

## *Oponentský posudek disertační práce*

<b>Vysoká škola</b>	Univerzita Karlova
<b>Fakulta</b>	Přírodovědecká fakulta
<b>Katedra</b>	Analytické chemie
<b>Studijní program</b>	Analytická chemie
<b>Student</b>	Mgr. Simona Baluchová
<b>Disertační práce (název)</b>	Porézní borem dopované diamantové elektrody: charakterizace a využití v elektroanalýze
	Porous boron-doped diamond electrodes: characterisation and application for electroanalysis
<b>Školitel</b>	Doc. RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D.
<b>Konzultant</b>	Prof. RNDr. Jiří Barek, CSc. Andrew Taylor, Ph.D.
<b>Oponent</b>	prof. Ing. Tomáš Navrátil, Ph.D.
<b>Pracoviště oponenta</b>	Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

Předkládaná disertační práce je psána v jazyce anglickém, sestává ze souhrnu (63 stran včetně abstraktu, přehledu publikačních výstupů a referencí (celkem 118)) a 5 příložených již publikovaných prací (Anal. Chim. Acta, IF<sub>2019</sub> = 5.977, autorka 1. místo, 40%; Electrochim. Acta IF<sub>2019</sub> = 6.215, autorka 1. místo, podíl 75%; Mon. Chem. IF<sub>2020</sub> = 1.451, autorka 2. místo, podíl 30%; Bioelectrochemistry, IF<sub>2020</sub> = 5.373, autorka 2. místo, podíl 40%; Anal. Chim. Acta IF<sub>2020</sub> = 6.558, autorka 1. místo, podíl 70%). Práce obsahuje též seznam výstupů autorky (publikace, ústní a posterové prezentace aj., na nichž se podílela) a stáží.

Z WOS lze zjistit, že se jménem autorky je spojeno 13 záznamů (z toho 7 publikací v časopisech s IF (kromě výš uvedených ještě 1x Electroanalysis (IF<sub>2020</sub> = 3.223, 3. místo) a 1x Journal of Electroanalytical Chemistry (IF<sub>2018</sub> = 3.218, 1. místo)), H-index 4, 106 citací (95 bez autocitací). Nejcitovanější práce je review v Analytica Chimica Acta (63 citací).

Předkládaná disertační práce se zabývá nově připravenými elektrodovými materiály na bázi porézního borem dopovaného diamantu (BDD<sub>por</sub>) a jejich aplikačními možnostmi v oblasti elektroanalýzy. Všechny nové BDD<sub>por</sub> elektrody (v celkovém počtu dvanáct) byly důkladně elektrochemicky charakterizovány a porovnány

Byl testován vliv vybraných parametrů přípravy na finální vlastnosti nově připravených BDD<sub>por</sub> elektrod; konkrétně byly studovány tyto parametry: (1) porézní substrát použitý k depozici, (2) úroveň dopování borem, (3) doba růstu jednotlivých vrstev (porozita), (4) počet deponovaných vrstev (tloušťka), a (5) obsah nediamantových (sp<sup>2</sup>) uhlíkových nečistot. Změny v podmínkách depozice umožnily přípravu BDD<sub>por</sub> elektrod, které měly (i) odlišné strukturní a morfologické charakteristiky, které byly sledovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie a Ramanovy spektroskopie, a (ii) rozličné fyzikální a elektrochemické chování.

Autorka dále testovala vhodnost vybraných BDD<sub>por</sub> elektrod k detekci dopaminu. Jako nevhodnější se ukázala BDD<sub>por</sub> elektroda na bázi SiO<sub>2</sub> nanovláken s pěti porézními vrstvami s úrovní dopování borem 4000 ppm a vyšším obsahem sp<sup>2</sup> uhlíku. Bylo objasněno i elektrochemické chování BDD<sub>por</sub> elektrody za podmínek, které jsou běžně vyžadovány pro úspěšnou kultivaci nervových buněk.

Práce se skládá z kapitol: Cíle práce, Úvod, Výsledky a diskuse, Závěr, a Literatura a příložených publikací.

Téma zvolené práce je bezesporu neobyčejně aktuální. Užití elektroanalytických metod je v této souvislosti bezpochyby oprávněné, neboť jsou schopny poskytnout řadu cenných informací. Získané výsledky představují nesporně přínos k řešené problematice. Zvolené přístupy jsou dle mého názoru správné a stejně tak i interpretace zjištěných výsledků. Velmi vhodná se jeví i kombinace použitých analytických technik a metod.

### Náměty k diskusi:

- Str. 28, rce 2: Difúzní tok je ovlivňován koncentračním gradientem v blízkosti elektrody. Koncentrační gradient je zase ovlivňován koncentrací vzorku na elektrodě a rychlostí, kterou se mohou analyty transportovat k povrchu elektrody. Samozřejmě, že lze tuto nekonstantnost skrýt do efektivní plochy. Jsou jiné varianty výpočtu způsoby výpočtu efektivních (elektroaktivních) ploch u porézních BDD?
- Str. 31, Tabulka 5: Podle této tabulky byly testovány elektrody o průměru cca 1 mm,  $A_{\text{eff}}$  v řádu jednotek  $\text{mm}^2$ . Jaká je perspektiva výroby takovýchto elektrod o řádově větších plochách, které by mohly sloužit k destrukci elektroaktivních látek v odpadních vodách apod.
- Jaká je perspektiva porézních BDDE pro průtokové systémy?
- Výhodou konvenčních planárních BDD elektrod je možnost jejich elektrochemické (EC) aktivace in-situ. Je možná EC aktivace i u porézních BDD?

### K práci bych měl několik drobných poznámek, komentářů či otázek:

- Str. 15, 2. odstavec: Podle textu probíhají reakce hydrochinonu a dopaminu pomocí „innersphere ET“, tj. za pomoci kovalentní vazby na ligandu. Lze předpokládat, že tím ligandem bude  $\text{sp}^2$  uhlík?
- Str. 16, ř. 7: Lze souhlasit, že elektrody s větším povrchem vykazují vyšší citlivost (tedy směrnici kalibrační přímky, ale je tomu tak i po přepočtu na jednotku plochy (proudovou hustotu)?
- Str. 23: V práci je zmíněna mírná toxicita boru, ale nepředstavuje při experimentech „in vivo“ jisté riziko též možné uvolňování tvrdých krystalků diamantu do tělních tekutin?
- Str. 28, rce (1): Jak byl určen kapacitní proud (rozlišen od jiných typů proudů)?
- Str. 25, poslední řádek a následně Tabulka 3: Jaký vliv má H-terminace na vytvářený počet vrstev?
- Str. 26, ř. 5., písm. a): Je možné považovat elektrodu, která byla vytvořena sice jako H-terminovaná, ale po její expozici vzduchu po delší dobu před experimentem stále ještě za H-terminovanou?
- Str. 32, ř. 29: „Similarly, the independence of  $\Delta E_p$  for the  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  redox probe on the boron-doping level was also reported for H-BDD<sub>planar</sub> electrodes deposited in the range of B/C 5 000 – 50 000 ppm [4] and B/C 1 000 – 50 000 ppm [18].” – Platí obdobný závěr i pro O-terminované elektrody?

- Str. 37, Tabulka 6, Str. 44, Tabulka 7; případně v jiných částech textu: Počet desetinných míst výsledků se zaokrouhluje na dvě platné cifry intervalu spolehlivosti a počet platných cifer průměrné hodnoty se nastaví podle toho: např.,  $40.0 \pm 7.1$ ;  $60.3 \pm 1.2$ ;  $186 \pm 33$ ;  $25 \pm 11$ ;  $0.01600 \pm 0.00070$ ;  $0.310 \pm 0.011$  nebo  $0.21000 \pm 0.00050$ ;  $0.4100 \pm 0.0080$ ;  $16500 \pm 1200$  nebo  $1.7 \pm 1.6$  či  $2.975 \cdot 10^{-2} \pm 3.0 \cdot 10^{-4}$  (tj.  $0.02975 \pm 0.00030$ ) atd. Naopak  $40 \pm 7$ ;  $1.6236 \pm 0.0253$ ;  $2.97 \cdot 10^{-2} \pm 3.01 \cdot 10^{-4}$  jsou nesprávné) (Miller, J. N.; Miller, J. C., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. druhé vydání ed.; Pearson Education: Harlow, 2005.).
- Str. 35, ř. 19 vs. ř. 29: Je obdivuhodné, že RSD opakovaných měření je přibližně (řádově) stejná jako RSD elektroda-elektroda.
- Str. 36, ř. 12: Popsaný způsob výpočtu *LOD* a *LOQ* je vhodnější spíše pro chromatografická či spektrální měření.
- Str. 37, Tabulka 6, případně v jiných částech textu: *LOD* či *LOQ* se uvádí většinou na 1-2 platné cifry, 3. platná cifra už se jeví jako redundantní.
- Str. 37, Tabulka 6, Str. 44, Tabulka 7; případně v jiných částech textu: Pokud se jedná o směrodatné odchytky pro vyjádření nejistoty, pak ze statistického hlediska se nejedná o dostatečně vypovídající hodnotu. Směrodatná odchytky je totožná s intervalem spolehlivosti jen pokud koeficient Studentova rozdělení je roven odmocnině z počtu měření (při  $\alpha=0,05$  pro  $N=6$ ), pokud je  $N$  menší, interval spolehlivosti je užší. Samozřejmě, základním předpokladem je normální rozdělení dat.
- Str. 39. 2. odstavec: „Nevertheless, when subsequent porous layers were formed, the  $sp^2$  rich domains were favourably deposited on the underlying layers due to the limited penetration of the already mentioned growth species, responsible for diamond ( $sp^3$ ) growth, into the porous scaffold (*i.e.*,  $SiO_2$  nanofibers).” vs. str. 43, 1. odstavec. “However, these electroactive sites may also be attributed to the increased content of  $sp^2$ -bonded carbon, as indicated by Raman spectroscopy (see Fig. 7(B)).”
  - a) Na straně 39 je naznačeno, že  $sp^2$  oblasti jsou spíše uvnitř, lze předpokládat, že budou hůře dostupné pro adsorpci analytu. Ovšem str. 43 naznačuje, že i na povrchu jejich množství stoupá.
  - b) Str. 40, Obr. 7.A: Jaké hloubce vrstvy odpovídají zachycená Ramanova spektra?
  - c) Jak by bylo možné zjistit koncentrace boru a  $sp^2$  v objemu (tj. v případě vrstev, které se objeví ž po následném leštění apod.)?

### **Jazykové, pravopisné, formální a jiné drobné připomínky**

- Abstrakt český: Typografická pravidla: Jednopísmenné předložky a spojky nesmí být samostatně na konci řádků (<https://prirucka.ujc.cas.cz/?id=880>)

### **Shrnutí:**

Posouzení předkládané práce usnadňuje skutečnost, že obsah výzkumu byl již publikován v pěti časopisech s IF, takže každý ze článků byl recenzován 1-3 nezávislými zahraničními posuzovateli. Tím byla většina možných připomínek vyjasněna ještě před jejich publikováním, i když část v tomto posudku uvedených připomínek by bylo možno aplikovat nejen na text práce, ale i na příložené publikace.

Práce shrnuje výsledky autorčina experimentálního úsilí, je srozumitelně a přehledně sepsána. Její členění je odpovídající (souhrn a 5 příložených publikací). Použité přístupy řešení problémů jsou odpovídající a nelze principiálně nic namítat ani proti interpretaci výsledků. Domnívám se, že vytčené cíle práce byly splněny a metodický přístup k řešení považuji za odpovídající. Autorka prokázala, že je schopna samostatné práce. Realizovaná literární rešerše poskytla autorce východisko pro následné experimenty. Dle mého názoru, veškerá použitá literatura byla řádně citována.

Všechny uváděné poznámky a komentáře je možno považovat spíše za formální, doplňující a mají sloužit autorce k podpoře dalších vědeckých postupů. Nenalezl jsem žádnou závažnou chybu, která by bránila úspěšnému přijetí této dizertační práce.

Podle mého názoru, založeném na předložené dizertační práci Mgr. Simony Baluchové jmenovaná prokázala, že je schopna samostatné práce, prokázala dostatečné tvůrčí schopnosti v dané oblasti výzkumu a jsem přesvědčen, že její práce splňuje požadavky kladené na disertační práce v daném oboru. Tím podle mého splnila všechny předpoklady pro úspěšné přijetí disertační práce, a proto práci k obhajobě, po jejímž úspěšném absolvování, jí bude udělen akademický titul „Doktor“ (Ph.D.),

### *d o p o r u č u j i.*

.....  
Prof. Ing. Tomáš Navrátil, Ph.D.  
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

V Praze, 29. 10. 2021