



Wrocław, dn. 12.09.2023 r.

prof. dr hab. inż. Marcin Nyk
Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny
Instytut Materiałów Zaawansowanych
Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: marcin.nyk@pwr.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny WIERCIGROCH-WALKOSZ

pt.: „**Zastosowanie fosfolipidów i alkoksylanów do modyfikacji powierzchni
hydrofobowych nanocząstek**”

wykonanej pod opieką naukową promotora prof. dr hab. Mirosława Karbowiaka
oraz promotora pomocniczego dra Jakuba Cichosa

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Zespole Spektroskopii, Struktury i Elektrochemii Związków Koordynacyjnych f- i d-elektronowych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Dysertacja doktorska została napisana w formie standardowego maszynopisu i pod względem formalnym liczy 124 strony tekstu, wliczając w to rysunki, tabele oraz bibliografię (263 pozycji) i podzielona została na rozdziały obejmujące min. wstęp teoretyczny, cel i zakres pracy, część doświadczalną oraz autorskie wyniki wraz z podsumowaniem. Tekst ilustrowany jest rysunkami, wykresami oraz tabelami. Autorka rozprawy zamieściła również przydatne dla czytelnika streszczenie, wykazy skrótów i symboli oraz dodatkowo zamieściła wykaz publikacji, patentów i prezentacji konferencyjnych



stanowiących jej dorobek naukowy. Na dorobek Doktorantki związany z rozprawą doktorską składają się trzy prace opublikowane w recenzowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu międzynarodowym w obszarze fizykochemii powierzchni materiałów. Autorka odbyła, co zasługuje na uznanie, cztero-miesięczny staż naukowy w Universidad Complutense de Madrid (Hiszpania). Ponadto Doktorantka 8 razy prezentowała otrzymane wyniki na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Jest również współautorem jednego patentu i dwóch zgłoszeń patentowych.

Rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny WIERCIGROCH-WALKOSZ poświęcona jest projektowaniu i opracowaniu metodologii modyfikacji powierzchni, silnie hydrofobowych nieorganicznych nanocząstek mających na celu nadanie im hydrofilowego i koloidalnego charakteru bez pogorszenia ich pierwotnych właściwości fizykochemicznych. Rozprawa doktorska skupia się na dwóch metodach modyfikacji powierzchni hydrofobowych nanocząstek z zastosowaniem alkoksylanów oraz fosfolipidów. Tematyka lepszej funkcjonalizacji nanomateriałów jest już od wielu lat obecna w światowym obiegu literaturowym. Jednakże zainteresowanie nią nie słabnie ze względu na szerokie potencjalne możliwości poznawcze i aplikacyjne. Motywacja Doktorantki do podjęcia badań w tym obszarze jest według mnie w pełni uzasadniona. Tematyka rozprawy wpisuje się także w szeroki nurt światowych badań naukowych dotyczących dwóch ważnych, ze względu na zastosowania, grup nanomateriałów: (i) nanokryształów domieszkowanych jonami pierwiastków ziem rzadkich i wykorzystania ich zjawiska konwersji energii w górę - gdzie dwa fotony o mniejszej energii są konwertowane do jednego fotonu o większej energii (z ang. zjawisko zwane jako up-conversion) oraz (ii) niskowymiarowych materiałów półprzewodnikowych i wykorzystania wpływu ich przestrzajalnego optycznego mechanizmu zwanego efektem kwantowania rozmiarowego (z ang. quantum confinement).

Analizując przedłożony do oceny doktorat można stwierdzić, że Pani magister Katarzyna WIERCIGROCH-WALKOSZ dobrze opanowała wiedzę literaturową w obszarze swych zainteresowań naukowych, o czym świadczą liczne i aktualne prace przytoczone w cytowanym



piśmiennictwie. Znajomość dotychczasowej wiedzy jest warunkiem poprawnego postawienia celów rozprawy oraz dyskusji otrzymanych wyników i w przypadku recenzowanej pracy stanowi niewątpliwą zaletę. Najważniejszym nowym i ciekawym rozwiązaniem problemu badawczego zaprezentowanym przez Doktorantkę było niewątpliwie: (i) zbadanie wpływu różnych parametrów syntezy, takich jak katalizator, rozpuszczalnik, temperatura czy rodzaj surfaktantu, na morfologię powstałej powłoki krzemionkowej SiO_2 , na konwertującym energię w górę rdzeniu, z wykorzystaniem metody dwufazowej oraz (ii) zbadanie wpływu zamykania półprzewodnikowych kropek kwantowych siarczku srebra Ag_2S w strukturach fosfolipidowych, posiadających różne fragmenty hydrofilowe (kationowe, anionowe, neutralne bądź zawierające łańcuch polietylenoglikolowy) na rozmiar, potencjał zeta, stopień enkapsulacji oraz stabilność otrzymanych formacji.

Tematyka ta nie wyczerpuje wszystkich pytań i problemów naukowych rozwiązanych przez Doktorantkę, ale jednoznacznie wskazują na jej dojrzałość naukową, umiejętność poszukiwania ciekawych tematów, a co najważniejsze umiejętność stawiania problemów naukowych o potencjalnym znaczeniu dla nowych fotoluminescencyjnych materiałów w skali nano.

Obecnie przejdę do przedstawienia kilku zagadnień z części opisującej wyniki, które chciałbym żeby Doktorantka wyjaśniła podczas obrony:

- 1) Na stronach 5, 8 i 38 Doktorantka pisze o wysokiej wydajności kwantowej nanocząstek konwertujących w górę, ale niestety nie podaje ile ona wynosi i co ma na myśli;
- 2) W części teoretycznej przy opisie właściwości luminescencyjnych jonów pierwiastków ziem rzadkich oraz zjawisk konwersji energii, w opinii recenzenta, zabrakło pokazania schematów poziomów energetycznych z zaznaczonymi dominującymi mechanizmami i rodzajami konwersji energii w górę na opisywanych jonach czy parach jonów;
- 3) Strona 38.: Doktorantka nie podaje protokołu syntezy nanocząstek up-konwertujących $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ lub też ani literatury źródłowej. Można się jedynie tylko domyślać, że preparatyka jest opisana w zgłoszeniu patentowym - PL418496 „Hybrydowe



nanomateriały fluorescencyjne i sposób ich wytwarzania”, którego Doktorantka jest współautorem;

- 4) Doktorantka dowiodła, że dendrymetyczna, mezoporowata powłoka krzemionki powstaje wyłącznie z zastosowaniem kationowego środka powierzchniowo czynnego CTAB (bromek cetylotrimetyloamoniowy), który powszechnie wiadomo wykazuje działanie toksyczne. Na przykład obecność wolnych molekuł CTAB w roztworze może być spowodowana niedostatecznym oczyszczeniem lub desorpcją surfaktantu z powierzchni nanoczątek. Dlatego rodzi się pytanie dlaczego nie była przeprowadzona wyrywkowa kontrola cytotoxyczności modyfikowanych nanoluminoforów up-konwertujących tak jak to miało miejsce w przypadku kropek kwantowych siarczku srebra;
- 5) Doktorantka wielokrotnie (w streszczeniu str. 7, w celach i zakresach pracy str. 34 oraz w wynikach str. 48) podkreśla, że zastosowane przez nią metodyki modyfikacji powierzchni z wykorzystaniem alkoksylanów oraz fosfolipidów powinny zachowywać stabilność fizykochemiczną nanomateriałów w tym co najważniejsze nie pogarszać ich pierwotnych właściwości fotoluminescencyjnych. W związku z czym dlaczego w części eksperymentalnej dotyczącej modyfikacji nanoczątek up-konwertujących nie pokazano ani jednego widma Anty-Stokesowskiej emisji (tzn. widm up-konwersji) i nie przeprowadzono kluczowej charakterystyki optycznej dla tych materiałów tak jak to miało miejsce dla kropek kwantowych Ag₂S – str. 89 ? Na próżno widm luminescencji można również szukać w opublikowanej pracy w *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2019; 572, 1). Zaskakujący jest również fakt, że Doktorantka takie widma zmierzyła i posiada, ponieważ w części metody analityczne na stronie 44 pisze: *„Widma emisyjne nanocząstek NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ oraz UCNPs@SiO₂ zmierzono przy użyciu spektrometru fluorescencyjnego FLSP920 Edinburgh Instruments z lampą ksenonową o mocy 400 W jako źródłem wzbudzenia. Widma emisyjne rejestrowano w zakresie 450-700 nm przy wzbudzeniu falą o długości 980 nm.”*;
- 6) Na stronie 85 Doktorantka pisze o nośnikach o odpowiednich rozmiarach - cytuję *„...w przypadku obrazowania guzów nowotworowych, w celu wystarczającej akumulacji*



nośnika w guzie, wykorzystywane są te o średnicy w zakresie od 100 do 400 nm, o małej polidispersyjności.” Dlaczego w związku z czym Autorka nie wspomina nic o ważnym efekcie zwiększonej przepuszczalności i retencji (z ang. EPR - enhanced permeability and retention effect) ?;

- 7) Na ile zaproponowany mechanizm powstawania powłoki krzemionkowej SiO_2 o różnej morfologii jest uniwersalny i można by go wykorzystać do innych hydrofobowych nanocząstek ? Na ile zgromadzony bogaty materiał badawczy z powiązanymi wieloma zmiennymi parametrami syntezy wraz z zaproponowanym mechanizmem tworzenia się powłoki krzemionkowej można by było zaimplementować do algorytmów uczenia maszynowego (z ang. machine learning)?;
- 8) Strona 67.: W celu zbadania wpływu porowatości powłoki na ilość zaadsorbowanej RhB Doktorantka wybrała reprezentacyjne próbki S4, T1, T2 i T3, charakteryzujące się różną morfologią powłoki, powierzchnią właściwą i objętością porów. Dlaczego na rys. 4.18A pokazane są próbki S4, T1, T3 i T5, a na rys. 4.18B próbki S6, T1, T3 i T5 ? W dalszej analizie Doktorantka opisuje ponownie próbki oznaczone jako S4, T2, T3 i T1.

Podsumowując każdą część rozprawy doktorskiej przedłożonej przez Panią mgr Katarzynę WIERCIGROCH-WALKOSZ oceniam poprawnie, wskazując na kompetencję doktorantki oraz prawidłową umiejętność analizy, interpretacji wyników i rozwiązywania problemów naukowych. Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim przez obowiązujące przepisy prawa i **wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie magister Katarzyny WIERCIGROCH-WALKOSZ do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.**

Marcin Nyk