

Kraków, dn. 24 lipca 2020

Dr hab. Agnieszka Królicka  
12 617 48 61  
[krolicka@agh.edu.pl](mailto:krolicka@agh.edu.pl)

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Cirockiej  
pt.: „Modyfikowane transparentne warstwy przewodzące jako nowe  
materiały elektrodowe”**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Anny Cirockiej została wykonana w Katedrze Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Tadeusz Ossowski a funkcję promotora pomocniczego pełni dr Iwona Dąbkowska.

**1 Wybór tematu pracy**

Przezroczyste materiały przewodzące prąd są jednym z podstawowych elementów układów optoelektronicznych, w tym ogniw fotowoltaicznych oraz diod elektroluminescencyjnych. Znajdują również zastosowanie jako elementy czujników stosowanych w spektroelektrochemicznych i elektrochemoluminescencyjnych metodach analitycznych. W większości zastosowań jako przezroczyste elektrody przewodzące stosowane są warstwy tlenkowe typu  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ , zawierające 90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  i 10%  $\text{SnO}_2$  (ang. Indium tin oxide (ITO)). Ind stosowany do wytwarzania tego typu warstw, reprezentujący tak zwane pierwiastki krytyczne, jest stosunkowo trudnodostępnym jak również drogim materiałem a zapotrzebowanie na wyroby wykorzystujące transparentne materiały przewodzące stale rośnie. Z tego powodu poszukiwania nowych materiałów, które mogłyby zastąpić ITO cieszą się dużym zainteresowaniem świata nauki jak również przemysłu. Substytutem dla ITO może być tlenek cyny domieszkowany fluorem (ang. fluorine doped tin oxide (FTO)), który wykazuje zbliżone właściwości optyczne i elektryczne. Zważywszy na powyższe, wydaje się że podjęty przez Doktorantkę problem modyfikacji właściwości FTO poprzez nanoszenie warstw silanowych i organicznych jest nie tylko interesującym zadaniem badawczym, ale także może znaleźć zastosowanie w praktycznych zastosowaniach. Rozwiązanie podjętego przez Doktorantkę problemu modyfikacji powierzchni FTO wymaga rozległej wiedzy z zakresu chemii, elektrochemii oraz dobrej praktycznej znajomości

technik elektrochemicznych i technik badania powierzchni materiałów. Efektem końcowym realizacji pracy mogą być nowe elektrody robocze, czyli podstawowe narzędzia dla pomiarów elektroanalitycznych.

## 2 Charakterystyka formalno-merytoryczna pracy

Przedłożona do recenzji praca liczy 134, podzielona jest na siedem rozdziałów. Do pracy dołączone zostały spisy skrótów, rysunków i tabel, lista publikacji Doktorantki a także streszczenia w języku polskim i angielskim. Część literaturowa pracy obejmuje krótkie, jednostronicowe wprowadzenie, część teoretyczną, zajmującą 55 stron oraz cel pracy przedstawiony na dwóch stronach. Część teoretyczna dobrze zaznajamia czytelnika z zagadnieniami dyskutowanymi w pracy. Cytowana literatura licząca 187 pozycji to w zdecydowanej większości prace opublikowane w ostatnich 20 latach, z czego blisko połowa to prace, które ukazały się po roku 2010. Odwołania do prac źródłowych zawarte są również w części eksperymentalnej pracy oraz w dyskusji wyników. Cel pracy został przedstawiony w postaci wypunktowanej listy zadań badawczych. Najobszerniejszą część pracy stanowią „Część eksperymentalna”, oznaczona numerem IV oraz „Analiza i dyskusja wyników”, opatrzona numerem V. Pracę kończy podsumowanie wyników, po którym przedstawiona została cytowana literatura oraz wspomniane wcześniej spisy.

W rozdziale pierwszym części IV pracy Autorka opisała materiały służące jako podłoża do osadzania warstw modyfikatorów. W rozdziale drugim przedstawiła procedury kondycjonowania podłoży FTO przed silanizacją, procedurę silanizacji, proces funkcjonalizacji warstw silanowych oraz jako ostatnią omówiła technikę polimeryzacji plazmowej. Część trzecia zawiera opis technik wykorzystanych w badaniach elektrod, czyli woltamperometrię cykliczną (CV), elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS), pomiary kąta zwilżania, rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS) oraz elipsometrię.

Część V zawiera prezentację oraz mówienie wyników badań. Pierwszy rozdział części V pracy Doktorantka poświęciła na przedstawienie charakterystyki elektrochemicznej elektrod, które mogą pełnić funkcję podłoża i być poddane dalszej modyfikacji. Właściwości elektrod tlenkowych, czyli ITO i FTO, Autorka porównała z właściwościami innych, często stosowanych w woltamperometrii elektrod, czyli elektrod z węgla szklanego oraz elektrod o warstwie przewodzącej wykonanej z nanomateriałów węglowych, to jest nanościanek węglowych i nanokryształicznego diamentu, domieszkowanego borem. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wymienione nanomateriały nie były wyrobami dostępnymi komercyjnie, lecz były syntezowane w ramach realizacji pracy we współpracy z Politechniką Gdańską. Dla każdego typu elektrod Autorka przedstawiła zakres potencjałów dostępnych dla pomiarów elektrochemicznych w roztworze 0,5 M siarczynu(VI) sodu oraz opisała ich zwilżalność. Właściwości osadzonych warstw badała wykorzystując dwa modelowe układy redoks, czyli  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  oraz chinon/hydrochinon. Badania wykazały, że najlepszymi parametrami elektrochemicznymi, niezależnie od użytego układu modelowego, charakteryzowały się elektrody, których warstwę roboczą stanowiły nanościanki węglowe. W badaniach z użyciem układu  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  elektrody FTO wykazywały podobne właściwości jak elektroda z węgla szklanego pod względem separacji pików katodowego i anodowego, natomiast gęstości prądów katodowych i anodowych były wyższe w przypadku elektrod FTO. Wyniki uzyskane dla układu chinon/hydrochinon wykazały, że w porównaniu z elektrodą z węgla szklanego wymiana elektronów zachodzi o wiele wolniej, o czym świadczy bardzo duża, przekraczająca 1 V, separacja pików katodowego i anodowego.

W rozdziale 2 Autorka przedstawiła możliwości modyfikacji elektrod FTO na drodze silanizacji. Do modyfikacji wybrała dwa silany, o trzech i ośmioatomowych łańcuchach węglowych (OTMS), oraz silan o trzypięciatomowym łańcuchu węglowym z końcową grupą aminową (APTMS). Warstwy silanów tworzone były w roztworach jedno- i dwuskładnikowych a czas reakcji wynosił 16 lub 72 godziny. Warstwy dwuskładnikowe wydzielane były z roztworu zawierającego mieszaninę silanów OTMS oraz APTMS, lub były wydzielane jedna po drugiej, czyli warstwa OTMS na wcześniej wydzielonym APTMS lub APTMS na wydzielonym OTMS. Właściwości wydzielonych warstw Autorka oceniała na podstawie pomiarów wykonywanych za pomocą dwóch technik elektrochemicznych, woltamperometrii cyklicznej (CV) i spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz na podstawie pomiarów kąta zwilżania. Trafność wyboru wspomnianych dwóch komplementarnych technik elektrochemicznych dobrze uzasadniają zależności przedstawione na rysunku 36. Na wspomnianym rysunku 36 Doktorantka zestawiała woltamperogramy CV i krzywe Nyquista zarejestrowane za pomocą niemodyfikowanych elektrod FTO oraz elektrod FTO po naniesieniu warstw silanu z grupą aminową oraz silanu o ośmioatomowym łańcuchu węglowym. Różnice geometrii woltamperogramów CV zarejestrowanych za pomocą elektrod FTO/APTMS i FTO są niewielkie i czytelnik mógłby uznać, że zmiany są zbyt małe, aby uznać modyfikację za efektywną. Natomiast analiza widm impedancyjnych pozwala jednoznacznie stwierdzić, że nastąpiła zmiana właściwości elektrody, czyli z powodzeniem udało się wydzielić warstwę APTMS na powierzchni FTO. W przypadku osadzania warstw OTMS zmiana właściwości jest ewidentna i widoczna na zarówno na krzywych CV jak również krzywych Nyquista. Interesujące wyniki Autorka uzyskała analizując warstwy dwuskładnikowe, wskazujące na złożoność procesu wydzielania, ponieważ na właściwości gotowej elektrody wpływ miały zarówno sposób osadzania warstw, kolejność osadzania warstw a także czas osadzania warstw. Kolejnym parametrem mającym wpływ na właściwości wydzielanych warstw była temperatura. Podwyższenie temperatury miało podobny wpływ jak wydłużenie czasu reakcji silanizacji. Autorka posumowała dane przedstawione w omawianym rozdziale stwierdzeniem, że przeprowadzone badania wskazują, iż stosując wymienione wcześniej silany można z powodzeniem modyfikować powierzchnię elektrod FTO a odpowiednio dobrany modyfikator może ułatwiać (APTMS) lub utrudniać (OTMS) proces przenoszenia elektronów.

W rozdziale 3 Autorka opisała właściwości warstw uzyskanych poprzez modyfikację powierzchni FTO najpierw za pomocą APTMS a następnie poddanych dalszej modyfikacji poprzez reakcję z pochodnymi antrachinonu oraz rodaminą. Właściwości elektrochemiczne uzyskanych warstw Autorka badała rejestrując woltamperometryczne krzywe cykliczne w buforze fosforanowym (pH od 2 do 9), stosując podobnie jak w rozdziale 2 układ  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , ale także wprowadziła dodatkowy układ modelowy, czyli układ chinon/hydrochinon. Uzyskane wyniki Autorka porównywała z krzywymi zarejestrowanymi w tych samych warunkach za pomocą niemodyfikowanej elektrody FTO i elektrody FTO/APTMS. Doktorantka najpierw omówiła wyniki uzyskane w buforze o pH równym 6,16, dla obu układów modelowych, a następnie zestawiała wyniki dla buforu 6,16 z danymi uzyskanymi dla pozostałych roztworów (pH 1,98, 3,25, 9,17). Przedstawione przez Doktorantkę wyniki wskazują, że osadzenie dodatkowych warstw spowodowało pogorszenie odwracalności procesów elektrodowych obu stosowanych układów testowych, czyli zarówno  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  jak i chinon/hydrochinon. W przypadku układu chinon/hydrochinon gdy warstwą modyfikatora był 1-glicylo-9,10-antrachinon nie udało się w ogóle zarejestrować mierzalnych sygnałów a w pozostałych przypadkach widoczny był jedynie sygnał katodowy.

Badania wpływu pH na odpowiedź elektrody jednoznacznie wskazują na silną zależność właściwości elektrody od stężenia jonów wodorowych w analizowanym roztworze. Autorka słusznie łączy tę zależność z procesem protonowania grup aminowych modyfikatora, który to proces ułatwia przeniesienie elektronu. Wpływ protonowania grup aminowych na zachowanie układu  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ . Autorka w ciekawy sposób zilustrowała na rysunku 50, w rozdziale poświęconym wydzieleniu warstw alliloaminy.

W rozdziale 4 Autorka opisała procedurę modyfikacji elektrod FTO za pomocą silanu z grupą izocyjanową. Pierwotnie osadzona warstwa silanu była następnie poddawana działaniu amoniaku, co skutkowało uzyskaniem warstwy finalnej będącej pochodną mocznika. Właściwości elektrochemiczne warstwy modyfikatora badano wykorzystując technikę spektroskopii impedancyjnej oraz voltamperometrię cykliczną. Jako układu modelowego do badania właściwości warstw wykorzystano układy  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , chinon/hydrochinon oraz kwas askorbinowy. Autorka stwierdziła, że tak przygotowana warstwa utrudnia wymianę elektronów podczas procesów elektrodowych, co skutkuje pogorszeniem odwracalności procesów redoks zachodzących w układach  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , chinon/hydrochinon oraz obniżeniem wartości prądu rejestrowanych sygnałów. Autorka stwierdziła również, że obecność tlenu w roztworze wpływa na odpowiedź elektrody, co może być procesem przeszkadzającym w rejestracji sygnałów analizowanych substancji, ale wrażliwość wspomnianych warstw na obecność tlenu może być również wykorzystana do celów analitycznych.

W ostatnim rozdziale piątej części pracy Doktorantka opisała właściwości warstw wydzielanych metodą polimeryzacji plazmowej. Badania nad polimeryzacją plazmową były prowadzone w ramach współpracy naukowej z Instytutem Leibniza ds. Nauki i Techniki Plazmy w Greifswaldzie. Podłożem ponownie były elektrody FTO, a w badaniach porównawczych stosowano również płytki krzemowe, natomiast polimeryzacji plazmowej poddawana była nienasycona amina – alliloamina. Właściwości osadzanych warstw były badane, podobnie jak w przypadku wcześniej opisywanych modyfikacji, za pomocą voltamperometrii cyklicznej, spektroskopii impedancyjnej oraz charakteryzowane na podstawie pomiarów kąta zwilżania. W przypadku warstw alliloaminy Autorka poszerzyła zakres badań o dwie nowoczesne techniki badawcze: rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS) oraz elipsometrię. Pierwsza z wymienionych pozwoliła określić rodzaj wiązań występujących w spolimeryzowanej alliloaminy a druga, nieczęsto stosowana w przypadku badań warstw przeznaczonych do badań elektroanalitycznych, posłużyła do wyznaczenia grubości wydzielanych warstw. Podczas badań elektrochemicznych poza wcześniej stosowanymi układami modelowymi  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  oraz chinon/hydrochinon Autorka posłużyła się dwiema dodatkowymi „sondami elektrochemicznymi”, wrażliwymi na modyfikację powierzchni, czyli układem kwas askorbinowy/dehydroaskorbinowy oraz  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Poza badaniami w roztworach wodnych Autorka także sprawdziła zachowanie nowych materiałów w roztworach niewodnych, korzystając z roztworu ferrocenu w DMF. Przedstawione w pracy wyniki jednoznacznie wskazują, że stosując osadzanie plazmowe udało się z powodzeniem wydzielić warstwę polimeru, ale jednocześnie wykazały również, że warunki osadzania silnie wpływają na właściwości osadzanych warstw. Wydłużanie czasu osadzania spowodowało nieliniowe zmiany w budowie warstwy polimeru (grubość, stopień zagęszczenia materiału, rodzaj grup funkcyjnych występujących w materiale, udział węgla, zwilżalność), co znalazło odzwierciedlenie w jej właściwości elektrochemicznych. Uzyskane wyniki badań strukturalnych i elektrochemicznych są spójne. Silna zależność właściwości wydzielanych warstw od warunków osadzania wskazuje na konieczność precyzyjnej kontroli procesu w celu zapewnienia warunków gwarantujących uzyskanie warstw o pożądanych właściwościach. Kontrolowanie

procesu polimeryzacji w sterowanym elektronicznie reaktorze plazmowym jest znacznie łatwiejsze w porównaniu z polimeryzacją chemiczną realizowaną w tradycyjny sposób, więc wydzielenie warstw o pożądanej charakterystyce jest w pełni realizowalne.

W mojej ocenie zarówno struktura pracy jak również sposób prezentowania treści są poprawne, logiczne i nie budzą zastrzeżeń. Postawione przez Doktorantkę cele zostały zrealizowane. Pod względem redakcyjnym praca została przygotowana bardzo starannie i prawie nie wykazuje uchybień. W tekście pracy zauważyłam jedynie kilka niewielkich błędów edytorskich i językowych, jedno błędne odwołanie do tabeli oraz jeden niekompletny odnośnik literaturowy.

Lektura pracy nasunęła mi kilka pytań oraz uwag, które przedstawiam poniżej.

- 1) Lista skrótów nie zawiera reagentów wymienionych w tabeli 9, na stronie 54. Niejasnym jest dla mnie również określenie „czynnik łączący” użyte do opisu procedury modyfikacji elektrod, zawarte we wspomnianej tabeli.
- 2) Jakie były stężenia APTMS i OTMS w roztworze dwuskładnikowym? Na stronie 50 przedstawiona jest informacja, że stosowano roztwory alkoksylanów o stężeniu 2,5% (m/m), czy dotyczy to również roztworów dwuskładnikowych?
- 3) W rozdziale 2 na stronie 85, Doktorantka wspomina, że „sprawdzano, jak parametry elektrochemiczne nowych materiałów zmieniają się w czasie” – czy mogłaby Pani przedstawić wyniki tych eksperymentów? Jak były przechowywane elektrody z wydzielonymi warstwami (woda, bufor, powietrze, atmosfera gazu obojętnego, etc.)? Jakie parametry ulegały pogorszeniu? Jakiego rzędu wielkości były to zmiany (kilku, kilkudziesięciu procent na dzień)? Czy przyjęła Pani jakąś wartość progową powyżej lub poniżej której uznawała Pani, że zaszła istotna zmiana parametrów badanego materiału?
- 4) Krzywe voltamperometryczne dla  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  zarejestrowane za pomocą elektrod FTO i FTO/APRMS w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oraz w buforze fosforanowym o pH 6,16 znacznie się różnią (porównanie krzywych widocznych na rysunku 36C (strona 76) i danych zestawionych w Tabeli 16 (strona 80) z krzywymi przedstawionymi na rysunku 40 i zestawione w tabeli 17 (rysunek i tabela na stronie 89). Co może być źródłem tych różnic? Jaki był skład i stężenie stosowanego buforu fosforanowego?
- 5) Dane przedstawione w tabeli 18 na stronie 91 dla FTO i FTO/APTMS są różne od danych przytoczonych w tekście „(FTO – 1,179 V, FTO/APTMS – 1,017 V)”. Z danych zawartych w tabeli 18 wynika, że separacja pików,  $\Delta E$ , dla FTO i FTO/APTMS różni się jedynie o 9 mV, natomiast w przypadku danych podanych w tekście przekracza 162 mV. Czym jest spowodowana wspomniana rozbieżność danych?
- 6) Jaka była trwałość warstw wydzielonych na drodze polimeryzacji plazmowej? Czy stosowano jakieś szczególne warunki przechowywania elektrod przygotowanych tą metodą?
- 7) Czy badane materiały wykazywały liniową zależność prądów pików utlenienia bądź redukcji od stężenia badanych związków, np. heksacyjanożelazianu, chinonu, etc.?
- 8) Czy wydzielanie warstw modyfikatorów wpływało na właściwości optyczne elektrod FTO? Jeżeli tak, jaki był zakres tych zmian?

### 3 Charakterystyka pozostałego dorobku naukowego

Doktorantka jest autorką sześciu prac opublikowanych w renomowanych czasopismach, o łącznym współczynniku oddziaływania IF równym 15,219. Opublikowane prace cieszą się zain-

teresowaniem innych badaczy, o czym świadczy wysoka liczba cytowań, wynosząca według bazy Web of Science, 71<sup>1</sup>. Poza pracami z Listy Filadelfijskiej w dorobku Doktorantki znajduje się jeszcze jeden rozdział w monografii, 18 referatów na konferencjach, w tym 7 referatów na konferencjach międzynarodowych oraz ponad czterdzieści posterów. Aktywny udział Doktorantki, bo obejmujący aż sześć posterów, w konferencji „Chemia w kulturze i sztuce” świadczy o jej zaangażowaniu w działania na rzecz popularyzacji nauk chemicznych.

#### 4 Podsumowanie

Podsumowując badania przedstawione w pracy należy podkreślić dużą liczbę wykonanych eksperymentów, szerokie spektrum przebadanych podłoży oraz różnorodność osadzanych związków. Zauważyć należy również konsekwencję w stosowaniu coraz bardziej wyrafinowanych technik wydzielenia i badania otrzymanych warstw. Doktorantka rozpoczęła badania od wydzielenia warstw modyfikatorów w sposób tradycyjny, z zastosowaniem wielu roztworów i etapów pośrednich a zakończyła osadzając warstwy w reaktorze plazmowym. Użycie reaktora plazmowego uprościło procedurę wydzielenia warstw, umożliwiło przeprowadzenie kondycjonowania podłoża i wydzielenie warstw polimeru w jednym cyklu technologicznym, bez konieczności wyjmowania podłoża z komory reakcyjnej. W przypadku badania właściwości uzyskanych warstw Doktorantka wprowadzała kolejne układy redoks, pozwalające ocenić właściwości wytworzonych elektrod oraz stosowała coraz bardziej zaawansowane metody ich badania.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca doktorska pani magister Anny Cirockiej przedstawia oryginalne rozwiązanie problemu badawczego, potwierdza dobrą znajomość zagadnień z zakresu chemii, biegłość w posługiwaniu zaawansowanymi technikami elektrochemicznymi oraz umiejętność interpretowania wyników i wyciągania wniosków z przeprowadzonych badań.

#### 5 Wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę wymienione w recenzji fakty i argumenty z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia w pełni zwyczajowe i ustawowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami), i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego wniosek o dopuszczenie pani magister Anny Cirockiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



---

<sup>1</sup> Stan na 22 lipca 2020