

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Fitzner  
Zaczarowane Koło 7 m.27  
30-087 Kraków,  
Emerytowany profesor zwyczajny  
Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica  
w Krakowie.

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Elżbiety Kurowskiej – Tabor pt. „ **Nanostructured Ag electrodes as novel amperometric sensors for detection and determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** „

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Elżbiety Kurowskiej-Tabor, uczestniczki studium doktoranckiego Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, jest poświęcona opracowaniu elektrochemicznego sensora przeznaczonego do wykrywania zmian stężenia nadtlenu wodoru (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) w środowisku roztworów wodnych.

Związek ten jest używany w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, chemicznym i biochemicznym więc precyzyjne i selektywne oznaczenie jego stężenia ma znaczenie praktyczne. Nadtlenek wodoru jest używany jako silny środek utleniający, który dzięki specyficznej reakcji rozkładu na wodę i tlen jest uznawany jako przyjazny dla środowiska. Z tej też przyczyny jest stosowany w kosmetykach lub jako środek antybakteryjny. Istnieje kilka sposobów analitycznych jego detekcji, nie wszystkie jednak są szybkie i wygodne. W swojej pracy doktorantka zaproponowała zastosowanie metody elektrochemicznej poprzez konstrukcję amperometrycznego sensora, którego elektroda jest pokryta nanometryczną warstwą srebra o specyficznej i zmiennej morfologii.

Rozprawa doktorska pani Elżbiety Kurowskiej - Tabor jest oparta na czterech publikacjach, których doktorantka jest współautorem. Całość rozprawy jest ujęta w krótkim opisie wykonanej pracy który jest uzupełniony załączonymi publikacjami. Są to następujące prace, które ukazały się w zagranicznych czasopismach :

E.Kurowska, A.Brzózka, M.Jarosz, G.D.Sulka, M.Jaskuła: *Silver nanowire array sensor for sensitive and rapid detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* ; **Electrochimica Acta**, 104 (2013) 439.

E.Kurowska – Tabor, M.Jaskuła, G.D.Sulka: *Sensitive Amperometric Sensing of Hydrogen Peroxide Using Ag Nanowire Array Electrode* ; **Electroanalysis**, 27 (2015) 1968.

E.Kurowska-Tabor,K.Gawlak, K.Hnida, M.Jaskuła, G.D.Sulka: *Synthesis of porous thin silver films and their application for hydrogen peroxide sensing*; **Electrochimica Acta**, 213 (2016) 811.

L.Zaraska, K.Gawlak, E.Kurowska – Tabor, M.Jaskuła, G.D.Sulka: *Template-assisted synthesis of rough Ag nanorods and their application for amperometric sensing of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*; **Comptes Rendus Chimie**, 20 (2017) 693

W trzech z czterech wymienionych wyżej publikacji doktorantka jest ich pierwszym autorem.

Udostępniając w ten sposób wyniki swojej pracy doktorskiej pani mgr Kurowska – Tabor poddała je równocześnie ocenie środowiska międzynarodowego, która to ocena wypadła pozytywnie gdyż prace ukazały się drukiem. Mimo to, można pokusić się o ocenę całości wykonanych przez doktorantkę badań, których wyniki doprowadziły do pracowania amperometrycznego sensora.

W pierwszej publikacji został pokazany sposób konstrukcji elektrochemicznego sensora oraz wyniki jego pracy. Zasadniczą różnicą między opracowanym w pracy sensorem a stosowanymi dotychczas jest zastosowanie srebrnej elektrody o specjalnie przygotowanej nanostrukturalnej powierzchni. Autorka pracy zastosowała kilkustopniową drogę wytwarzania tej warstwy, w której poprzez anodyzację wytworzono najpierw na powierzchni aluminium warstwę tlenku. Warstwa ta została rozpuszczona w roztworze kwasów pozostawiając na powierzchni metalu wzór, na którym wytworzono elektrochemicznie warstwę nanorurek tlenku. W tą warstwę wprowadzono następnie (również na drodze elektrochemicznej) srebro, co wymagało od doktorantki dużych umiejętności, aby w końcu po rozpuszczeniu tlenku otrzymać „las” srebrnych nanodrutów stanowiących elektrodę sensora. Tak spreparowana elektroda jest podstawą konstrukcji sensora, którego zachowanie jest testowane w zależności od dodanych kolejnych porcji  $H_2O_2$ . Ponieważ stężenie  $H_2O_2$  w roztworze rośnie, wymusza to równocześnie zmianę gęstości monitorowanego prądu. Zapis tej zależności stanowi podstawę kalibracji sensora. Dokonując analogicznych eksperymentów doktorantka porównuje działanie opracowanej przez siebie elektrody z elektrodami o innej morfologii powierzchni takich jak płytka Ag i srebro osadzone na szklistym węglu konkludując, że konstrukcja z nanodrutami posiada najlepsze właściwości elektrokatalityczne. Pracę kończą badania wpływu dodatków takich jak kwas askorbinowy, kwas moczowy i glukoza na pracę sensora demonstrując, że jest on praktycznie żaden.

Kilka uwag jakie nasuwają się do pierwszej pracy można ująć następująco:

-w rozdziale 3.1 jest podane, że wymiary średnic i długość nanorurek mieszczą się pomiędzy 50 a 300 nm. W fizyce, chemii i inżynierii materiałowej przyjmuje się, że granica świata *nano* to 100 nm.

- do przygotowania warstwy  $Al_2O_3$  autorka pracy używa przeciwelektrody ołowianej. Wydaje się, że bardziej naturalnym wyborem jest zastosowanie czystego aluminium. Czym zatem był podyktowany taki wybór? Chęcią doboru właściwego potencjału dla procesu anodyzacji?

- w przypadku tak rozwiniętej powierzchni jaką posiada warstwa nanodrutów istnieje zawsze problem z jej określeniem. Podając gęstości prądu autorka musiała tą powierzchnię określić. Czy była to powierzchnia geometryczna, czy też da się ją oszacować w inny sposób?

- na str.443 autorka zauważa, że w miarę wzrostu zawartości  $H_2O_2$  reakcja sensora staje się coraz bardziej chaotyczna i ta obserwacja dotyczy wszystkich elektrod. Czy autorka pracy rozważała możliwość rozkładu  $H_2O_2$  na powierzchni srebra wg. reakcji :



W temperaturze otoczenia tlenek srebra jest termodynamicznie stabilny.

- wśród badanego wpływu różnych parametrów na pracę sensora brak jest temperatury. Czy z góry zakładano, że sensor może pracować tylko w temperaturze otoczenia?

Druga publikacja prezentuje wyniki systematycznych badań zachowania sensora w zależności od szeregu zmiennych parametrów. W ten sposób autorka pracy poszukuje optymalnych parametrów pracy sensora. Dokonuje systematycznych badań wpływu stosowanego potencjału na gęstość prądu zmieniając V od -100 do -600 mV, reakcję sensora na kolejny dodatek  $H_2O_2$ , wpływ zmiany pH, wpływ odstępów czasu między kolejnymi porcjami dodawanego roztworu z  $H_2O_2$ , wreszcie testuje selektywność sensora poprzez wprowadzenie do roztworu dodatków kwasu askorbinowego, kwasu moczowego i glukozy. Doświadczenia pokazały, że dodatki te nie wpływają na odczyty sensora. Całokształt tych badań pozwala autorce określić zakres stężeń w którym sensor pracuje bardzo dobrze. Jest to zakres do 100  $\mu M$  do 500  $\mu M$ . Testy na rzeczywistej próbce roztworu odkazającego zawierającego nadtlenek wodoru i gazu używanego w niektórych kosmetykach pokazały bardzo małą różnicę między oznaczeniem sensora i metodą analityczną, co potwierdza że proponowane przez doktorantkę rozwiązanie spełnia oczekiwania.

Prosiłbym o wyjaśnienie pewnej zależności pokazanej na rysunku 5 (str.99), którą prawdę mówiąc nie całkiem rozumiem. Ilustruje ona gęstość prądu jako funkcję stężenia  $H_2O_2$  przy zadanym potencjale -0.2 V dla różnych czasów. Można z niego wnioskować, że gdyby przyjąć przedział czasu 180 s, to ta zależność obniży się na rysunku jeszcze bardziej. Tak więc, dla takiego samego stężenia  $H_2O_2$  możemy dostać różne prądy, a więc zależność gęstość prądu – stężenie nie jest jednoznaczna. Jak zatem dokonać prawidłowej kalibracji?

W trzeciej kolejnej publikacji doktorantka rozszerza zakres swoich badań poprzez dalszą modyfikację warstwy na powierzchni elektrody. Celem takiego działania jest poprawienie właściwości katalitycznych. Doktorantka posługuje się analogiczną metodą dwustopniową, z tym, że w pierwszym etapie osadza elektrochemicznie stop Al-Zn, a następnie roztwarzając go w roztworze 5%  $H_2SO_4$ , pozbywa się z niego cynku. Powstaje dzięki temu porowata warstwa o morfologii innej niż warstwa nanodrutów. Doktorantka starannie zbadała wpływ szeregu parametrów na postać i właściwości tej warstwy. Wykazała, że zmieniając gęstość prądu i proporcje ilości jonów  $Ag^+/Zn^{2+}$  w elektrolicie można wpływać na zawartość Ag i Zn w otrzymanym osadzie. Następnie zbadała reakcję otrzymanej elektrody na obecność  $H_2O_2$  wykazując, że posiadając tak przygotowaną powierzchnię elektroda reaguje prawidłowo na obecność nadtlenu wodoru w roztworze. Sensor utrzymał swoją czułość po 6 miesiącach przechowywania. Testy przeprowadzone w obecności kwasu askorbinowego, kwasu moczowego i glukozy wykazały, że dodatki te nie wpływają na odczyty sensora. Także próby oznaczenia zawartości  $H_2O_2$  wykonane na komercyjnym roztworze odkazającym i płynie stosowanym w kosmetykach wykazały prawie identyczne wyniki w porównaniu z metodą miareczkowania.

Interesującym problemem może stać się w zmiennych warunkach pracy stabilność otrzymanego materiału. Po wytworzeniu osadu autorka pracy obserwuje w nim fazy międzymetaliczne takie jak  $AgZn$ ,  $AgZn_3$  i  $Ag_5Zn_8$  występujące w formie wtrąceń. Zakładając że ulegną one całkowitemu rozpuszczeniu, zostaną po nich w materiale pustki, które muszą osłabić jego właściwości mechaniczne. Dlatego proszę o wyjaśnienie jaki zakres składów na układzie fazowym Ag-Zn jest osiągalny podczas eksperymentu i jakie fazy mogą się w tym zakresie znajdować? Powstawania której z nich można uniknąć?

Czwarta i ostatnia praca dotyczy kontynuacji badań idących w kierunku dalszej modyfikacji materiału powierzchni elektrody. Tym razem autorzy pracy osadzili stop Ag-Zn w matrycy tlenku, a następnie rozpuszczając ją uzyskali warstwę nanoprętów. Przetestowano cztery typy elektrod, a mianowicie nanopręty stopów uwięzione wewnątrz matrycy, strukturę nanoprętów po usunięciu matrycy, stop uwięziony w matrycy po sześciu godzinach roztwarzania oraz stop po usunięciu matrycy i rozpuszczeniu cynku. Testowanie elektrod pokazało, że najlepszą pracą wykazała się ta czwarta elektroda.

Wydaje się, że w tej publikacji doktorantka grała raczej rolę „doradcy”, a nie głównego wykonawcy, sprzedając nabytą przez siebie wiedzę kolejnej generacji współpracowników. Niemniej problem obecności cynku w materiale elektrody i związanej z tym stabilności pozostaje. Analizy wskazują, że nie został on całkowicie usunięty i oprócz już poruszonych problemów mechanicznych można zadać pytanie czy przy tak rozwiniętej powierzchni cynk nie może wejść w reakcję z  $H_2O_2$ ?

Przed końcowym podsumowaniem całości przedłożonego do oceny materiału chciałbym jeszcze poruszyć dwa problemy trochę szerszej natury:

- wszystkie badania zostały wykonane w stałej temperaturze otoczenia. Czy taki sensor może pracować w pewnym przedziale temperatury, czy też można wtedy oczekiwać jego destrukcji?

- jak doktorantka może sobie wyobrazić konstrukcję przenośnego sensora operującego na podstawie uzyskanych w pracy wyników np. w postaci strzykawki? Jest to możliwe do zrobienia?

A teraz, oceniając całość pracy stwierdzam, co następuje:

- praca została już poddana pozytywnej ocenie środowiska naukowego poprzez fakt opublikowania wyników w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu,

- doktorantka opanowała bardzo dobrze szereg technik eksperymentalnych i to nie tylko z obszaru elektrochemii. Liczne wyniki analiz wskazują na dobre zapoznanie się z metodami analiz strukturalnych stosowanymi w inżynierii materiałowej. Posiada więc szeroką wiedzę w obszarze swojej specjalności.

- udowodniła i to na drodze doświadczalnej słuszność proponowanej konstrukcji sensora demonstrując wyniki jego pracy. Weryfikacja tych wyników inną metodą analityczną wykazała, że praktycznie są one identyczne.

W związku z powyższym uważam, że przedłożona do recenzji praca odpowiada wymaganiom stawianym pracom doktorskimi określonym w art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym wraz z jej późniejszymi zmianami i w związku z tym może być dopuszczona do publicznej obrony.

Kraków, dnia 29 – 09 – 2017

Krzysztof Fitzner

