

Imię i nazwisko recenzenta:

18.12.2025, w Brnie

Prof. Dr. hab. Eric Daniel Głowacki

Dane adresowe:

CEITEC VUT

Purkyňova 123

Brno 61200

Czechy

Recenzja pracy doktorskiej

mgr. Taral Patel

pod tytułem Organiczne monowarstwy jako powłoki ochronne w urządzeniach bioelektronicznych

przygotowanej pod kierunkiem:

dr hab. inż. Katarzyna Krukiewicz, prof. PŚ

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera następujące elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;
- 2) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy ultracienkich powłok opartych na organicznych monowarstwach jako funkcjonalnych interfejsów dla implantowalnych urządzeń bioelektronicznych, których celem jest połączenie stabilności elektrochemicznej z biologicznie selektywnymi interakcjami komórkowymi. Praca jest zorganizowana jako zbiór publikacji składowych. Artykuł 1 (P1) ma charakter artykułu przeglądowego/perspektywicznego i przedstawia organiczne monowarstwy (np. elektrografting diazoniowy/jodoniowy oraz tiolowe samoorganizujące się monowarstwy) jako modułowe narzędzia do inżynierii interfejsów elektroda–tkanka oraz do kotwiczenia polimerów przewodzących i biomolekuł, uzasadniając to podejście w kontekście bioelektrod z metali szlachetnych.

Eksperymentalny rdzeń rozprawy rozwinięto w P2–P3, które wykorzystują warstwy pochodzące z soli diazoniowych na platynie w celu umożliwienia biofunkcjonalizacji i modulowania odpowiedzi komórek nerwowych, oraz w P4–P5, które rozszerzają podejście inżynierii powierzchni na właściwości istotne z punktu widzenia funkcjonowania urządzeń. W P2 i P3 elektrograftowane warstwy arylowe na platynie zapewniają kowalencyjne miejsca kotwiczenia dla poli-L-lizyny i lamininy, co skutkuje zwiększoną adhezją neuronów, intensywniejszym wzrostem neurytów oraz zahamowaniem ruchliwości astrocytów. P4 wprowadza warstwy elektrograftowane pochodzące z soli jodoniowych jako międzywarstwy poprawiające adhezję PEDOT:PSS do platyny, argumentując, że zwiększona zwilżalność i kompatybilność międzyfazowa prowadzą do lepszej adhezji polimeru i poprawy właściwości elektrochemicznych. P5 bada mieszane tiolowe samoorganizujące się monowarstwy na złocie jako minimalistyczną strategię modulowania chemii powierzchni, impedancji oraz interakcji neuron–glej.

W rozprawie występują jednak problemy eksperymentalne, które obniżają moją ogólną ocenę jej jakości naukowej. Najpoważniejszym zastrzeżeniem jest fundamentalny problem czystości powierzchni platyny, który wpływa na interpretację kilku kluczowych wyników. W wielu badaniach podawane kąty zwilżania wodą dla „gołej” platyny osadzonej metodą napyłania wynoszą około 70–80°, co nie jest charakterystyczne dla czystej platyny ani tlenków platyny. Czyste powierzchnie platyny są silnie hydrofilowe i wykazują kąty zwilżania wodą zbliżone do 0°. Tak wysokie wartości kąta zwilżania jednoznacznie sugerują, że elektrody platynowe były zanieczyszczone zanieczyszczeniami organicznymi jeszcze przed eksperymentami elektrograftingu. Problem zanieczyszczeń powierzchni platyny i towarzyszący im wzrost kąta zwilżania jest dobrze znany w literaturze. Zakres 70–80° odpowiada powierzchni całkowicie pokrytej zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami organicznymi. Autor powinien był dochować należytej staranności, sprawdzając wartości kąta zwilżania platyny opisane w literaturze.

Taka interpretacja nieczystej platyny jest zgodna z opisanym procesem wytwarzania, w którym platyna była napyłana w układzie ewakuowanym przy użyciu pompy rotacyjnej. Układy napyłania oparte na pompach rotacyjnych są powszechnie znane z wprowadzania zanieczyszczeń węglowodorowych lub fluoroorganicznych (szczególnie gdy stosowane są fluorowane oleje, takie jak Fomblin), które mogą być zawarte w plazmie i osadzone na rosnącej warstwie. W wysokiej jakości wytwarzaniu cienkich warstw standardowo stosuje się suche pompy spiralne i/lub wielostopniowe układy wysokiej próżni, aby uniknąć takich zanieczyszczeń. Fakt, że celowe graftowanie cząsteczek organicznych prowadzi następnie do obniżenia kąta zwilżania w porównaniu z „gołą” platyną, dodatkowo wspiera wniosek, że wyjściowa powierzchnia platyny była już zanieczyszczona. Pomimo suboptymalnego przygotowania cienkich warstw, powierzchnia platyny mogła zostać łatwo oczyszczona. Standardową i powszechnie akceptowaną metodą przygotowania czystych elektrod platynowych jest czyszczenie elektrochemiczne, na przykład poprzez anodowe wytworzenie tlenku, a następnie katodową ewolucję wodoru w elektrolicie zasadowym. Kilka takich cykli

zazwyczaj prowadzi do odtwarzalnie czystej powierzchni platyny o kącie zwilżania bliskim 0° . Nawet samo czyszczenie katodowe powinno być wystarczające. Brak jakiegokolwiek etapu czyszczenia elektrochemicznego stanowi poważne uchybienie metodologiczne na poziomie badań doktorskich z zakresu elektrochemii. Ta „brudna platyna” o kącie zwilżania około 80° jest niestety wykorzystywana jako punkt odniesienia w dwóch pracach wchodzących w skład rozprawy.

Problem czystości powierzchni platyny w szczególności podważa wniosek Artykułu 4, w którym stwierdza się, że poprawiona adhezja PEDOT:PSS wynika ze zwiększonej hydrofilowości indukowanej przez elektrograftowane cząsteczki. Ponieważ punktem odniesienia jest silnie zanieczyszczona i nietypowo hydrofobowa „kontrolna” platyna, wniosek ten jest mało przekonujący i grozi porównaniem typu „Chochół”. Co więcej, możliwa jest alternatywna interpretacja: hydrofilowa, czysta powierzchnia platyny może zatrzymywać wodę na granicy faz i prowadzić do stosunkowo luźnego kontaktu polimer-metal, podczas gdy umiarkowanie mniej hydrofilowa, organicznie zmodyfikowana powierzchnia może sprzyjać bardziej zwartemu i mechanicznie stabilnemu interfejsowi. Bez właściwego oczyszczenia platyny nie da się rozdzielić tych efektów.

W Artykule 1 sekcja dotycząca złota zawiera stwierdzenie, że złoto jest „znane ze swojej obojętności”, co jest mylące w kontekście elektrod biomedycznych. W środowiskach fizjologicznych o wysokim stężeniu chlorków złoto może ulegać korozji poprzez tworzenie rozpuszczalnych chlorków złota, a ponadto wykazuje ono silną aktywność katalityczną w dwuelektronowej reakcji redukcji tlenu, prowadzącej do powstawania nadtlenu wodoru. Oba te procesy ograniczają bezpieczne stosowanie elektrod złotych w bioelektronice, o ile nie zostaną zastosowane odpowiednie strategie pasywacji. Choć przegląd słusznie podkreśla znaczenie chemii tiol-złoto, pominięcie tych dobrze znanych ograniczeń elektrochemicznych jest istotnym przeoczeniem. Koncepcja pasywacji złota za pomocą tioli jako sposobu złagodzenia tych problemów jest bardzo interesująca i dobrze współgra z kierunkiem eksperymentalnym Artykułu 5, jednak praca ta nie analizuje aktywnej stymulacji, pojemności wstrzykiwania ładunku ani bezpiecznych okien pracy dla elektrod złotych modyfikowanych tiolami, co znacząco wzmocniłoby jej wartość naukową.

Występują również punkty niejednoznaczności metodologicznej i niespójności interpretacyjnej. W badaniach elektrograftingu na platynie voltamperogramy cykliczne wykazują duże prądy katodowe w zakresie potencjałów charakterystycznym dla redukcji tlenu oraz redukcji tlenków platyny. Rozprawa przypisuje te sygnały głównie redukcji soli diazoniowych lub jodoniowych i następującej pasywacji powierzchni, jednak brak jest jednoznacznej informacji o odgazowaniu elektrolitu. Dla doświadczanego elektrochemika podobieństwo tych prądów do prądów redukcji tlenu budzi wątpliwości, ponieważ malejące prądy w kolejnych skanach mogą również wynikać z lokalnego wyczerpywania tlenu. Chociaż autor mógł faktycznie stosować przepłukiwanie elektrolitu gazem obojętnym, brak dokumentacji osłabia zaufanie do tej interpretacji.

Wreszcie, niektóre interpretacje spektroskopii impedancyjnej są nieprecyzyjne. Stwierdzenia, że powłoki „nie pogarszają przewodnictwa” na podstawie podobnego kształtu krzywych impedancyjnych nie są technicznie poprawne. Zmiany modułu impedancji i fazy odzwierciedlają zmiany pojemności warstwy podwójnej oraz oporu przeniesienia ładunku, a nie „przewodnictwo” w ścisłym sensie. Dodatkowo, zachowanie „kontrolnej” platyny różni się pomiędzy poszczególnymi pracami — czasami wykazuje ona wyższą, a czasami niższą impedancję niskoczęstotliwościową w porównaniu z powierzchniami modyfikowanymi — bez spójnego i jasno uzasadnionego wyjaśnienia.

3. Wniosek końcowy

Pomimo wskazanych powyżej uchybień technicznych i metodologicznych, rozprawa doktorska wykazuje zdolność Doktoranta do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Autor zaplanował i zrealizował szeroki zakres badań eksperymentalnych, posługiwał się zaawansowanymi metodami modyfikacji powierzchni oraz analiz elektrochemicznych i biologicznych, a uzyskane wyniki potrafił zestawić w spójną narrację naukową. Praca dowodzi umiejętności formułowania problemów badawczych, doboru adekwatnych metod oraz krytycznej interpretacji danych, co spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim.

Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Zaproponowane w niej podejście polegające na wykorzystaniu ultracienkich, kowalencyjnie zakotwiczonych monowarstw organicznych do inżynierii interfejsów elektroda–tkanka wnosi nową jakość do badań nad bioelektronicznymi elektrodami. Przedstawione wyniki, obejmujące zarówno aspekty elektrochemiczne, jak i biologiczne, poszerzają aktualny stan wiedzy i mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych badań oraz zastosowań praktycznych.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

prof. Eric Daniel Glowacki

Podpisano odręcznie przez autora

.....
(podpis recenzenta)