

Jacek Przepiórski  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani Darii Minta, pt.:

*“Modified graphene materials for electrochemical sensing applications”*

(w j. polskim: „Modyfikowane materiały grafenowe do zastosowania w sensorach elektrochemicznych”)

*Promotor: Prof. dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz, Politechnika Wroclawska*

*Promotor pomocniczy: Dr Zoraida González, Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Oviedo, Hiszpania*

Niniejszą recenzję wykonałem w związku z otrzymanym od Pani Profesor Grażyny Gryglewicz - Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynierii Chemicznej Politechniki Wrocławskiej pismem, z dnia 24 października 2023 r., w którym zawarto informację o powołaniu mnie na recenzenta przedmiotowej rozprawy doktorskiej oraz skierowano do mnie prośbę o jej ocenę. Wraz z pismem otrzymałem wydrukowany egzemplarz rozprawy przygotowanej w języku angielskim.

Rozprawa doktorska Pani Darii Minta, wykonana na Politechnice Wrocławskiej i Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Oviedo, Hiszpania, stanowi 183 stronicowa monografia, przygotowana w języku angielskim. Ogólne wrażenie po szybkim obejrzeniu szaty graficznej, proporcji treści stanowiących przegląd literatury do tych dotyczących efektów pracy własnej Doktorantki, tabel, rysunków, wykresów, fotografii i innych, jest bardzo pozytywne. W rozprawie tradycyjnie wyodrębnione zostały części literaturowa oraz doświadczalna, stanowiące odpowiednio ok. 25% i 70% całości rozprawy.

W części doświadczalnej łatwo można zauważyć wyodrębnione treści dotyczące badań właściwości materiałów stosowanych w pracy oraz, w mojej ocenie najistotniejszy duży fragment rozprawy, w którym Doktorantka przedstawia wyniki kluczowych badań oraz ich dyskusję. W rozprawie zawarto także inne elementy, w tym krótkie wprowadzenie do tematyki rozprawy, wskazanie jej celów i zakresu, podsumowanie, wnioski, listę zastosowanych skrótów, spis literatury, streszczenia w językach polskim i angielskim, a także spis osiągnięć – głównie publikacji naukowych Doktorantki oraz prezentacji wyników Jej badań na konferencjach naukowych.

Sensory elektrochemiczne do zastosowań w szeroko rozumianych technikach analitycznych jak niektóre chromatograficzne lub spektroskopowe to temat na czasie, o czym świadczy choćby liczba publikacji o światowym zasięgu w tej tematyce, patentów lub nowych rozwiązań dostępnych na rynku. Ważnym potencjalnym atutem tego typu urządzeń jest łatwość stosowania oraz niewielkie rozmiary. Niewątpliwym uzasadnionym kierunkiem rozwoju w zakresie sensorów elektrochemicznych jest rozszerzenie ich oferty tak, aby mogły być stosowane do jak najszerszego spektrum analitów. Napotyka to na realną potrzebę pokonywania licznych wyzwań związanych z selektywnością oraz z akceptowalnym poziomem odpowiedzi prądowej sensorów w celu zapewnienia uzyskania efektu w postaci wiarygodnego i akceptowalnie dokładnego wyniku. Wymaga to prowadzenia prac badawczych, w tym poszukiwań nowych konstrukcji sensorów i nowych materiałów do ich budowy.

Po zapoznaniu się z treścią rozprawy, w tym z przeglądem literatury z ostatnich lat, nie mam wątpliwości, że przedstawione w niej treści dotyczące otrzymywania, charakteryzowania i badań materiałów kompozytowych, łączących grafen i jego kompozyty do modyfikacji elektrod roboczych sensorów elektrochemicznych wybranych analitów wpisują się w aktualne trendy intensywnych badań w przedmiotowym obszarze. Autorka rozprawy cytuje w niej 241 pozycji źródłowych, wymienianych głównie w części literaturowej, przy czym wiele odwołań do literatury znaleźć można w części doświadczalnej.

Cytowane prace to głównie publikacje naukowe z czasopism o obiegu międzynarodowym, dominująco z ostatnich kilkunastu lat, ale także nieliczne starsze, istotne dla przedmiotowej rozprawy. W przeglądzie literatury zawarto kluczowe informacje stanowiące ogólne wprowadzenie do tematu technik i czujników elektrochemicznych, a także uzasadniające potrzebę prowadzenia podjętych badań, w tym nawiązujące do analityki medycznej i ochrony środowiska. Autorka przedstawiła aktualny stan wiedzy z zakresu elektrochemicznej detekcji związków – obiektów dla których Autorka opracowywała sensory oraz na temat stosowanych materiałów, także modyfikowanych oraz kompozytów, pod kątem możliwości i zasadności ich stosowania do wykonania sensorów elektrochemicznych. Bardzo wartościowym w mojej ocenie jest końcowy fragment przeglądu literatury, zawierający informację o ostatnich trendach w przedmiocie rozprawy.

Bezpośrednio po przeglądzie literatury, Autorka przedstawiła cele oraz zakres przeprowadzonych prac, które nie budzą wątpliwości - są określone konkretnie i jasno, zilustrowane schematem, dając czytelnikowi jednoznaczny ogólny pogląd na tematykę i zakres rozprawy. Zwracam jednak uwagę, że w rozprawie brakuje syntetycznego przedstawienia hipotez badawczych, których można się jedynie domyślać studiując treści przeglądu literatury.

W części doświadczalnej zawarta jest szczegółowa informacja o laboratoryjnych działaniach Autorki rozprawy, ukierunkowanych na osiągnięcie jej celów, w tym między innymi o metodykach otrzymywania materiałów będących przedmiotem pracy (w tym wyjściowych oraz kompozytów z nich otrzymanych) i prowadzenia eksperymentów oraz o stosowanych w pracy metodach instrumentalnych na potrzeby badań i oceny właściwości i prowadzenia testów z wykorzystaniem tych materiałów. Treść części eksperymentalnej rozprawy potwierdza, że główny nacisk Autor skierował na syntezę i badania pod kątem specyficznego zastosowania materiałów w postaci autorsko przygotowanych nanokompozytów grafenu z wykorzystaniem grafenu oraz tlenku grafenu, jako materiałów wyjściowych, poddawanych różnym modyfikacjom z zastosowaniem metod znanych z literatury.

Rozprawa doktorska Pani Darii Minta ma typowy charakter doświadczalny, czego potwierdzeniem, oprócz szerokiego zakresu działań prac laboratoryjnych, jest szerokie spektrum zastosowanych metod analitycznych – typowych dla badań eksperymentalnych. Na potrzeby przygotowania pracy doktorskiej Autorka korzystała z wielu metod i technik instrumentalnych, w tym między innymi woltoamperometrii cyklicznej, HPLC, SEM, HRTEM, XPS, XRD i innych, umożliwiających prowadzenie badań i analiz różnych

właściwości otrzymanych materiałów i testowanych układów elektrochemicznych. Dobór zarówno tych wymienionych w niniejszej recenzji jak i innych wykorzystywanych w pracy ogólnie nie budzi zastrzeżeń -jest prawidłowy i uzasadniony.

Zgromadzony materiał doświadczalny jest obszerny i przedstawiony w sposób jasny i systematyczny. Jednakże, w moim odczuciu zbyt mało uwagi poświęcono dyskusji wyników, w szczególności obejmującej szersze spojrzenie na efekty badań różnych materiałów jako elementów elektrod, co mogłoby istotnie podkreślić aspekt naukowy rozprawy i stanowić mocne potwierdzenie dojrzałości naukowej Autorki. Pozytywnym elementem rozprawy zasługującym na szczególną uwagę jest pozyskanie dużej porcji nowej wiedzy w przedmiocie sensorów elektrochemicznych do specyficznych zastosowań. Nie mam wątpliwości, że pozyskanie tak dużej ilości wyników wiązało się w dużym nakładem pracy, a tym samym przyczyniło się do udoskonalenia Doktorantki jako badacza.

Jednym z najistotniejszych elementów prac naukowych są wnioski. Niektóre z wymienionych na str. 157 są w mojej ocenie nazbyt rozbudowane, zawierają skrót, wartości i zbyt wiele szczegółów. Uważam, tym samym taki sposób przedstawienia wniosków za trudny do interpretacji i mało czytelny, a także że czytelnikowi rozprawy jest trudno dostrzec co najistotniejszego wynika z badań stanowiących materiał rozprawy. Odczuwam także niedosyt przekazu Autorki odnośnie do aspektów nie rozwiązanych w efekcie przeprowadzonych prac, problematycznych lub z innego powodu wymagających przyszłych prac badawczych w tematyce rozprawy.

W mojej ocenie przedstawiona mi do recenzji rozprawa jest dziełem wykonanym przez Autorkę w przeważającej mierze samodzielnie, co traktuję jako element bardzo pozytywny. Studiując treść rozprawy stwierdziłem, że wysoki stopień samodzielności Autora rozprawy nie w pełni idzie w parze z doskonałością, co w szczególności należy wziąć pod uwagę w procesie oceniania, w tym na potrzeby wydania opinii, czy praca spełnia wymogi ustawy czy nie. Mając na uwadze konieczność rzetelnego wykonania recenzji, wskazuję na kilka mankamentów, które nie powodują obniżenia ogólnego – bardzo pozytywnego postrzegania przeze mnie rozprawy jako dzieła naukowego, które wymieniam:

- lista odczynników na str. 58 nie ułatwia studiowania rozprawy przez czytelnika, gdyż brakuje w niej jasnego klucza według którego została utworzona, a ponadto, czystości odczynników podano tylko dla części z nich,

- obrazy FESEM (str. 70) nie potwierdzają, chociaż wiele na to wskazuje, obecności nanocząstek złota w części obserwowanych próbek, gdyż w Tab. 6 nie wskazano jakiego pasma XPS dotyczą podane stężenia tego pierwiastka na badanych powierzchniach. Ponadto,

z powodu istotnie różnych powiększeń nie jest możliwym stwierdzenie, czy morfologia nośnika (RGO, NRGO) nie uległa zmianom wskutek wprowadzenie nanocząstek metalu, co mogłoby się przełożyć na właściwości elektrody. Analogiczna uwaga dotyczy obrazów na stronie 128 i ich interpretacji – uważam, że warto byłoby zawrzeć wyniki innych analiz (np. EDX), a także na str. 129,

- na podstawie zapisów na str. 179 można stwierdzić, że nie istnieją materiały do wykonania elektrod o parametrach lepszych niż GCE modyfikowany materiałem PFSG, co uważam za nadużycie. Ponadto, wskazanie, że wyniki prezentowane w pracy doktorskiej nadają nowy kierunek badaniom, powinno zawierać informację o potencjalnych kierunkach,

- jakość (np. Rys. 21) lub rozmiar (np. Rys. 26), niektórych ilustracji nie daje czytelnikowi możliwości obserwacji szczegółów, co nie powinno mieć miejsca.

Pomimo ogólnego pozytywnego odbioru rozprawy, niektóre z zapisów w niej zawartych wzbudzają moje wątpliwości. Dlatego, podczas obrony rozprawy doktorskiej proszę doktorantkę o wyrażenie Jej opinii w następujących kwestiach poruszonych w treści rozprawy:

- czy, a jeżeli tak, to w jaki sposób można uzasadnić wysoki stosunek objętości do powierzchni grafenu, o czym wspomniano w połowie str. 5 rozprawy?

- jak interpretować zapis na str. 7 „sygnał elektryczny w chemiczny” w połączeniu z Rys. 6 na str. 15?

- czy w opinii Autorki, Rys. 49d daje podstawy dla stwierdzenia, że redukcja prowadzona w 1000 °C powoduje usuwanie grup tlenowych oraz tworzenie agregatów warstw grafenowych?

Mając na uwadze bogaty i poprawnie zaprezentowany materiał doświadczalny zawarty w rozprawie uważam, że poszerza on wiedzę w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych, w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna. Uważam także, że rozprawa doktorska Pani Darii Minta, pt. *„Modified graphene materials for electrochemical sensing applications”*, stanowi potwierdzenie rozwiązania przez Nią oryginalnego problemu naukowego oraz, że pomimo pewnych mankamentów, spełnia wymagania ustawowe, tj. potwierdza ogólną, teoretyczną i praktyczną wiedzę Doktorantki w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia przez Nią pracy naukowej. W mojej ocenie, powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska przygotowana w ramach postępowania w sprawie nadania stopnia naukowego Pani Darii Minta w dziedzinie nauk technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna, spełnia wszystkie wymogi stawiane

rozprawom doktorskim zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późniejszymi zmianami). Wobec powyższych rekomenduję Radzie Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej dopuszczenie Pani Darii Minta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Szczecin, dn. 29 grudnia, 2023 roku.

*Jacek Przepiórski*