



UNIwersytet Gdański  
Wydział Chemii



prof. dr hab. inż.  
Tadeusz Ossowski

Gdańsk, 15.09.2021

Ocena pracy doktorskiej mgr inż. Moniki Figieli  
**„Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi  
biopolimer do utleniania glukozy.”**

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska pt. *„Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy”* została przygotowana na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod opieką promotora dr hab. Marcina Galińskiego prof. PP. Poszukiwanie materiałów dla potrzeb projektowania oraz budowy sensorów i czujników jest ważnym kierunkiem badań we współczesnej nauce i technice. Czujniki i sensory są powszechnie stosowane w badaniach laboratoryjnych i analitycznych, ale nade wszystko chętnie używane w rutynowych systemach analitycznych w medycynie, czy ochronie środowiska. Znajdują zastosowanie w oznaczaniu jonów metali, anionów, cząsteczek obojętnych, w płynach ustrojowych i środowisku. Poszukiwanie nowych rozwiązań dla czujników glukozy w płynach ustrojowych stanowi ważny obszar badawczy. Z tego punktu widzenia przedstawiona mi do recenzji praca porusza aktualne i ważne zagadnienia współczesnej nauki.

Układ pracy doktorskiej mgr inż. Moniki Figieli pod wyżej wspomnianym tytułem zawiera typowe dla tego typu prac rozdziały: wstęp, część teoretyczną, hipotezy badawcze, cel i zakres badań, część doświadczalna, omówienie wyników, podsumowanie i wnioski oraz bibliografię. Dokonując oceny prezentowanej pracy na początku należy odnieść się do podstawowych celów rozprawy. Podstawowe cele pracy doktorskiej zostały sformułowane jako otrzymanie materiałów hybrydowych zawierających biopolimer (chitozan). Wykorzystując jako podłoże przewodzące materiał z węgla szklistego doktorantka zamierzała zbudować elektrodę do selektywnego oznaczania glukozy w czujnikach nieenzymatycznych. Modyfikacje powierzchni elektrody doktorantka zamierzała wykonać za pomocą nanomateriałów otrzymanych w syntezie termalnej. Istotnym etapem pracy była także ocena opracowanych czujników pod kątem zastosowania ich do nieenzymatycznego oznaczania glukozy. Celem pracy było również wskazanie mechanizmów i kinetyki katalitycznego utleniania glukozy na elektrodach modyfikowanych materiałami hybrydowymi.

W części literaturowej (68 stron) doktorantka dokonała przeglądu literaturowego czujników elektrochemicznych glukozy zwracając uwagę na stan badań i poszukiwań nowych nieenzymatycznych czujników. Ta część pracy została poprzedzona analizą stanu wiedzy na temat struktury, właściwości i zastosowań naturalnych polimerów, takich jak celuloza i chityna. Ta część pracy napisana jest bardzo starannie i klarownie. Doktorantka szczegółowo opisała procesy deacetylacji chityny i wyznaczania stopnia jej deacetylacji. Ten fragment pracy może posłużyć jako cenne źródło wiedzy praktycznej.

Interesującym zagadnieniem okazała się również zdolność kompleksowania jonów metali przez grupę polimerów sacharydowych. Autorka zwraca uwagę, że pomimo wielu studiów na ten temat, mechanizm wiązania jonów metali przez chitozan nie jest w pełni poznany. W literaturze opisano kilka modeli wyjaśniających proces kompleksowania. Uważa się, że obecne w strukturze polimeru grupy koordynacyjne  $-NH_2$ ,  $-OH$  mogą wiązać metale na zasadzie wiązań koordynacyjnych, jednakże sama struktura polimeru wymusza szereg niespecyficznych oddziaływań elektrostatycznych, dipolowych i innych tworząc z matrycy polimeru interesujący układ supramolekularny. Wydaje się, że polimery zawłaszczą naturalne, stanowią interesujące matryce koordynacyjne, które są równie fascynujące jak i skomplikowane.

Tematem pracy doktorskiej Pani Moniki Figieli są czujniki glukozy. W pracy znalazł się rozdział wskazujący obszar, w którym wytworzone czujniki mają potencjalne zastosowania. Tak więc cukrzyca (hiperglikemia) jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych, w obecnym czasie, chorób przewlekłych wynikających z dysfunkcji wydzielania insuliny i dlatego praca doktorska Pani Figiel jest ważna, bo stwarza nowe możliwości rozwiązania tego problemu. Rozdział „Cukrzyca – nieprawidłowości związane z poziomem glukozy” daje klarowny obraz wiedzy w tym zakresie.

Istotnym celem pracy mgr. inż. Moniki Figieli jest próba opracowania czujnika pracującego na zasadach pomiarów woltametrycznych czy amperometrycznych. Istota budowy i zasady działania takiego czujnika została przedstawiana w rozdziale „Czujniki glukozy”. Zasady budowy czujników glukozy, aktualny stan wiedzy na ten temat, został starannie przedstawiany pod względem zarówno czujników enzymatycznych jak i nieenzymatycznych. Autorka rozprawy wskazała, że jednym z powodów szerokiego zastosowania enzymów do budowy czujników jest, zazwyczaj obserwowana, wysoka selektywność pomiaru w obecności szeregu czynników zakłócających. Kolejne generacje amperometrycznych czujników glukozy eliminowały szereg wad, niedoskonałości sensorów i doprowadziły do opracowania urządzeń w pełni komercyjnych. Pomimo to, nadal istnieją problemy związane ze skomplikowaną, wieloetapową procedurą przygotowania elektrody, stosunkowo wysoki koszt enzymów oraz ich niestabilność chemiczna i termiczna. Na rzeczywisty pomiar czujnikiem enzymatycznym istotny wpływ ma stabilność enzymu, środowisko pomiarowe takie jak pH, temperatura czy wilgotność. Wydaje się, że czujniki nieenzymatyczne charakteryzujące się wysoką czułością i stabilnością mogą być dobrą alternatywą dla biosensorów glukozy.

We wstępie literaturowym doktorantka przedstawiła stan badań i poszukiwań w zakresie czujników nieenzymatycznych. Opisała mechanizm powstawania sygnału amperometrycznego w strukturze czujnika. Przegląd literatury w szczególności obejmował rolę elektrokatalizatorów w procesach pomiarowych. Szczegółowo zostały omówione takie katalizatory jak metale, stopy metali, układy bimetaliczne, tlenki czy wodorotlenki metali, układy tlenkowe, kompozyty, materiały hybrydowe oraz materiały węglowe. Szczególne zainteresowanie doktorantki wywołały hybrydowe materiały organiczno–nieorganiczne użyte jako aktywne elektrokatalizatory w procesie nieenzymatycznego utleniania glukozy.

W pracy doktorantka otrzymała szereg materiałów elektrodowych wykorzystując metodę syntezy hydrotermalnej. W zależności od temperatury i czasu trwania prowadzonych syntez otrzymała szereg materiałów np. CuO–CS oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–CS. Otrzymane materiały były charakteryzowane za pomocą SEM oraz analizy dyfraktometrycznej oraz metodami spektroskopii FTIR i XRD. W zależności od warunków prowadzenia syntezy otrzymano materiały o różnej morfologii i strukturze, a przede wszystkim o różnej aktywności elektrochemicznej. Wykazała, że synteza prowadzona przez 18h w temperaturze 100°C pozwala na otrzymanie materiałów hybrydowych (CuO–CS oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–CS) charakteryzujących się wysoką aktywnością elektrokatalityczną w reakcji utleniania glukozy. Obecność chitozanu w mieszaninie reakcyjnej wpływa na strukturę oraz aktywność elektrokatalityczną zsyntetyzowanych materiałów.

Podobną metodykę preparatyki hydrotermalnej zastosowano do otrzymywania nanomateriałów Ni(OH)<sub>2</sub>-CS, Ni(OH), Ni(OH)-CS, Cu-Ni(OH)-CS stosując zmienny skład prekursorów oraz temperatury i czasu trwania syntezy. Otrzymane materiały po wysuszeniu mielono w młynku kulowym, uzyskany w ten sposób materiał posłużył do wykonywania elektrod na bazie GC. Po osadzeniu materiału elektroaktywnego na powierzchni elektrody dodatkowo pokrywano go roztworem CS. Tak otrzymaną elektrodę traktowano jako kompozycje materiału tlenkowego z CS.

Doktorantka wykazała, że można w znaczący sposób poprawić efektywność elektrokatalityczną po przez wprowadzenie nanomateriału zawierającego równocześnie tlenki miedzi i niklu wprowadzone do warstwy chitozanowej. Doktorantka wskazuje, że na właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne mają wpływ nie tylko zastosowane warunki syntezy ale również skład przygotowanej mieszaniny reakcyjnej.

Badania amperometryczne zbudowanych czujników pozwoliły na wyznaczenie zakresu liniowości, czułość oraz granicę wykrywalności. Elektroda modyfikowana CuO–CS charakteryzuje się stosunkowo wysoką czułością w zakresie liniowości od 0,5 do 1 mmol dm<sup>-3</sup>. W porównaniu do CuO–CS/GCE elektroda modyfikowana Ni(OH)<sub>2</sub>–CS posiada niższą czułość, ale znacznie szerszy zakres liniowości. Najwyższą czułością pracy czujnika charakteryzował się układ Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO który wykazuje wyższą czułość do CuO–CS oraz szerszy zakres liniowości. Najciekawsze właściwości sensoryczne zostały zaobserwowane dla Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO–CS. Proces kalcynacji w temperaturze 550°C znacząco poprawiał czułość otrzymanych czujników.

W wyniku prowadzonych badań doktorantka otrzymała szereg nowych materiałów do zastosowań sensorycznych nieopisanych w literaturze. Prace te wymagały sporych praktycznych umiejętności preparatywnych i znajomości metod i technik analizy elektrochemicznej. Badania w tym zakresie oceniam wysoko.

W pracy zabrakło mi odniesienia i dyskusji do roli jaką pełni w procesie syntezy nano-cząstek chitozan. Oczekujemy, że powinien tworzyć struktury kompleksowe z badanymi jonami. Sama metodyka otrzymywania i ich dalszego przetwarzania a zwłaszcza kalcynacja wydaje się niszczyć wszelkie struktury organiczne.

Jak właściwie należy roznieć pojęcie struktury hybrydowej („hybrydowość”) w stosunku do otrzymanych materiałów i ich aktywności elektrochemicznej?

Praca doktorska mgr inż. Moniki Figieli zawiera obszerny materiał eksperymentalny. Przedmiotem dokonanych studiów była zarówno praca preparatywna jak i szeroko rozumiane studia elektrochemiczne związane z budową i optymalizacją pracy czujników elektrochemicznych. Doktorantka zsyntezowała i scharakteryzowała szeroką gamę katalizatorów elektrochemicznych do budowy nieenzymatycznych sensorów glukozy. Praca zwiera wiele elementów praktycznych z tego punktu widzenia jest dla mnie bardzo interesująca. Doktorantka w pełni wywiązała się z postawionych sobie zadań.

Cześć pracy doktorskiej (2 publikacje) została opublikowana w wysoko impaktowanych czasopismach z listy filadelfijskiej. Mgr inż. Monika Figiel prezentowała wyniki swojej pracy na szeregu konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych.

Pracę doktorską Pani Moniki Figieli uważam za bardzo wartościową. Zawiera ona bogaty i ciekawy materiał doświadczalny. Dorobek naukowy oraz fakt, że część badań została już opublikowana pozwala mi pozytywnie ocenić pracę doktorską mgr inż. Moniki Figieli i zarekomendować do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Figieli w pełni spełnia wymogi ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.