

Oponentský posudek disertační práce

Vypracoval: doc. Ing. Tomáš Bystroň, PhD (Ústav anorganické technologie, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze)

Název disertační práce: Nové typy úprav povrchů borem dopovaných diamantových elektrod pro elektroanalýzu

Autor disertační práce: Mgr Michal Zelenský

Disertační práce se zabývá novými metodami modifikací borem-dopovaných diamantových (BDD) elektrod. Studovány byly modifikace založené na dopování diamantových elektrod různým množstvím boru, chemicko-mechanickém leštění povrchu či působení laseru. Modifikované elektrody byly následně charakterizovány pomocí řady spektroskopických, fyzikálně-chemických a elektrochemických metod s cílem popsat vliv těchto modifikací na jejich složení a elektrochemickou aktivitu pro řadu redoxních sond včetně dopaminu. Téma práce spadá do oblasti materiálové i elektroanalytické chemie, je zajímavé a vysoce aktuální. Definované cíle se autorovi podařilo splnit. Práce přináší řadu nových zásadních informací pro pochopení podstaty elektrochemické aktivity BDD povrchů i vývoj nových elektroanalytických senzorů. Její závěry byly publikovány ve dvou prestižních zahraničních impaktovaných recenzovaných časopisech.

Konkrétní poznámky a připomínky

V úvodní části se vyskytuje pouze pár formálních nesrovnalostí a nevhodných formulací. Např. na straně 15 se píše: ... „Také dochází ke snížení odporu a usnadnění přenosu náboje a celkově zrychlení HET kinetiky,...“. Avšak není zde specifikováno, o jaký druh odporu se jedná. Jinak je úvodní část napsána sice stručně, ale její obsah je dostatečný pro pochopení diskuze ve výsledkové části práce.

První výsledková část práce zabývající se pochopením vlivu stupně dopování BDD elektrody borem a chemicko-mechanického leštění na její elektrochemické chování je napsána velmi kvalitně. Jednou z mála výtek je použití nesprávné jednotky v případě parametru Y_0 (uvedeno $\mu\text{Mho s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) v definici elementu s konstantním fázovým posunem (CPE). To také následně vede k ne zcela správné interpretaci tohoto parametru jako kapacity dvojvrstvy (strana 35-36, dále také 47 a 48). Správná jednotka Y_0 by v tomto případě měla obsahovat člen „ s^n “. Pro porovnání kapacitancí jednotlivých povrchů mezi sebou by pak bylo vhodnější použít tzv. efektivní kapacitanci pro paralelně zapojené R_{ct} a CPE členy (definováno vztahem: $Y_{\text{efektivní}} = Y_0^{1/n} R_{ct}^{(1/n-1)}$). Naštěstí hodnoty exponentů $n \approx 1$, proto chyba způsobená tímto zanedbáním není zásadní a neměla by kvalitativně ovlivňovat interpretaci výsledků. Dále je jako jednotka u R_{ct} je uveden „ $k\Omega$ “, což není konzistentní s uvedenou jednotkou u Y_0 , kde je zohledněna geometrická plocha elektrody. Velmi vtipně pak působí opakované přejmenování Tafela na Tafla na straně 32. Naštěstí, při dalších zmínkách je již jméno tohoto švýcarského elektrochemika uvedeno správně. Mírné zmatky zle pak nalézt v popisu Obrázku 6.

Druhá výsledková část práce je zaměřena na povrchovou modifikaci BDD elektrod pomocí laseru, při které dochází k přeměně sp^3 uhlíkového povrchu na sp^2 . To vede k výrazné změně elektroaktivity povrchu pro sondy vnitřní sféry. Tato část je také zpracována poměrně kvalitně, jedním z mála problematických míst je podle mne ne úplně vhodné vysvětlení pojmu „fluence laseru“ jako jeho „energetické hladiny“. Zde by bylo vhodnější označení hustota/intenzita energetického toku. Energetickou hladinou se většinou označuje energie záření (resp. vlnová délka fotonů). Toto nevhodné vysvětlení dle mého názoru poněkud komplikuje pochopení dalšího textu.

Dotazy a náměty pro diskuzi:

1. Na straně 30 se píše: „Na obr. 6 jsou zobrazeny snímky SECM povrchu BDD500, BDD2000 a BDD8000 elektrod v normalizovaném proudovém měřítku. Ukázalo se, že povrchová aktivita as-grown BDD elektrod je heterogenně rozložená a vykazuje oblasti s vysokou elektrochemickou aktivitou, která se mísí s oblastmi s izolačními vlastnostmi.“ Při SECM měření byl použit tzv. „constant height mode“, tzn. mikroelektroda byla při měření v konstantní výšce. Za předpokladu, že vliv morfologie zle zanedbat, je možné takto snadno odlišit oblasti na povrchu, kde redoxní reakce probíhá rychle, a kde pomalu či téměř vůbec. Jak se však podařilo přijít na to, že příčinou nízké aktivity neaktivních domén je nízká elektrická vodivost a nikoli pouze nedostatečná elektrochemická aktivita povrchu?
2. V případě $[\text{IrCl}_6]^{2- / 3-}$ byla na CV stanovena separace píků 55 mV. Teoretická hodnota separace píků v případě reaktantu difundujícího k povrchu elektrody z objemu elektrolytu a nekonečně rychlé kinetiky HET je 59 mV. Jak lze vysvětlit menší separaci píků, než odpovídá této hodnotě?
3. Možná, že ještě zajímavější než úplná konverze sp^3 uhlíku na sp^2 v ozářené oblasti by byla modifikace, umožňující kontrolovaně měnit poměr sp^3 a sp^2 uhlíku v povrchové vrstvě a spojitě tak přecházet od vlastností BDD elektrody k elektrodě grafitického typu. Bylo by něco takového možné?
4. Co se stane s atomy boru v oblasti ozářené laserem?

Pár zmíněných nedostatků nesnižuje vysokou vědeckou úroveň práce. Z výše uvedeného je nepochybné, že předkládaný text splňuje vědecké i formální nároky kladené na disertační práci. Práci s velkým potěšením doporučuji k obhajobě.

V Praze 17.9.2024

doc. Ing. Tomáš Bystroň, PhD