

UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA



Toruń, 05.10.2020

Prof. dr hab. Stanisław Biniak,
Wydział Chemii
Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy

RECENZJA

**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Wiencha
pt. „Zredukowane tlenki grafenu wzbogacone w azot jako materiał elektrodowy sensorów
elektrochemicznych”**

Recenzowana rozprawa doktorska jest afiliowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Promotorami pracy są Prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz oraz Prof. Rosa Menendez z Instituto Nacional del Carbon w Oviedo (Hiszpania). Ocenę pracy przeprowadzono na zlecenie, i zgodnie z uchwałą, Komisji do Spraw Naukowych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej.

Tematyka rozprawy

Oceniana rozprawa jest pracą w pełni eksperymentalną, interdyscyplinarną i miała na celu uzyskanie nowych, oryginalnych materiałów na bazie zredukowanego tlenku grafenu możliwych do zastosowania w elektrochemicznych sensorach wybranych związków aktywnych biologicznie (neuroprzekaźników). Podjęta tematyka wpisuje się w najbardziej aktualne trendy działań badawczych mających na celu uzyskanie szybkich, prostych i bezpośrednich technik oznaczeń tych związków w diagnostyce klinicznej. Badania przebiegu reakcji elektrochemicznej oraz mechanizmów odpowiedzialnych za polepszanie parametrów detekcji na wybranych materiałach elektrodowych wnoszą cenny wkład w wiedzę o takich układach i przyczyniają się do uzyskania lepszych rozwiązań co do budowy i składu elektrod sensorowych, a otrzymywane wyniki i ich dyskusja posiada znaczącą rangę poznawczą.

Ocena merytoryczna

Część literaturowa rozprawy to obszerny (blisko 40 stron) przegląd zagadnień związanych z podjętą tematyką rozprawy i w kolejnych podrozdziałach zawiera najistotniejszą informację o materiale węglowym przewidywanym jako elektroda pracująca, sensorach różnorodnych substancji z uwzględnieniem analitów organicznych oraz o właściwościach i metodach detekcji elektroaktywnych neuroprzekazników katecholaminowych. Szczególnie dużo uwagi Doktorant poświęcił, zgodnie z tematem rozprawy, studiom literaturowym dotyczącym metod otrzymywania materiałów grafenowych na bazie tlenków grafenu oraz sposobom ich modyfikacji. Redukcja tych tlenków oraz wzbogacanie ich struktury w azot i modyfikacja nanocząstkami metali w celu uzyskania materiałów elektrodowych sensorów elektrochemicznych do detekcji neuroprzekazników jest niezwykle aktualna o czym świadczą daty cytowanych publikacji – zdecydowana większość od 2015 do bieżącego roku. Wysoko oceniam tę część pracy, która przygotowana jest bardzo kompetentnie i świadczy o doskonałej znajomości światowej literatury dotyczącej przedmiotu badań. **Jedyną drobną usterką zauważoną w tekście to niefortunny podpis (z błędem literowym) pod schematem typowego układu do badań cyklowoltamperometrycznych (Rys. 7, str. 25) jako schematu konstrukcji sensora elektrochemicznego.** W oryginale cytowanej pracy schemat ten był wzbogacony o element przedstawiający elektrodę pracującą co zostało pominięte przy jego kopiowaniu.

Wnikliwa analiza literatury pozwoliła Doktorantowi sformułować cele pracy, a przede wszystkim postawić tezę badawczą o istotnej roli powierzchniowych związków azotu i tlenu oraz depozytów metalicznego złota naniesionych na grafenowy materiał elektrodowy w procesach elektrochemicznej detekcji dopaminy i epinefryny. Za tym idzie dobór odpowiednich metod charakteryzowania materiałów elektrodowych i sposobów pomiarów elektrochemicznych syntetycznie zilustrowanych na rys.13 prezentującym zakres podjętych badań.

Część eksperymentalną rozprawy rozpoczynają opisy: procedury syntezy tlenku grafenu (GO) z dwóch rodzajów grafitu, sposobu hydrotermalnej redukcji GO, metod wzbogacania w azot zredukowanych próbek GO oraz procesu elektrodpozycji nanocząstek złota na powierzchni elektrod GC pokrytych badanymi preparatami zredukowanych tlenków grafenu. Szczególnie interesującym są tu zastosowane metody syntezy bogatych w azot preparatów zredukowanego tlenku grafenu drogą hydrotermalnej obróbki GO w obecności nadmiarowej ilości związków azotoorganicznych.

Drobnym zastrzeżeniem jest tu celowość tworzenia samodzielnej tabeli (Tabela 6, str. 51) dla jednego preparatu. Na uznanie zasługuje dobór metod charakteryzowania fizykochemicznych właściwości materiałów elektrodowych. Morfologię i strukturę powierzchni określono badaniami mikroskopowymi (SEM i FESEM z przystawkami EDX) a powierzchniowy

skład pierwiastkowy oznaczono metodą XPS. Skład pierwiastkowy i rodzaj grup funkcyjnych oznaczono stosując odpowiednio analizę elementarną i spektroskopię w podczerwieni. Dodatkowo wykonano pomiary przewodnictwa elektrycznego materiałów elektrodowego – ważnego parametru decydującego o pracy elektrody elektrochemicznej. **Brak w tej części danych literaturowych uzasadniających np. wybór energii wiązań przypisywanych odpowiednim połączeniom powierzchniowym (w metodzie XPS) czy też sposobu pomiaru przewodnictwa.** Tę część pracy kończy opis metod zastosowanych do scharakteryzowania elektrochemicznych właściwości materiałów grafenowych i ich wykorzystania jako sensorów. W tym celu otrzymywane materiały węglowe nanoszono na powierzchnię oczyszczonej handlowej elektrody z węgla szklistego (GCE) uzyskując elektrodę pracującą do badań w typowym układzie trójelektrodowym. Metodą cyklowoltamperometryczną wyznaczono wielkości prądów faradajowskich i pojemnościowych w obecności testowanych depolaryzatorów i najbardziej korzystną wartość pH roztworu elektrolitu. Technika spektroskopii impedancyjnej oszacowano oporności materiału elektrodowego w reakcji przeniesienia ładunku i dyfuzji depolaryzatora. Do celów analitycznych zastosowano różnicową woltamperometrię pulsową wyznaczając granicę detekcji oraz zakresy liniowości krzywych kalibracyjnych w oparciu o wielkość prądów pików utleniania depolaryzatorów. **Prosił bym tu o wyjaśnienie czym Doktorant sugerował się wybierając sposoby badania powtarzalności i stabilności pracy elektrod sensorowych?**

We wszystkich etapach działań badawczych Doktorant wykazał się inwencją twórczą stosując autorskie lub zaadoptowane metody preparatywne i techniki laboratoryjne. Właśnie to nagromadzenie metod preparatywnych i badawczych, pozwalających uzyskać wyniki o znaczącej randze poznawczej i aplikacyjnej jest jednym z ważnych powodów do wysokiej oceny Doktoranta i tej części jego pracy.

Najistotniejszą, zarówno objętościowo jak i merytorycznie częścią pracy jest opis wyników i ich dyskusja. Autor najpierw scharakteryzował wyjściowe materiały grafenowe, po czym szczegółowo zbadał skutki ich modyfikacji grupami zawierających azot, tlen oraz elektrodepozycją nanocząstek złota na morfologię i strukturę otrzymanych materiałów elektrodowych. Następnie dokonał pełnej charakterystyki elektrochemicznego zachowania się elektrod z naniesionymi preparatami w celu określenia ich skuteczności w detekcji wspomnianych wyżej związków neuroprzekaznikowych w roztworach wodnych buforu fosforanowego. Dla każdej grupy materiałów elektrodowych i każdego analitu, w sposób w miarę ujednoczony przedstawione zostały wyniki badań ich struktury i właściwości fizykochemicznych, a następnie zilustrowano przebieg krzywych CV i wykresy Nyquista w celu oceny jakości odpowiedzi elektrochemicznej depolaryzatora. W

kolejnym etapie metodą CV optymalizowano współczynnik pH roztworu wyznaczając zależność wielkości prądu i potencjału piku anodowego od tego parametru a następnie, dla optymalnej wartości pH, wyznaczano obszar kinetyczny reakcji i elektrochemicznie aktywną powierzchnię właściwą elektrody z zależności natężenia prądu piku od pierwiastka z szybkości skanowania potencjałem. Finałem każdej serii badawczej było uzyskanie dla każdego układu: materiał elektrodowy/analit, krzywych kalibracyjnych z wykorzystaniem techniki różnicowej voltamperometrii pulsowej. Badania kalibracyjne pozwoliły, dla każdego układu, wyznaczyć limity detekcji, zakresy liniowości i czułość oznaczenia stężenia analitów. Ilościowo, przedstawiono rezultaty badań dla dziesięciu rodzajów materiałów elektrodowych różniących się zawartością azotu i tlenu powierzchniowego oraz obecnością depozytów nanocząstek złota oraz dwóch analitów (łącznie dwadzieścia układów). **Jestem pod ogromnym wrażeniem solidności przeprowadzonych badań, ich precyzyjnego opisu i wyrazistego sposobu zaprezentowania wyników.** Zebrany materiał doświadczalny pozwolił Doktorantowi nie tylko na wytypowanie najlepszych materiałów możliwych do zastosowania w detekcji związków katecholaminowych, ale dodatkowo pozwolił sformułować szereg istotnych spostrzeżeń i wniosków dotyczących zmian właściwości badanych materiałów grafenowych pod wpływem zastosowanych procedur modyfikacyjnych. O osiągnięciu celów pracy świadczą wyniki w Tabelach zbiorczych zaprezentowanych przez autora w podsumowaniu, w których zestawiono uzyskane parametry detekcji, a dla najlepszych materiałów elektrodowych porównano je z wynikami zamieszczonymi w literaturze. Przy zbliżonych wartościach limitów detekcji i liniowości zakresu pracy otrzymane przez Doktoranta materiały elektrodowe wykazywały często kilkakrotnie wyższą czułość w oznaczaniu badanych związków. Dodatkową, istotną wartością pracy to analiza rezultatów badawczych, częściowo zestawiona we wnioskach, wskazująca na skuteczność zastosowanych metod modyfikacji chemicznej struktury powierzchni materiałów grafenowych i możliwości regulowania ilości grup funkcyjnych zawierających azot i tlen. Wiedza taka jest istotna również w przypadkach poszukiwań materiałów do innych zastosowań w procesach elektrochemicznych (dla kondensatorów o dużej pojemności) czy katalitycznych.

Drobne usterki redakcyjne zauważone w tekście tego rozdziału pracy to pewna niezgodność w opisie preparatów zamieszczana na niektórych rysunkach i w podpisach pod rysunkami (np. rys 23, 26, 27, itd.) oraz brak nagłówka kolumny w tabeli 39.

Umiejętny dobór metod badawczych, głęboka interpretacja wyników uzyskiwanych tymi metodami oraz aplikacyjność rezultatów działań badawczych świadczą o niezwyklej predyspozycji do pracy doświadczalnej, wnikliwości i rzetelności naukowej Doktoranta. Podsumowanie wyników badań i przedstawione wnioski wskazują na pełną realizację założonych celów i potwierdzają tezę

Autora o istotnym wpływie powierzchniowych grup zawierających azot i tlen na detekcyjne właściwości grafenowych materiałów elektrodowych.

Przedstawiona analiza strony redakcyjnej, brak istotnych uwag dotyczących redakcji tekstu a także nieliczne błędy i uchybienia edytorskie czy potknięcia językowe, wybitnie wskazują na staranność Autora w redagowaniu treści rozprawy. Czytelna szata graficzna, precyzja opisów przebiegu i wyników eksperymentu, a przede wszystkim logiczne przedstawienie treści kolejnych rozdziałów wskazują na w pełni ukształtowaną i dojrzałą osobowość badacza, na zdolność analitycznego myślenia i umiejętność łączenia pracy eksperymentatorskiej z wnikliwą analizą wyników i ich interpretacją. Przedstawione wcześniej nieliczne uwagi w żadnej mierze nie mają wpływu na szczególnie wysoką ocenę pracy. Jestem pod wrażeniem starannie opracowanej części eksperymentalnej pracy, wysokiej wartości naukowej wyników w niej zawartych i ich dogłębnej interpretacji. Należy również zauważyć, że wyniki badań (od 2017 roku) były w znacznej mierze publikowane, co wskazuje na istotną weryfikację dokonań badawczych Doktoranta.

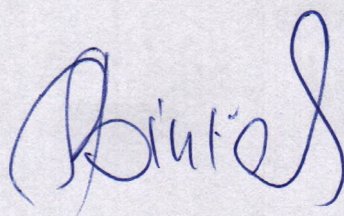
Podsumowanie

Analiza treści przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej wyraźnie wskazuje na niezwykle wysoką jakość uzyskanych wyników doświadczalnych oraz sposobu ich interpretacji. Oceniana praca stanowi w pełni udokumentowane i oryginalne rozwiązanie ważnych problemów naukowych związanych z budową i składem materiału elektrodowego oraz mechanizmów detekcji elektrochemicznej związków neuroprzebieżnikowych i wnosi do nauki światowej w tej dziedzinie istotne elementy nowości zarówno w warstwie poznawczej jak i zastosowaniach praktycznych. Treści zaprezentowane w kolejnych rozdziałach pracy wskazują na wysoki poziom wiedzy ogólnej w dziedzinach chemii i inżynierii materiałowej.

Zakres wykonanych działań badawczych, wysoka wartość naukowa uzyskanych wyników a także niezwykle precyzyjny sposób ich opisu upoważniają mnie do złożenia wniosku o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej. Dodatkowym uzasadnieniem tego wyróżnienia niech będzie fakt współautorstwa trzech prac opublikowanych w doskonałych specjalistycznych czasopismach światowego obiegu – w pracach tych Doktorant jest pierwszym autorem, co świadczy o jego decydującym udziale w ich powstaniu.

Reasumując stwierdzam, że Doktorant prezentuje się jako w pełni rozwinięta osobowość naukowa przygotowana do samodzielnej pracy badawczej, potrafiąca formułować zadania badawcze, znajdować odpowiednie narzędzia i metody ich realizacji oraz właściwie interpretować uzyskiwane wyniki.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że zwyczajowe i prawne (Ustawa 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 ze zmianami) wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora są w pełni spełnione. Recenzowana rozprawa stanowi niepodważalną podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora nauk technicznych. Zwracam się więc do Komisji ds. Stopni Naukowych w Dyscyplinie Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Piotra Wiencha do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'P. Wiencha', is centered on the page.