

**Recenzja**  
**pracy doktorskiej Pana mgr. Valeriiego Myndrula**  
**pt.**  
***Photoluminescent and electrochemical (bio)sensors based on porous silicon and zinc oxide for continuous mycotoxins and glucose detection***

**Podstawa prawna wykonania recenzji**

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma Dziekana Wydziału Fizyki Pana prof. UAM dra hab. Romana Gołębiowskiego z dnia 05.10.2022, a także Uchwały nr 82/2021/2022 Rady Dyscyplin Nauki Fizyczne i Astronomia z dnia 30.09.2022.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Valeriiego Myndrula pt. „*Photoluminescent and electrochemical (bio)sensors based on porous silicon and zinc oxide for continuous mycotoxins and glucose detection*” została wykonana w Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu pod kierownictwem dra hab. Igora Iatsunskiego, prof. UAM.

Podstawą rozprawy doktorskiej są cztery oryginalne prace, stanowiące zwarty cykl tematyczny, opublikowane w czasopismach będących na liście JCR:

1. V. Myndrul, et al., Porous silicon based photoluminescence immunosensor for rapid and highly-sensitive detection of Ochratoxin A, *Biosensors and Bioelectronics*. 102 (2018) 661–667; IF = 12,545, 200 pkt. MEiN,
2. V. Myndrul, et al., Gold coated porous silicon nanocomposite as a substrate for photoluminescence-based immunosensor suitable for the determination of Aflatoxin B1, *Talanta*. 175 (2017) 297–304; IF = 6,556, 100 pkt. MEiN,
3. V. Myndrul, et al., Photoluminescence label-free immunosensor for the detection of Aflatoxin B1 using polyacrylonitrile/zinc oxide nanofibers, *Materials Science and Engineering C*. 118 (2021) 111401; IF = 7,328, 140 pkt. MEiN,
4. V. Myndrul, et al., MXene nanoflakes decorating ZnO tetrapods for enhanced performance of skin-attachable stretchable enzymatic electrochemical glucose sensor, *Biosensors and Bioelectronics*. 207 (2022) 114141; IF = 12,545, 200 pkt. MEiN.

Wyniki badań zawarte w rozprawie dotyczą opracowania nowej generacji sensorów do analizy stężenia mykotoksyn (ochratoksyny i aflatoksyny), a także glukozy. Podjęta przez

doktoranta tematyka badawcza jest niezwykle istotna z kilku przyczyn. Doktorant podjął się syntezy dedykowanych biosensorów, wykorzystujących efekt fotoluminescencji, do szybkiego oznaczania niebezpiecznych substancji mogących znajdować się np. w żywności (mykotoksyny). Wyniki badań opublikował w trzech czasopismach naukowych. W czwartej publikacji skupił się na elektrochemicznym czujniku, który pozwolił na selektywne oznaczanie glukozy, w szczególności w pocie. Oceniana rozprawa jest opracowaniem interdyscyplinarnym, łączącym w sobie kilka dyscyplin naukowych, tj. chemię, elektrochemię, fizykę i inżynierię materiałową. Wykonane badania leżały w obszarze badań podstawowych, lecz z bardzo mocnym akcentem praktycznym, co jest cenne z mojego punktu widzenia.

Układ ocenianej rozprawy doktorskiej jest typowy dla prac będących kompilacją publikacji, jednakże znajdują się tutaj także tradycyjne rozdziały. Doktorant wprowadza czytelnika w pracę motywacją jej wykonania, gdzie opisuje poszczególne cele. Następnie opisuje zasadę działania sensorów różnego typu, a także charakteryzuje materiały używane później w badaniach, a więc porowaty krzem, tlenek cynku, MXenes oraz badane anality. Opisuje także podstawy fizykochemiczne zjawisk wykorzystywanych w opracowywanych biosensorach. Na tym w zasadzie kończy się wstęp pracy. Kolejne rozdziały stanowią artykuły, a każdy z nich ma klasyczną formę. Metodyka badawcza, wyniki badań i ich omówienie oraz podsumowanie zostały przedstawione w publikacjach. W rozprawie zostały zawarte oświadczenia współautorów, potwierdzające ich udział w publikacjach.

Pierwsze trzy prace Doktoranta są skupione na sensorach do oznaczania mykotoksyn. Pozwolę sobie omówić je wspólnie. W każdej z nich został opisany sposób wytwarzania i modyfikacji porowatego silikonu (np. złotem, lub też włóknami polimerowymi pokrytymi ZnO). Potencjalne biosensory zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej z wykorzystaniem nowoczesnych technik badawczych (skaningowa mikroskopia elektronowa, transmisyjna mikroskopia elektronowa, spektroskopia Ramana, inne). W kolejnym kroku została sprawdzona ich przydatność w kierunku oznaczania mykotoksyn, co uwidaczniało się w postaci praktycznie liniowego obniżenia intensywności widm fotoluminescencyjnych. Wykazano, że modyfikowane materiały mogą spełniać rolę biosensorów. Ostatnia publikacja związana była z opracowaniem sensora elektrochemicznego w kierunku analizy zawartości glukozy, w szczególności w pocie. Podobnie w tym przypadku Doktorant opisał sposób wytwarzania elektrod, scharakteryzował je, a także dobrał odpowiednie warunki analizy. Co warte zauważenia, to fakt, iż badania przeprowadzono także w warunkach rzeczywistych, z wykorzystaniem ochotników, którzy w określonych interwałach czasowych spożywali słodkie napoje i czekoladę, a także wykonywali ćwiczenia. Uzyskane wyniki badań potwierdziły założenia postawione przez Doktoranta.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest ciekawym opracowaniem naukowym, z którego mogłem nauczyć się nowych rzeczy. Była ona bardzo logicznie zaplanowana i zrealizowana.

Doktorant opanował szereg technik badawczych i analitycznych, począwszy od wytwarzania sensorów i ich charakterystyki, aż po testy analityczne, w tym na żywych obiektach. Realizacja założonego i do tego bardzo obszernego programu badań z pewnością wymagała dużego zaangażowania i wkładu pracy Doktoranta. Rozprawa została napisana w przystępny sposób, a jej szata edytorska jest przejrzysta. Na uwagę zasługuje fakt, że Doktorant potrafi współpracować z innymi naukowcami, a badania były finansowane ze źródeł krajowych i zagranicznych.

Recenzowanie prac doktorskich stanowiących cykl powiązanych ze sobą publikacji jest trudne, ponieważ artykuły już wcześniej zostały podane ocenie. Jednakże udało mi się znaleźć kilka niedomówień, które Doktorant powinien wyjaśnić.

#### Uwagi ogólne:

1. w pracy brakuje jasnego podsumowania. Owszem, każda z publikacji została podsumowana, jednakże oceniany cykl stanowi pewną całość, którą należałoby zwięździć chociaż ogólnymi wnioskami,
2. czy w przypadku publikacji I-III były badane próbki rzeczywiste?

#### Uwagi szczegółowe:

3. str. 36 – co będzie efektem redukcji nanocząstek metali na porowatym krzemie?
4. str. 55 i inne – pisząc publikacje, czy inne prace, dobrym zwyczajem jest, aby nie mieszać rodzajów jednostek i je ujednolicić. To w prosty sposób pozwala na porównywanie prezentowanych wartości,
5. str. 58 – na rysunku 5.1. przedstawiony jest schemat funkcjonalizacji porowatego krzemu, poprzez domieszkowanie dodatkowymi związkami. W dalszej części publikacji zabrakło mi charakterystyki fizykochemicznej tak przygotowanego sensora, a analiza ogranicza się do porowatego krzemu. Czy tego typu materiał był już wcześniej charakteryzowany?
6. str. 70 – w tym przypadku pojawia się niejasność – jak było nakładane złoto? Przy stałym potencjale, czy przy stałej szybkości zmiany potencjału, a jeśli w ten sposób to w jakim zakresie potencjału? Jak dobierano potencjał osadzania nanocząstek złota? W jaki sposób myto próbki po procesach osadzania nanocząstek?
7. str. 74 – Doktorant pokazał zdjęcia SEM sensorów modyfikowanych złotem osadzonym chemicznie. Czy była robiona analiza powierzchni sensorów modyfikowanych elektrochemicznie? Czy nie warto byłoby zrobić mappingu EDX?
8. str. 75 – mam wrażenie, że zostały pomieszczone dwa mechanizmy osadzania nanocząstek złota – redukcja chemiczna i elektrochemiczna. Nawet, jeśli redukcja chemiczna jest

- wspomagana elektrochemiczną to powinno to być wyraźnie wskazane. Ponadto reakcja 6.2 powinna być zbilansowana (zarówno pierwiastki, jak i ładunek),
9. str. 77 – rysunek 6.7 przedstawia rozwikłanie widma PL próbki Au/PSi. Której?
  10. str. 78 – W opisie rysunku 6.6 Doktorant stwierdza, że intensywność fotoluminescencji ulega obniżeniu wraz z grubością warstwy złota. W jakiej formie było zatem osadzone złoto i jak była jego grubość?
  11. str. 90 – brakuje rysunku 7.2.,
  12. str. 119 – w mojej ocenie zarówno proces anodowy i katodowy są nieodwracalne, ponadto proces anodowy jest procesem kilkustopniowym (dwa wyraźne piki na krzywej CV),
  13. str. 120 – jakie wartości  $n$  przyjęto w równaniach 8.1 i 8.2?
  14. czy roztwór przed pomiarami był odtleniany?
  15. str. 121 i 123 – rysunki 8.6 i 8.7. Na rysunku 8.6 przedstawiono krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w roztworach o zwiększającym się stężeniu glukozy. Zwiększanie stężenia glukozy spowodowało zwiększenie wartości prądu katodowego (do ponad  $-2,5$  mA), co jest logiczne. Natomiast na rysunku 8.7 zaprezentowano krzywe zarejestrowane przy wybranym potencjale (potencjale piku katodowego). W tym przypadku uzyskano zależność sprzeczną z tą pokazaną na rys. 8.7. Mianowicie zwiększanie stężenia glukozy doprowadzało do zmniejszania wartości gęstości prądu (z prawie  $-47,5$  do  $-17,5$  mA/cm<sup>2</sup>). Czy jest to błąd edytorski, czy można to jakoś wytłumaczyć?
  16. str. 128 – jaka była objętość napoju wypitego przez ochotnika? Z rysunku 8.9 wynika, że 0,33 mL, a więc bardzo mało.

Drobnych błędów nie wykazuję, gdyż nie mają one najmniejszego wpływu na jakość pracy.

#### Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań podstawowych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Doktorant wykazał się znajomością licznych technik badawczych, a co najważniejsze umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wyniki Jego pracy, a także te powstałe w wyniku współpracy z innymi naukowcami zostały opublikowane w wysokiej jakości czasopismach zagranicznych (lista JCR).

Moja ocena pracy jest jednoznacznie pozytywna, a przedstawione uwagi są natury dyskusyjnej i dydaktycznej. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra Valeriiego Myndrula spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w stosownej ustawie. Wniosuję zatem do Rady Naukowej Dyscyplin Nauki Fizyczne i Astronomia UAM o nadanie stopnia naukowego doktora.

Wojciech Simka

### Wniosek o wyróżnienie

Mając na uwadze wysoką jakość badań naukowych zaprezentowanych w ocenianej pracy doktorskiej, a także fakt opublikowania ich w czasopismach o uznanej randze międzynarodowej zwracam się z prośbą do Rady Naukowej Dyscyplin Nauki Fizyczne i Astronomia UAM o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana V. Myndrula.

Wykonane przed Doktoranta badania, co ważne, były badaniami interdyscyplinarnymi, łączącymi różne dyscypliny naukowe. Ponadto były wykonywane we współpracy z ośrodkami zagranicznymi, co zdecydowanie podniosło ich rangę. Doktorant opracował dwa rodzaje czujników, oparte o różne zjawiska fizykochemiczne – fotoluminescencyjny i elektrochemiczny, potwierdzając ich skuteczność w kierunku badania stężenia mykotoksyn i glukozy (w tym w próbkach rzeczywistych). Czujniki zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej z zastosowaniem nowoczesnych metod badawczych. Zostały określone podstawowe parametry pracy czujników, pozwalające na wskazanie możliwości ich rzeczywistego zastosowania. O jakości badań świadczy także ranga czasopism, w których zostały opublikowane – Biosensors and Bioelectronics (IF = 12,545; TOP5; 200 pkt MEiN).

Wojciech Simka