jednoznacznie dowiodły, że obecność srebra w badanych układach powoduje istotny wzrost czułości sensora wobec wodoru. Stwierdzam, że to bardzo cenny i interesujący rozdział, który w jasny sposób ukazuje, że w czasie realizacji pracy doktorskiej Pani mgr inż. Zakrzewska nie tylko pozyskała nową wiedzę w zakresie mechanizmów termolizy aminokwasów srebra oraz struktury dotąd nieznanymi kompleksów palladu, ale także z nowo otrzymanych nanostruktur wytworzyła czujnik o obiecujących właściwościach sensorycznych.

Ocena końcowa

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Zakrzewskiej, pt. „*Koloidalne nanokryształy metali szlachetnych i ich bimetaliczne stopy o kontrolowanym składzie i strukturze: synteza, charakterystyka i właściwości*” wnosi szereg istotnych elementów nowości naukowej, a jej wyniki zostały opublikowane w renomowanych czasopismach międzynarodowych. Warto wspomnieć, że artykuły opublikowane w tych czasopismach są szeroko cytowane, co świadczy o dużym zainteresowaniu otrzymanymi wynikami, a ponadto aktualnością podjętej przez Doktorantkę tematyki badawczej. Ponadto, Pani mgr inż. Zakrzewska wykazała się aktywnością w rozpowszechnianiu swoich wyników badań zarówno na forum krajowym jak i międzynarodowym. W moim odczuciu, podstawione cele badawcze zostały w pełni zrealizowane. Prace eksperymentalne zostały zrealizowane przy użyciu szerokiej gamy technik eksperymentalnych i zaawansowanej aparatury. Na podstawie obszernych badań eksperymentalnych Autorka pracy przybliżyła się do poznania mechanizmów otrzymywania nanocząstek mono- i bimetalicznych z prekursorów organicznych metodą wysokotemperaturową. Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego o dużym znaczeniu praktycznym i wskazuje, że mgr inż. Joanna Zakrzewska posiada szeroka wiedzę i cenne umiejętności praktyczne z zakresu chemii układów koloidalnych, metod spektroskopowych, a także elektrochemicznych. Uważam, że recenzowana praca spełnia wymagania spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki z dn. 14 marca 2003 roku (wraz z późniejszymi poprawkami) podanymi w Ustawie „Prawo o szkolnictwie wyższym” i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego i do publicznej dyskusji nad rozprawą.

dr hab. Magdalena Oćwieja prof. IKiFP PAN