



WYDZIAŁ CHEMICZNY  
POLITECHNIKA WARSZAWSKA  
Prof. Małgorzata Zagórska



ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa  
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;  
e-mail: zagorska@ch.pw.edu.pl

---

Warszawa dn. 10.01.2017

Recenzja rozprawy doktorskiej

p.t. **„Wykorzystanie nanostrukturalnych materiałów węglowych w czujnikach potencjometrycznych”**

pani mgr Ewy Jaworskiej

Pani mgr Ewa Jaworska przedstawiła do oceny pracę doktorską p.t. „Wykorzystanie nanostrukturalnych materiałów węglowych w czujnikach potencjometrycznych”, wykonaną w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pod kierunkiem pani prof. dr hab. Agaty Michalskiej - Maksymiuk.

Tematyka rozprawy dotyczy badań nad wytwarzaniem elektrod jonoselektywnych zawierających nanorurki węglowe oraz zredukowany tlenek grafenu. Praca obejmuje również konstrukcję jednorazowych czujników potencjometrycznych z wykorzystaniem wymienionych powyżej materiałów węglowych.

W ostatnich latach nastąpił gwałtowny rozwój badań nad materiałami węglowymi o wymiarach nanometrycznych, takich jak fulereny, nanorurki czy grafen. Opracowanie nowych metod syntezy czy funkcjonalizacji, prowadzące do otrzymania materiałów o ściśle określonych właściwościach otworzyło nowe możliwości ich zastosowania. Między innymi wzbudziły one zainteresowanie naukowców pracujących nad otrzymywaniem jednorazowych, prostych i tanich czujników elektrochemicznych, w dodatku niewymagających przeprowadzenia kalibracji przed pomiarem. Przedłożona mi do oceny praca wpisuje się właśnie w ten nurt badań.

Dysertacja pani mgr Ewy Jaworskiej liczy 211 stron, w tym ponad 70 stron zajmuje przegląd literatury, opracowany na podstawie blisko 190 publikacji. Doktorantka omawia w nim budowę różnych typów elektrod jonoselektywnych, a także ich parametry analityczne oraz metodykę ich wyznaczenia. Szczególnie dużo uwagi poświęca dotychczas opublikowanym pracom, poświęconym konstrukcji elektrod, w których skład wchodzi

nanorurki węglowe czy grafen. W moim odczuciu wstęp literaturowy przygotowany jest bardzo dobrze i obejmuje wszystkie zagadnienia omawiane później w części eksperymentalnej. Pewnym mankamentem jest jednak duża liczba błędów literowych, występujących niestety w całej pracy. Zdarzają się też pewne nieścisłości nomenklaturowe, jak na przykład powinien być „jon tetrametyloamoniowy” a nie „tetrametyloamonowy” (str. 17 i 32); powinno być „poli(metakrylan 2-hydroksyetylu)” a nie „polimetyloakrylan 2-hydroksyetylu”(str 17 i 54), „poli(akrylan n-butyłu)” a nie „poly(akrylan n-butyłu)” (str. 57). Nieprawidłowe jest też określenie, że polimer jest „elektropolimeryzowalny lub fotopolimeryzowalny”, jak na przykład „elektropolimeryzowalny PPy” (str 57), czy „elektropolimeryzowalny PEDOT” (str 60). Należałoby napisać, że są to polimery otrzymane metodą elektropolimeryzacji czy fotopolimeryzacji. Niezbyt zręczne jest też stwierdzenie w odniesieniu do nanorurek węglowych i poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen) (PEDOT-u), że cytując: „oba materiały wykazują charakter pojemnościowy” (str. 60). Zdanie dotyczące polianiliny (PANI) na str. 79, cytując: „PANI dostępna handlowo w odróżnieniu od PEDOT charakteryzuje się wyższym przewodnictwem (jest bardziej utleniona)” nie jest całkiem ścisłe, bo większe przewodnictwo PANI niekoniecznie musi być związane z większym stopniem utlenienia w porównaniu do PEDOT-u. Ponadto trudno porównywać stopień utlenienia dwóch polimerów o całkowicie różnych jednostkach powtarzalnych. Zauważyłam też kilka błędów w odnośnikach literaturowych: praca Li i inni, *Analyst*, 2012, 137, 618 występuje dwukrotnie w spisie literatury jako pozycja [96] i [134], numer strony w pozycji [182] jest błędny, a także zdarzają się pomyłki w nazwiskach autorów (np. [106][149][150]).

Następna część pracy poświęcona jest krótkiemu przedstawieniu stosowanych przez Autorkę metod badawczych. W kolejnym rozdziale Doktorantka umieściła spis używanej aparatury, odczynników, a także opis wszystkich procedur eksperymentalnych (przygotowania roztworów, zawiesin, konstruowania elektrod, itp.). Taki układ części eksperymentalnej jest dla czytelnika niezbyt wygodny. Kolejne rozdziały poświęcone są bardzo różnorodnym zagadnieniom i dotyczą bardzo różnorodnych układów. Czytelnik studiując kolejne części pracy zmuszony jest do wyszukiwania istotnych informacji dotyczących na przykład przygotowania elektrod, poprzez cofanie się o kilka rozdziałów wstecz do skomasowanego opisu wszystkich układów. Być może z tego względu nie udało mi się znaleźć informacji dotyczącej rodzaju polianiliny, stosowanej jako stały kontakt w elektrodach z poli(chlorku winylu) (Rozdz. 11.2). W spisie odczynników opisana jest jako „dostępna handlowo zawiesina”. Czy jest to PANI w stanie zasadowym (neutralnym), czy protonowanym, kto jest producentem? Na stronie 114 podano, że grubość warstw

przetwornikowych wynosiła, niezależnie od zastosowanego materiału, 3  $\mu\text{m}$ . Jak była mierzona grubość? Czy tak grube warstwy miały dostateczną adhezję do podłoża?

Tak jak wspomniano powyżej, zakres dysertacji jest bardzo szeroki i obejmuje szereg różnorodnych zagadnień. Motywem przewodnim pracy jest próba zastosowania materiałów węglowych takich jak nanorurki lub grafen (otrzymany przez redukcję tlenku grafenu) jako materiału receptorowego lub konstrukcyjnego w czujnikach potencjometrycznych. W wyniku badań Doktorantce udało się zrealizować szereg oryginalnych pomysłów, które doprowadziły do ulepszenia pracy elektrod jonoselektywnych. Należało do nich zmodyfikowanie zredukowanego tlenku grafenu za pomocą 1-(pirydylazo)-2-naftolu (PAN), co pozwoliło na wytworzenie elektrod do oznaczania jonów cynku. W rozdziale 11.1. opisującym to zagadnienie przedstawione są odpowiedzi potencjometryczne elektrod zmodyfikowanych ligandem PAN przy zastosowaniu dwóch różnych procedur oraz elektrody ze zredukowanego tlenku grafenu bez substancji modyfikującej (Rys. 66). Porównanie tych krzywych nie zostawia żadnych wątpliwości co do roli 1-(pirydylazo)-2-naftolu w procesie oznaczania jonów cynku. Z punktu widzenia edycyjnego zupełnie zbyteczny jest w mojej opinii Rys. 67, który pokazuje te same krzywe, albo bardzo podobne do krzywych z Rys. 66. Jediną różnicę stanowią pokazane dodatkowo odchylenia standardowe (SD) potencjałów dla 4 pomiarów zrobionych tego samego dnia. Wartości SD można było nanieść na krzywe przedstawione na Rys. 66. Dodatkowo, czy dla celów statystycznych nie należałoby zrobić więcej takich pomiarów niż 4? Brak mi też trochę próby bardziej pogłębionej charakterystyki (na przykład składu powierzchni) stosowanych materiałów, zwłaszcza tych, które stosowane są po raz pierwszy w formie zmodyfikowanej. Informacje na temat badań zredukowanego tlenku grafenu metodą XPS można znaleźć w pracy Ewy Jaworskiej i innych (Talanta, 2012, 97, 414). Szkoda, że Autorka nie zamieściła analizy zarejestrowanych widm również w swoim doktoracie.

Należy podkreślić, że badania prowadzone przez Doktorantkę cechuje duża systematyczność. Widoczne jest to szczególnie wyraźnie we fragmencie pracy dotyczącym zastosowania zredukowanego tlenku grafenu jako warstwy stałego kontaktu w elektrodach jonoselektywnych. Obejmuje on szczegółowe porównanie właściwości i parametrów pracy tych elektrod z elektrodami, w których stały kontakt stanowiły polimery skoniugowane, takie jak poli(3-oktylotiofen), polianilina oraz poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen).

Istotny aspekt aplikacyjny mają badania wpływu związków powierzchniowo czynnych stosowanych do stabilizacji zawiesiny wielościennych nanorurek węglowych na właściwości elektrod jonoselektywnych. Uzyskanie stabilnych zawiesin nanorurek, nie ulegających łatwo

sedymencji, wymaga dodatku odpowiednich substancji. Zwykle tę rolę spełniają surfaktanty, takie jak np. dodecylobenzenosulfonian sodu. Doktorantka zastosowała pochodną celulozy (sól sodową karboksymetylocelulozy) w charakterze substancji dyspergującej nanorurki, stanowiące stały kontakt w elektrodach jonoselektywnych. Uzyskała w ten sposób większą stabilność rejestrowanego potencjału w czasie w porównaniu z układami zawierającymi nanorurki wymieszane z tradycyjnie stosowanymi surfaktantami.

Bardzo oryginalnym pomysłem jest zastosowanie do modyfikacji nanorurek związków kobaltu na różnym stopniu utleniania (II i III). Należy podkreślić, że związki te nie stanowią pary redoksowej, jak to miało miejsce w dotychczas opublikowanych pracach. Doktorantka przetestowała elektrody jonoselektywne zawierające w charakterze stałego kontaktu nanorurki węglowe modyfikowane porfiryńką Co(II) i korolem Co(III) (o stosunku molowym 1:1). W takim układzie uzyskała znaczne obniżenie granicy wykrywalności jonów potasowych. Istotnym sukcesem było też otrzymanie elektrod o powtarzalnej wartości potencjałów standardowych. Otwiera to możliwości wytwarzania czujników, dla których nie trzeba przeprowadzać wstępnej kalibracji. Dla wyjaśnienia wpływu obecności i ilości związków kobaltu w poszczególnych elementach elektrody, Doktorantka stosowała nie tylko metody elektrochemiczne lecz także spektroskopowe. Między innymi zarejestrowała widma absorpcyjne w zakresie widzialnym (Rys. 84) roztworu związków kobaltu wymytych z uprzednio otrzymanych mieszanin z nanorurkami. W podpisie pod rysunkiem brakuje informacji, w jakim rozpuszczalniku prowadzony był pomiar. Byłoby też celowe zarejestrowanie osobno widm absorpcyjnych poszczególnych związków kobaltu oraz ich mieszaniny. Być może dałoby się w ten sposób uzyskać dodatkowe informacje, a w szczególności stwierdzić, czy widmo to jest prostym złożeniem widm czystych składników, czy występują w nim cechy świadczące o oddziaływaniach między składnikami.

Opracowane procedury otrzymywania nanorurek węglowych modyfikowanych związkami kobaltu Doktorantka wykorzystała w procesie wytwarzania jednorazowych papierowych czujników potencjometrycznych o obiecujących parametrach. Z kolei zaprojektowane przez Nią jednorazowe czujniki innego rodzaju składały się z nieprzewodzącego podłoża (folii kserograficznej), na którą nanoszono nanorurki węglowe lub zredukowany tlenek grafenu w postaci dyspersji w poli(chloroku winylu). Utworzona warstwa stanowiła zarówno warstwę przetwornikową jak i wyprowadzenie elektryczne. Matrycę w membranie jonoselektywnej (o typowym składzie w analizie potencjometrycznej jonów  $K^+$ ) stanowił również poli(chlorek winylu). Do otrzymania czujników o lepszych parametrach (tzn. charakteryzujących się niższą granicą wykrywalności) od opisywanych w literaturze

mogła przyczynić się dobra kompatybilność obydwu warstw, zawierających ten sam polimer - poli(chlorek winylu). Bardziej korzystne okazało się w tym przypadku stosowanie nanorurek w warstwie stałego kontaktu niż grafenu. W opinii Autorki jest to wynikiem mniejszej oporności (a właściwie raczej oporu) tych pierwszych.

Ostatni rozdział dysertacji poświęcony jest badaniom czujników otrzymanych zautomatyzowaną metodą *spray-coating* (po polsku nazywaną przez Autorkę metodą „napyłania”). Termin „napyłanie” wydaje mi się tu nietrafny, z opisu wynika, że metoda ta polega raczej na natryskiwaniu roztworu na podłoże. W wytworzonych tą metodą elektrodach, nanorurki węglowe stanowiły warstwę przetwornikową i wyprowadzenie elektryczne. Kolejną naniesioną warstwą była membrana jonoselektywna, czuła na jony potasowe lub chlorkowe. Na podstawie szczegółowych badań Doktorantka stwierdziła, że opracowany automatyczny sposób wytwarzania elektrod prowadzi do otrzymania czujników o dobrych powtarzalnych parametrach analitycznych. W perspektywie stwarza to możliwość produkcji tanich urządzeń na większą skalę.

Podsumowując, Doktorantka opracowała cały szereg czujników potencjometrycznych stosując nowe, oryginalne metody modyfikacji materiałów węglowych (nanorurek lub grafenu). Przeprowadziła bardzo staranne, systematyczne badania parametrów analitycznych otrzymanych elektrod, określając granice wykrywalności oznaczanych jonów, powtarzalność, stabilność w czasie oraz selektywność. Praca zawiera bardzo wiele cennych wyników, a ich dyskusja jest wyważona i trafna. Należy też podkreślić, że duża część rezultatów pracy Doktorantki została już opublikowana w pięciu artykułach zamieszczonych w bardzo dobrych czasopismach naukowych (*Analyst, Talanta i Electroanalysis*). Dodatkowo jest współautorką 9 innych publikacji z podobnej tematyki, co składa się na bardzo poważny dorobek naukowy. **Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska w moim najgłębszym przekonaniu spełnia wszystkie wymagania wynikające z Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki i w związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie pani mgr Ewy Jaworskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę szeroki zakres pracy doktorskiej, rzetelne i systematyczne jej wykonanie, dojrzały sposób interpretacji wyników oraz ich opublikowanie w licznych artykułach naukowych, wnioskuję o jej wyróżnienie.



Małgorzata Zagórska