



**Politechnika Warszawska**  
Wydział Chemiczny  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa  
Prof. dr hab. inż. Wojciech Wróblewski  
Katedra Biotechnologii Medycznej  
tel. +48 22 234 56 31  
wojciech.wroblewski@pw.edu.pl



Warszawa, 05.01.2024

## **R E C E N Z J A**

### **rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Minty „Modified graphene materials for electrochemical sensing applications”**

Prace badawcze ukierunkowane na rozwój sensorów elektrochemicznych stanowią ważny kierunek we współczesnej analityce, co wynika z szerokiego zapotrzebowania na wiarygodne metody pomiarowe wykorzystywane w analizie klinicznej, ochronie środowiska czy przemysłowej kontroli procesowej. Konstrukcja sensorów elektrochemicznych związana jest przede wszystkim z opracowaniem nowych elektrod o zoptymalizowanych parametrach metrologicznych. W przypadku projektowania czujników amperometrycznych (prądowych) szczególnie istotnym podejściem staje się funkcjonalizacja powierzchni elektrod pracujących, której celem jest rozwinięcie ich aktywnej powierzchni i uzyskanie określonych właściwości elektrokatalitycznych, prowadzących do wyższej selektywności i czułości procesów elektrodowych. W ostatnim dziesięcioleciu obserwowany jest wzrost zainteresowania prostymi i efektywnymi metodami modyfikacji elektrod z wykorzystaniem nanomateriałów. Ze względu na unikalne właściwości elektryczne i elektrochemiczne, wynikające ze znacznego rozwinięcia powierzchni aktywnej a także wzrostu przewodnictwa elektrycznego, chętnie wykorzystywane są nanostruktury węglowe (nanorurki węglowe, grafen), nanocząstki metali, nanokompozyty, nanomateriały polimerowe i ceramiczne.

Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej mgr inż. Darii Minty "Modified graphene materials for electrochemical sensing applications", wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz (Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska) oraz promotora pomocniczego, dr Zoraidy Gonzalez (Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, Oviedo, Hiszpania), wpisuje się w zarysowany nurt badań prowadzonych przez wiele zespołów na całym świecie. Autorka przedstawiła wyniki swoich kilkuletnich badań, dotyczących syntezy, opisu właściwości fizykochemicznych oraz zastosowania materiałów grafenowych i ich kompozytów do funkcjonalizacji powierzchni elektrod pracujących, pod kątem opracowania czułych sensorów elektrochemicznych do oznaczania wybranych analitów, ważnych z punktu widzenia diagnostyki medycznej.

Rozprawa doktorska mgr inż. Darii Minty została napisana w języku angielskim, ma tradycyjny układ, tj. została podzielona na część literaturową i eksperymentalną (w sumie 13 rozdziałów). Pierwsze rozdziały stanowią wprowadzenie w tematykę badań oraz obszerny przegląd literaturowy, których intencją jest uzasadnienie podjęcia rozwiązania problemu naukowego, oraz prezentują cel i zakres zaplanowanych prac badawczych. Część badawczą otwiera rozdział 4, obejmujący wykaz odczynników i materiałów, zwięzły opis procedur otrzymywania materiałów grafenowych oraz modyfikacji powierzchni elektrod pracujących, a także krótki opis użytych w trakcie badań technik instrumentalnych oraz aparatury. Wyniki badań własnych zostały przedstawione w rozdziale 5 i podsumowane w kolejnych rozdziałach 6 i 7. Rozprawę zamyka spis symboli i skrótów oraz spis cytowanej literatury, streszczenia pracy w języku angielskim i polskim, wreszcie wykaz dorobku naukowego Doktorantki.

Praca doktorska obejmuje 183 strony maszynopisu z 103 rysunkami i 35 tabelami; w tekście znajduje się 241 odnośników do literatury. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty, zaś niewielka liczba błędów stylistycznych i redakcyjnych nie wpływa ujemnie na jej czytelność.

### ***Szczegółowe omówienie i ocena rozprawy doktorskiej***

Celem badań przeprowadzonych w ramach przewodu doktorskiego było opracowanie składu materiałów grafenowych – modyfikatorów powierzchni elektrod pracujących GCE. W wyniku takiej modyfikacji, planowane było uzyskanie sensorów elektrochemicznych (prądowych) do oznaczania: dopaminy (DA), kwasu askorbinowego (AA), kwasu moczowego (UA) i diklofenaku (DCF) z wysoką czułością, z możliwością ich jednoczesnej detekcji. Wybór tematyki badań jest w pełni uzasadniony unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi grafenu oraz licznymi doniesieniami literaturowymi, wskazującymi na szerokie, efektywne zastosowanie tego typu materiału w konstrukcji między innymi sensorów chemicznych. Tak sformułowany temat rozprawy, skłonił Doktorantkę do przedstawienia znaczenia i problematyki oznaczania wyżej wymienionych analitów, w tym szczegółowego opisu ich aktywności redoks. Dużo miejsca poświęcono omówieniu fizykochemicznych podstaw działania czujników elektrochemicznych, najczęściej stosowanych technik voltamperometrycznych a także nowatorskich konstrukcji elektrod pracujących. Podkreślono przy tym analityczne ograniczenia w praktycznym stosowaniu niemodyfikowanych elektrod. Z uwagi na tematykę rozprawy doktorskiej, najważniejszy element części literaturowej pracy stanowi przegląd: metod otrzymywania materiałów grafenowych (mechaniczne, chemiczne, elektrochemiczne, termiczne), procesów domieszkowania grafenu wybranymi heteroatomami, dróg syntezy i właściwości fizykochemicznych dwu- a także trójskładnikowych kompozytów grafenowych, zawierających nanocząstki metali lub nanocząstki tlenków metali i/lub polimery przewodzące. Część literaturową rozprawy zamyka szczegółowy opis ostatnich osiągnięć i doniesień literaturowych poświęconych modyfikacji elektrod pracujących (także drukowanych) z wykorzystaniem kompozytów na bazie grafenu, pod kątem elektrochemicznej detekcji dopaminy oraz diklofenaku.

W oparciu o zgromadzony i opisany stan wiedzy, sformułowany został cel pracy doktorskiej – opracowanie sensorów elektrochemicznych wykorzystujących materiały grafenowe i ich kompozyty, oraz zaplanowany zakres prac badawczych. Podkreślić należy, że realizacja tak postawionego celu jest uzasadniona z punktu widzenia konstrukcji sensorów o zoptymalizowanych parametrach pracy, wykorzystujących nanomateriały o korzystnych właściwościach fizykochemicznych.

Podsumowując, dobór zagadnień omówionych w części literaturowej jest trafny, biorąc pod uwagę problematykę rozprawy. Być może zabrakło tutaj jedynie pewnego podsumowania i dyskusji na temat opisanych przykładów wykorzystania materiałów grafenowych w konstrukcji sensorów elektrochemicznych, uzasadniających motywację podjętych badań i prowadzących do zdefiniowania problemu naukowego, którego rozwiązania podejmuje się Doktorantka.

W kolejnym rozdziale mgr inż. Daria Minta przedstawiła krótką charakterystykę stosowanych technik instrumentalnych (elektrochemicznych, spektroskopowych i mikroskopowych), a także spis używanych odczynników i materiałów. Najbardziej istotnym z punktu widzenia realizacji badań jest opis zaproponowanych przez Doktorantkę procedur syntezy materiałów grafenowych oraz metod modyfikacji powierzchni elektrod GCE, uwzględniający procedury drukowania elektrod na podłożu polimerowym oraz zminiaturyzowany układ do pomiarów elektrochemicznych. Zgodnie z przyjętym zakresem badań, Doktorantka zaplanowała syntezę trzech grup materiałów, wykorzystujących zredukowany tlenek grafenu (RGO), do modyfikacji powierzchni elektrod GCE:

- zredukowany tlenek grafenu (RGO) i zredukowany tlenek grafenu domieszkowany azotem (NRGO), otrzymane metodą hydrotermiczną oraz ich kompozyty z nanocząstkami złota (AuNPs/RGO i AuNPs/NRGO);
- kompozyty termicznie zredukowanego (w różnych temperaturach) tlenku grafenu (TRGO) z polianiliną (PANI/TRGO), otrzymane metodą hydrotermiczną;
- dwu- oraz trójskładnikowe kompozyty tlenku grafenu z tlenkami żelaza/cyny oraz polianiliną ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{/RGO}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{/RGO/PANI}$ ), otrzymane metodą hydrotermiczną.

Wyniki prowadzonych badań, których celem było wyznaczenie właściwości fizykochemicznych otrzymanych nanokompozytów a także parametrów metrologicznych sensorów elektrochemicznych uzyskanych w wyniku modyfikacji elektrod GCE powyższymi materiałami, zostały przedstawione w obszernym rozdziale 5 (wg podobnego schematu dla kolejnych modyfikatorów). Na podkreślenie zasługuje zastosowanie szeregu zaawansowanych technik instrumentalnych do charakteryzacji syntezowanych kompozytów (mikroskopia FESEM i HRTEM, spektroskopia XPS i XRD, analiza elementarna, pomiary sorpcji azotu i przewodnictwa elektrycznego).

Najważniejszym etapem prac badawczych było ocena możliwości elektrochemicznej detekcji wybranych analitów z użyciem przygotowanych sensorów prądowych, modyfikowanych materiałami kompozytowymi. W tym celu podjęto szczegółową analizę i porównywano wpływ morfologii i składu chemicznego poszczególnych kompozytów na efektywność opracowanych sensorów w oznaczaniu indywidualnym i jednoczesnym: dopaminy, kwasu askorbinowego, kwasu moczowego i diklofenaku za pomocą technik woltamperometrii cyklicznej i woltamperometrii pulsowej różnicowej. Powyższą

ocenę przeprowadzono w oparciu o wyznaczone parametry pracy sensorów, takie jak: granica wykrywalności, zakres liniowej odpowiedzi, czułość, powtarzalność i odtwarzalność czujników, a także wstępne wyniki analizy ilościowej.

Na podstawie uzyskanych w tej części pracy wyników badań i ich interpretacji, Doktorantka sformułowała szereg ważnych wniosków, które w opinii recenzenta wnoszą istotne elementy nowości w projektowaniu nowoczesnych sensorów elektrochemicznych:

- domieszkowanie zredukowanego tlenku grafenu atomami azotu jest istotne z uwagi na jednorodny rozkład wprowadzanych nanocząstek złota, co skutkowało podwyższeniem aktywności elektrokatalitycznej nanokompozytu i w konsekwencji poprawą parametrów metrologicznych sensorów czułych na: dopaminę, kwas askorbinowy oraz kwas moczowy a także uzyskaniem dobrze rozdzielonych pików utleniania podczas jednoczesnej detekcji powyższych analitów w mieszaninie;
- wprowadzenie odpowiedniej ilości polimeru przewodzącego – polianiliny do termicznie zredukowanego tlenku grafenu (TRGO) wpływa korzystnie na elektrochemiczną detekcję dopaminy za pomocą sensorów modyfikowanych powyższym nanokompozytem, przy czym jego morfologia (tj. optymalny rozkład polimeru przewodzącego) może być kontrolowana temperaturą redukcji termicznej GrO, wpływającą na stopień eksfoliacji tlenku grafenu (co ciekawe, obecność polianiliny w termicznie zredukowanym tlenku grafenu miała negatywny efekt na parametry pracy sensora zastosowanego do wykrywania diklofenaku);
- szczególnie obiecujące parametry analityczne detekcji dopaminy oraz kwasu moczowego (najniższa dolna granica wykrywalności) uzyskano w przypadku sensorów modyfikowanych trójskładnikowymi kompozytami tlenku grafenu z tlenkami żelaza/cynku oraz polianiliną, obecność polimeru przewodzącego prowadziła do wyższej aktywności elektrokatalitycznej warstwy (efektywne zmniejszenie wartości potencjałów utleniania analitów) oraz uzyskania dobrze rozdzielonych pików utleniania dopaminy i kwasu moczowego w mieszaninie.

Część eksperymentalną pracy zamyka krótki rozdział przedstawiający projekt opracowania miniaturowych sensorów elektrochemicznych, otrzymanych w wyniku nadrukowania na podłoże elastyczne atramentu zawierającego materiał grafenowy. Doktorantka podjęła próbę optymalizacji składu atramentu oraz procedury drukowania czujników, które po odpowiedniej obróbce termicznej zostały przetestowane w detekcji diklofenaku. Uzyskane wyniki są obiecujące i otwierają ciekawy kierunek rozwoju miniaturowych, tanich sensorów elektrochemicznych, umożliwiających analizę próbek o niewielkiej objętości.

Wyniki badań własnych Doktorantki zostały podsumowane w rozdziale 6, w którym zestawiono i porównano parametry metrologiczne sensorów otrzymanych przy użyciu opracowanych materiałów kompozytowych, natomiast końcowe wnioski zostały zebrane w rozdziale 7. Zdaniem recenzenta, w tej części pracy, istotne byłoby porównanie parametrów pracy sensorów opracowanych przez Doktorantkę, z tymi opisywanymi w literaturze przedmiotu w ostatnich latach, także w kontekście jednoczesnej analizy kilku związków w tej samej próbce.

Przechodząc do oceny merytorycznej pracy pragnę stwierdzić, że opis przeprowadzonych badań, dyskusja uzyskanych wyników i sformułowane wnioski wskazują na właściwe zaplanowanie i wykonanie eksperymentów, co doprowadziło Doktorantkę do osiągnięcia postawionych celów. Prezentowane rezultaty potwierdziły użyteczność proponowanych metod modyfikacji powierzchni elektrod pracujących pod kątem uzyskania sensorów prądowych o pożądanej, wysokiej czułości. Na szczególne uznanie zasługuje podjęcie przez Doktorantkę, w każdym rozdziale, dyskusji poświęconej wnikliwej analizie wpływu morfologii, składu i innych właściwości fizykochemicznych kompozytów na parametry metrologiczne otrzymywanych sensorów (w tym na powinowactwo warstw kompozytowych w stosunku do cząsteczek analitów o różnym ładunku).

Obowiązkiem recenzenta jest jednak również krytyczna ocena rozprawy doktorskiej. Wobec powyższego chciałbym stwierdzić, że do przedstawionych wyników mam jedynie kilka pytań, uwag czy tematów do dyskusji, które nie wpływają na moją wysoką ocenę rozprawy doktorskiej:

1. Jaka reakcja zachodzi podczas syntezy dwóch nanokompozytów zawierających polianilinę (tj. PANI/TRGO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{/RGO/PANI}$ ) metodą hydrotermiczną?
2. Ocena możliwości elektrochemicznej detekcji poszczególnych analitów z wykorzystaniem opracowywanych sensorów rozpoczyna się od analizy rejestrowanych krzywych CV, na podstawie których wyciągane są ważne wnioski (np. różnice i wpływ pH na aktywność elektrokatalityczną modyfikatorów). W niektórych przypadkach interpretacja wyników CV (prezentowanych np. rys. 33b czy rys. 34) jest jednak dość trudna, a wnioski nie zawsze spójne z wyciąganymi na podstawie analizy krzywych DPV.
3. Aby podkreślić korzystne właściwości elektrokatalityczne badanych sensorów, Doktorantka mogła porównać wyniki pomiarów techniką DPV, uzyskane w roztworze zawierającym mieszaninę badanych analitów, z wynikami otrzymanymi dla elektrod niemodyfikowanych.
4. Pytanie/problem – Doktorantka analizuje w pracy możliwość jednoczesnej detekcji trzech analitów w tym samym roztworze, uzyskując bardzo dobre rozdzielenie pików utleniania poszczególnych związków. W jaki sposób mogłaby być przeprowadzona analiza ilościowa tych trzech składników w próbce, jeżeli (zgodnie z przedstawionymi wynikami) stężenie każdego z nich może mieć także wpływ na sygnał (prąd) mierzony dla pozostałych analitów (sensory nie są selektywne)?
5. Pytanie szczegółowe – w jaki sposób zostały przeprowadzone pomiary, których wyniki zebrano na rys. 97a? Czy krzywe kalibracji przedstawione na rys. 97b i c są wyznaczone dla stałego stężenia drugiego analitu?
6. Opis budowy miniaturowego układu pomiarowego z drukowaną elektrodą pracującą mógłby być rozszerzony (szczególnie ciekawy byłby układ z trzema elektrodami drukowanymi na tym samym podłożu).

### **Podsumowanie recenzji**

Na zakończenie chciałbym podkreślić, że rozprawa doktorska mgr inż. Darii Minty „Modified graphene materials for electrochemical sensing applications” przedstawia oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wskazujące na potencjalne możliwości stosowania opracowanych materiałów kompozytowych w konstrukcji sensorów elektrochemicznych, co stanowi nowość naukową w projektowaniu nowoczesnych narzędzi elektroanalitycznych. Właściwe zaplanowanie i wykonanie eksperymentów, szczegółowa analiza uzyskanych wyników i formułowanie wyważonych wniosków potwierdzają umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę.

**Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia kryteria określone w art 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668, z późn. zm.), wnoszę więc o jej dopuszczenie do publicznej obrony.**

Ponadto, znaczący dorobek publikacyjny mgr inż. Darii Minty uzyskany w ramach realizacji pracy doktorskiej (spełniający warunki określone w uchwale Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej, w sprawie wyróżnień rozpraw doktorskich), oryginalność proponowanych rozwiązań oraz ich potencjał aplikacyjny, a także dojrzałość Doktorantki w planowaniu eksperymentów i dyskusji wyników, skłaniają mnie do wystąpienia do Rady Dyscypliny Naukowej z wnioskiem o jej wyróżnienie.

Wróblewski

**Drobne uwagi merytoryczne/redakcyjne dotyczące rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Minty**  
**"Modified graphene materials for electrochemical sensing applications":**

1. str. 5 – „...a high volume to surface ratio,...”. Czy nie powinno być odwrotnie?
2. str. 8 – „...with two carboxyl groups...”. Powinno być: “...two hydroxyl groups...”.
3. str. 17 – „...measured electrical current...”. Powinno być: “...measured electrical signal...”.
4. str. 18 – “...in a pH decrease.”. Czy nie powinno być: “...in a pH increase”?
5. str. 21 – „pH-meter” nie jest sensorem.
6. str. 42 – pierwsze zdanie jest niejasne, niekompletne.
7. str. 50 – zdanie „The silica applied as H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> carrier” jest niejasne.
8. str. 61 – opis próbek na schemacie 2 jest niespójny.
9. str. 83 – „...decreased from 181 to 113 mV...”. Skąd wartość 113 mV?
10. str. 90 – “... repeatability ... was lower...”. Czy nie powinno być: “... was higher...”?
11. str. 107 – podpis rysunku 57, powinno być: PANI/GCE zamiast PANI/RGO.
12. str. 125 – rys. 75b, czy na pewno jedna krzywa kalibracyjna w całym zakresie?
13. str. 137 – stwierdzenie: „...the lowest values of reproducibility and repeatability..” jest mylące.
14. str. 144 – “...real value of DA concentration.” Powinno być: “...UA concentration...”.
15. Tabela 22, 23, 27, 29, 30 – wartość LOD jest podawana w nM, powinno być µM.

Wróblewski