

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Wiencha nt. „Zredukowane tlenki grafenu wzbogacone w azot jako materiał elektrodowy sensorów elektrochemicznych”

Wśród metod umożliwiających wytwarzanie grafenopochodnych nanostruktur węglowych ważne miejsce zajmują metody pozwalające otrzymać zredukowany tlenek grafenu z wbudowanymi heteroatomami np. azotem. Można to osiągnąć różnymi sposobami, albo wykorzystując podczas przekształcania tlenku grafenu w rGO prekursor bogaty w azot np. mocznik, albo stosując wygrzewanie w atmosferze amoniaku. Materiały takie mogą znaleźć różne zastosowania, m.in. w elektroanalizie, superkondensatorach czy bateriach jako materiał elektrodowy. O zainteresowaniu tą tematyką świadczy rosnąca liczba poświęconych jej publikacji. Modyfikowanie rGO przez wprowadzenie azotu w postaci określonych grup funkcyjnych umożliwia uzyskiwanie istotnych zmian jego właściwości zgodnych z planowanymi zastosowaniami. Badania prowadzone w licznych ośrodkach naukowych nie doprowadziły jeszcze do wyjaśnienia wielu zagadnień tej tematyki. Jest ona perspektywiczna zarówno w aspekcie badań podstawowych, jak i aplikacyjnym. Opiniowana rozprawa doktorska mieści się w tym nurcie. Podjęte badania zostały ukierunkowane na określenie wpływu różnych parametrów procesowych podczas wytwarzania zredukowanych tlenków grafenu wzbogaconych w azot w aspekcie ich wykorzystania jako materiału elektrodowego sensorów elektrochemicznych. Mgr inż. Piotr Wiench analizował wiele układów, a podczas ich wytwarzania stosowane były różne parametry procesowe. Generalnie, przeprowadzone badania skoncentrowane były na otrzymywaniu nanostruktur grafenowych o pożądanym właściwościach. Głównym celem ocenianej pracy było opracowanie metod wytwarzania modyfikowanych preparatów zredukowanego tlenku grafenu przydatnych w elektroanalizie jako sensorów oznaczania neuroprzekaźników katecholaminowych: dopaminy i epinefryny. Hydrotermalnemu procesowi poddawane były tlenki grafenu z użyciem modyfikatorów – dopantów azotowych: amitrolu, jolidanu i mocznika.

Na powierzchnię otrzymanych zredukowanych tlenków grafenu wprowadzane też były nanocząstki Au.

Ogólnie można stwierdzić, że podjęte w recenzowanej pracy zagadnienia odznaczają się oryginalnością na tle opublikowanych dotąd w literaturze dokonań. Rozprawa obejmuje 168 stron.

Pracę rozpoczyna po krótkim *Wprowadzeniu* liczący 42 strony *Przegląd literatury*, który mgr inż. Piotr Wiench podzielił na pięć podrozdziałów. Pierwszy podrozdział poświęcony jest strukturze i właściwościom zredukowanego tlenku grafenu. W drugim podrozdziale omówione są struktura i właściwości rGO domieszkowanego azotem. Tematem następnego podrozdziału są metody otrzymywania materiałów grafenowych. Przedstawione są w nim kolejno tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu, rGO wzbogacony w azot i synteza kompozytów materiałów grafenowych z nanocząstkami metali. W kolejnym podrozdziale omówione są sensory chemiczne: ich podział i zasada działania oraz sensory elektrochemiczne. Ostatni – piąty podrozdział poświęcony jest właściwościom, funkcji i metodom oznaczania wybranych elektroaktywnych neuroprzekaźników katecholaminowych. Omówione są tam kolejno: krótko dopamina i epinefryna oraz metody ich oznaczania, a następnie zastosowanie materiałów grafenowych i ich kompozytów w sensorach elektrochemicznych do detekcji dopaminy i epinefryny (jako materiałów elektrodowych). W ramach tego ostatniego zagadnienia, blisko związanego z tytułem rozprawy, Autor zgromadził i omówił wiele najnowszych pozycji literaturowych – 24, z czego znacząca większość pochodzi z ostatnich pięciu lat (w tym 8 pozycji z lat 2017-2019). Artykuły te były publikowane w większości w renomowanych czasopismach o wysokiej wartości IF (około połowa z nich miała  $IF > 6$ ). Świadczy to o aktualności podjętej tematyki, zarówno w aspekcie badań podstawowych, jak i aplikacyjnym.

Omawiane w części literaturowej zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana w tej części pracy literatura (194 pozycje spośród 250 w całej pracy) pozwoliła Autorowi przedstawić aktualny stan wiedzy na temat otrzymywania i właściwości materiałów grafenowych oraz możliwości ich wykorzystania w sensorach do oznaczania elektroaktywnych neuroprzekaźników katecholaminowych.

Biorąc to za punkt wyjścia mgr inż. Piotr Wiench sformułował podstawowy cel pracy, którym była synteza materiałów grafenowych w postaci zredukowanych tlenków grafenu i rGO

domieszkowanych azotem (o różnym składzie elementarnym i dystrybucji połączeń azotowych) oraz ich zastosowanie jako materiałów elektrodowych elektrochemicznych sensorów do wykrywania dopaminy i epinefryny.

Dalej następuje krótka *Część doświadczalna* złożona z czterech podrozdziałów. W pierwszym z nich podane są zastosowane w badaniach odczynniki chemiczne i materiały. W następnym przedstawiony jest sposób przeprowadzenia syntezy materiałów grafenowych (poczynając od tlenku grafenu, poprzez zredukowany tlenek grafenu, dalej wzbogacanie go w azot i wreszcie wytworzenie kompozytu z nanocząstkami złota). W trzecim podrozdziale przedstawione są zastosowane w pracy metody charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych materiałów grafenowych (badania mikroskopowe – SEM, FESEM/EDX, AFM; analiza elementarna; spektroskopia w podczerwieni FTIR, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS, pomiar przewodnictwa elektrycznego). Ostatni z podrozdziałów poświęcony jest zastosowanym metodom i technikom badań elektrochemicznych (woltamperometria CV i DPV oraz spektroskopia impedancyjna; przedstawiony jest też wykorzystywany w nich układ doświadczalny oraz procedury wykonywania badań i niezbędnych obliczeń do interpretacji wyników).

Rozdział V. *Wyniki badań* (najobszerniejszy – 75 stron) stanowi zasadniczą część rozprawy. Składa się z trzech podrozdziałów. W pierwszym bardzo krótkim przedstawione są zwięźle wyniki badań morfologii, składu i struktury tlenku grafitu i tlenku grafenu. Drugi z podrozdziałów (najobszerniejszy) poświęcony jest wpływowi funkcjonalizacji materiału grafenowego stosowanego jako aktywny materiał elektrodowy do detekcji dopaminy i epinefryny. Podzielony jest na trzy podpunkty odnoszące się kolejno do wpływu: grup azotowych, obecności tlenu oraz na koniec azotu i nanocząstek złota. W każdym z tych podpunktów (5.2.1-5.2.3) analizowane są kolejno trzy zagadnienia: morfologia i struktura materiałów, detekcja dopaminy i detekcja epinefryny. W ostatnim podpunkcie jest jeszcze rozpatrywana elektrodepozycja nanocząstek złota. Tematem trzeciego podrozdziału (5.3), o bardziej aplikacyjnym charakterze, jest zredukowany tlenek grafenu wzbogacony w azot z nanocząstkami złota jako materiał elektrodowy sensora elektrochemicznego. Jego układ jest analogiczny jak w podpunkcie 5.2.3, ale w pierwszym podpunkcie (5.3.1) rozważanym zagadnieniem jest optymalizacja parametrów elektrodepozycji nanocząstek złota. Po zwięźle przedstawionej charakterystyce otrzymanych materiałów (morfologia i struktura) obszernie i bardzo szczegółowo omówione są wyniki badań ich zastosowania w detekcji dopaminy i

epinefryny. Zrealizowany został bardzo bogaty program badawczy. Wyniki badań prezentowane są aż na 59 rysunkach i w 30 tabelach w rozdziale V. *Wyniki badań*.

Ogólnie wyników w rozdz. VI, w postaci widm (FTIR, XRD, Ramana), zdjęć SEM czy AFM, krzywych TG, jest zresztą znacznie więcej niż formalnie numerowanych rysunków, często na jednym są to zestawy po kilka (2 do 6) zdjęć lub widm. Najczęściej wykorzystywanymi metodami badawczymi były woltamperometria cykliczna (aż 22 rys. z CV) i różnicowa woltamperometria pulsowa (14 rys. z DPV). Wynikało to bezpośrednio z tytułu i celu rozprawy. Ogólnie można stwierdzić, że przeprowadzone syntezy i badania otrzymanych materiałów wymagały zrealizowania nie tylko obszernego ale i dobrze zaplanowanego programu badawczego.

Wybrane uzyskane wyniki są zestawione w tabeli 37, porównane z wynikami literaturowymi (tab. 38 i 39) i przedyskutowane w rozdziale VI. **Podsumowanie**. Całość opiniowanej rozprawy kończy rozdział **VII. Wnioski**. Zawartych jest w nim dziewięć istotnych wniosków. W pierwszym wskazana została rola rodzaju prekursora azotu w uzyskiwanych ilościach i rodzaju grup azotowych w produktach hydrotermalnej obróbki tlenku grafenu. W drugim - wpływ rodzaju grup szczególnie pirolowych w wyniku użycia mocznika w detekcji dopaminy i epinefryny za pomocą elektrody GCE modyfikowanej N-rGO. Dalszy wniosek dotyczył skutków użycia amitrolu – zwiększenie temperatury, czasu i dodatkowe wygrzewanie w amoniaku zwiększały zawartość grup pirydynowych. Czwarty wniosek dotyczył natomiast zawartości tlenu w materiale elektrodowym GCE/N-rGO, jej wzrost zwiększał czułość detekcji DA i EF, a także selektywność. W kolejnym wniosku Autor powraca do obróbki hydrotermalnej GO w obecności mocznika i stwierdza, że w dystrybucji połączeń azotowych istotną rolę odgrywa czas procesu. Kolejne trzy wnioski poświęcone są efektom elektrodepozycji nanocząstek Au. Obserwuje się osadzenie wielościennych nanostruktur Au na grupach azotowych i tlenowych. Modyfikacja GCE takim kompozytem poprawia wartości granicy wykrywalności i selektywności detekcji DA i EP. Najlepszymi parametrami charakteryzowała się elektroda GCE/AG-Ur-180-24/Au: dzięki wysokiemu przewodnictwu elektrycznemu, dużej zawartości grup pirolowych i oczywiście obecności Au. W ostatnim wniosku zostało natomiast stwierdzone, że wartości parametrów pracy sensorów DA są lepsze niż w przypadku EP ze względu na odwracalny i prostszy mechanizm reakcji redoks. Ogólnie można stwierdzić, że cele pracy zostały przez Autora z powodzeniem zrealizowane.

Lektura pracy nasuwa kilka uwag, część o charakterze dyskusyjnym.

W pracy stosowane są do wytworzenia tlenku grafenu dwa rodzaje grafitu: syntetyczny komercyjny AG-239L C-ENERGY KS 6L (TimCal) oraz otrzymany z paku węglowego BT3a (INCAR-CSIC, Oviedo). Dokładnie zbadane i opisane są jednak tylko GRO i GO otrzymane z grafitu AG (rys.17-20, tabele 7-8). Dla grafitu BT3a już nie. Pełne informacje o nim są zawarte w publikacji: C. Botas, P. Alvarez, C. Blanco, R. Santamaria, M. Granda, P. Ares, F. Rodriguez-Reinoso, R. Menendez, The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 275–282. Niestety artykuł ten nie jest zacytowany w opiniowanej pracy doktorskiej, nie są też wykorzystane zawarte w nim informacje i wyniki. Badania nad poszczególnymi zagadnieniami prowadzone były dla preparatów pochodzących tylko z jednego bądź tylko drugiego z grafitów. Wyniki badań dla preparatów wytworzonych z grafitu AG są przedstawione w innych podpunktach niż te z grafitu BT3a (tylko 5.2.2). Warunki ich otrzymywania z obu grafitów (temperatura, czas, rodzaj prekursora azotu) są różne. Poza jednym rodzajem końcowego preparatu N-rGO-Am-180-8: AG-Am-180-8 i BT3a-Am-180-8 (oba otrzymane z różnych grafitów, ale z zastosowaniem jednakowych procedur). Nie są one jednak ze sobą porównane. Niektóre właściwości obu tych preparatów można znaleźć w tabelach 9-11 (AG-Am-180-8) i tabelach 16-18 (BT3a-Am-180-8). Może warto było skomentować wpływ właściwości użytego grafitu na właściwości otrzymanych zmodyfikowanych rGO.

Dane w tabeli 37 (ostatnie dwie kolumny) są częściowo inne niż analogiczne zawarte w tabeli 14. Podobnie dane w tabeli 37 (w przedostatniej kolumnie) jedna pozycja różni się od zawartej w tabeli 21.

Podpunkty 2.5.5 i 2.5.6 powinny mieć inną numerację, są one bowiem częściami podpunktu 2.5.4. Czyli powinny być oznaczone odpowiednio 2.5.4.1 i 2.5.4.2. Wskazuje na to brak tekstu po tytule podpunktu 2.5.4 i bezpośrednio pod nim umieszczony tytuł podpunktu 2.5.5 (napisany nawet mniejszą czcionką).

Cytowana na str. 122 praca [225] nie pasuje tematycznie do zdania „...nanostruktury o wielkościach 200-400 nm o kanciastych, wielościennych kształtach [225]. ...” Chodzi tu o nanocząstki Au, a wspomniany artykuł E. Demianenko et al., A theoretical study on ascorbic acid dissociation in water clusters, *J.Mol. Model.* 20 (2014) 2128 dotyczy innego zagadnienia.

Na rys. 23 i wielu innych te same preparaty nazywane są różnymi symbolami np. N-rGO-Am-180-8 (na rysunku), a AG-Am-180-8 w podpisie pod tym rysunkiem.

Na str. 56 równanie (6) i wielokrotnie w tekście używany jest termin limit detekcji LD, a w elektroanalizie i ogólnie analizie chemicznej zwykle używany jest termin granica wykrywalności (ang. Limit of Detection) – LOD.

Na str. 135 w przedostatnim wierszu jest błędnie napisane nanocząsteczkami Au zamiast nanocząstkami.

Powyższe uwagi nie wpływają na całkowicie pozytywną ocenę całości rozprawy.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska całkowicie spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U., Nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami.

Autor jasno określił zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacząco poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie wykorzystania modyfikowanych preparatów zredukowanego tlenku grafenu w elektroanalizie jako materiału elektrodowego sensorów oznaczania neuroprzekaźników katecholaminowych. Na podkreślenie zasługuje zrealizowanie dobrze zaplanowanego obszernego programu badawczego. Zwracam się więc do Komisji ds. Stopni Naukowych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr inż. Piotra Wiencha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



*Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski*