

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina Bieguna pod tytułem „Opracowanie podstaw technologii wytwarzania nanomateriałów opartych na grafenie do zastosowania w biosensorze elektrochemicznym”

Recenzja została wykonana na podstawie Uchwały Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 20.12.2016.

Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Grafen to materiał przyszłości. Odmiana alotropowa węgla o niezwykłych, niespotykanych w jednym materiale właściwościach. Przez wielu badaczy uznawany za jedyny znany ludzkości materiał dwuwymiarowy. Jego specyficzne właściwości elektryczne i chemiczne sprawiają, że jest obiektem wielu badań.

Najbardziej pożądane formy grafenu to produkt otrzymany w postaci monowarstwy oraz układów dwuwarstwowych. Otrzymywany według technologii opracowanej przez zespół profesora Piotra Kuli z Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej grafen w postaci monokrystalicznych płatków do 1 mm należy do produktów o najmniej zdefektowanej budowie.

Grafen cechuje się szczególnymi właściwościami elektrycznymi. Jest praktycznie przezroczysty, a jego wytrzymałość na rozciąganie plasuje go na czele wszystkich znanych materiałów.

Interesujące są również właściwości chemiczne grafenu. Monowarstwowy grafen może ulegać reakcjom chemicznym w dwóch płaszczyznach. Tlenek grafenu, najpowszechniej badany związek grafenu, zmienia jego właściwości z hydrofobowych na hydrofilowe. Jest również punktem wyjścia dla modyfikacji grafenu poprzez przyłączenie szeregu grup funkcyjnych.

Prognozuje się, że grafen (i jego pochodne) znajdą wkrótce szerokie zastosowanie w elektronice (tranzystory, układy scalone) oraz energetyce. Silnie rozwinięte powierzchnie, wysokie przewodnictwo oraz możliwość modyfikacji grafenu sprawiają, że wśród

potencjalnych jego zastosowań coraz częściej wskazuje się zastosowanie go do wytwarzania czujników fizycznych i elektrochemicznych.

I właśnie czujniki elektrochemiczne na bazie grafenu stały się przedmiotem badań mgr inż. Marcina Bieguna.

Celem recenzowanej pracy było opracowanie systemu elektrochemicznego do pomiaru stężenia glukozy w płynach ustrojowych. Badania zostały wykonywane w ramach projektu Bi-Sensor: "Multifunkcyjny biosensor grafenowy dla diagnostyki medycznej" w ramach programu GRAF-TECH/NCBR/08/06/2013. Cel pracy nie do końca koreluje z jej tytułem. Można to zapewne wytłumaczyć zakresem prowadzonych badań, obejmującym nie tylko technologię wytwarzania detektorów elektrochemicznych na bazie grafenu, ale również badania nad możliwością ich wykorzystania, w tak istotnej dziedzinie, jaką jest medycyna.

W swoich badaniach doktorant skupił się nad możliwością wykorzystania grafenu w czujnikach glukozy, przeznaczonych do jej oznaczania bezpośrednio w krwi pacjenta. Badania te mogą mieć kluczowe znaczenie we wdrożeniu technologii produkcji innowacyjnych czujników glukozy dla pacjentów chorych na cukrzycę, uznaną za chorobę cywilizacyjną.

Układ recenzowanej pracy

Recenzowana praca liczy sobie 108 stron. Główna część pracy obejmująca część teoretyczną, część doświadczalną wraz wnioskami zawarta została na 85 stronach (z czego 2/3 to część literaturowa). Pozostałe 23 strony zawierają m.in. spis treści, bibliografię, spis rysunków oraz dorobek publikacyjny doktoranta. Praca zawiera 67 rysunków oraz 5 (!) tabel – mniej niż niejedna publikacja naukowa w czasopiśmie. Autor nie ustrzegł się przy tym szeregów błędów korektorskich, z których najpoważniejsze zostaną omówione w dalszej części recenzji.

Spis literaturowy obejmujący 178 pozycji zawiera zestawienie publikacji w czasopismach naukowych oraz monografiach. Co niezwykle, w rozprawie doktorant nie korzystał z informacji zawartych bezpośrednio na stronach internetowych, co w dzisiejszych czasach można uznać za ewenement.

Praca napisana w układzie klasycznym została podzielona na dwie zasadnicze części, literaturową oraz doświadczalną. Opracowanie literaturowe wraz z wstępem obejmuje rozdziały 1-3. W rozdziale 4 doktorant zawarł cel i zakres pracy, zaś rozdziały 5-6 zawierają opis metodyki prowadzonych badań oraz zestawienie efektów prowadzonych badań. Podsumowanie uzyskanych rezultatów zawarte zostało, obok wniosków, w rozdziale 7 pracy.

Rozdział 6 ma nietypową dla rozprawy doktorskiej zawartość. Zazwyczaj praca doktorska zawiera szereg wyników badań, obrazujących długą drogę, którą podąża doktorant do osiągnięcia ostatecznego wyniku. W recenzowanej pracy zawarto głównie wyniki końcowe. Czytelnik nie dowie się więc, dlaczego do wytwarzania tlenku grafenu wybrano metodę Hummersona, polegającą na utlenianiu grafitu w obecności nadmanganianu potasu w środowisku kwasów siarkowego i fosforowego. Nie dowiemy się również, w jaki sposób wybrano (a może opracowano) metodę funkcjonalizacji grafenu cząstkami palladu. Nie dowiemy się wreszcie, w jaki sposób osiągnięto efekt najważniejszy. Na jakiej podstawie opracowany został ostateczny kształt elektrody.

Takie podejście do opracowania wyników badań naukowych spotkamy częściej w raportach ze zleconych badań o charakterze wdrożeniowym, niż w pracach naukowych, a zwłaszcza rozprawach doktorskich.

Ogólna ocena pracy

Pomimo powyższych zastrzeżeń, cele pracy określone przez doktoranta w rozdziale 4 zostały osiągnięte. Tym samym spełnione zostały podstawowe kryteria pozytywnej oceny recenzowanej dysertacji.

Doktorant dokonał syntezy tlenku grafenu modyfikowanego cząstkami palladu. Opracował i wykonał biosensor na bazie komercyjnie dostępnego systemu elektrod nadrukowanych metodą sitodruku SPE firmy DropSens, by wreszcie przeprowadzić testy jego funkcjonalności w środowisku buforu PBS (roztworu soli fizjologicznej). Ostatnim etapem badań było sprawdzenie opracowanego biosensora w badaniach w warunkach rzeczywistych, tzw. krwi „pełnej”.

Doktorant wykazał się wystarczającą znajomością technik laboratoryjnych, niezbędnych do prawidłowego przeprowadzenia zaplanowanych badań. Do prawidłowej oceny uzyskanych wyników doktorant wykorzystał ponadto adekwatne metody analityczne.

Niemniej jednak, podczas przygotowywania pracy doktorant nie ustrzegł się błędów. Moje zastrzeżenia budzi m.in. sposób opracowania wykazu literatury. Łatwo dostrzec, że doktorant przygotowując opracowywanie literaturowe do pracy korzystał jednak głównie z internetu. Nie jest to z resztą naganne. Jednakże, korzystając oprócz z ogólnie przyjętych w opracowaniach naukowych baz (Scopus, Web of Science) należy starannie zweryfikować pozyskane dane.

Brak również, jak już wspomniano, zestawienia kompletnych wyników badań, które pozwoliły by na pełniejszą ocenę wykonanej pracy. Nasuwają się zatem pytania, do których doktorant powinien ustosunkować się podczas publicznej obrony:

- dlaczego wybrano pallad do badań nad funkcjonalizacją grafenu? Czy badano możliwość wykorzystania innych metali szlachetnych?
- skąd pochodzi metodyka redukcja rGO i funkcjonalizacji grafenu palladem? Czy jest efektem prowadzonych przez doktoranta badań?
- kiedy następuje redukcja tlenku grafenu do rGO? Czy podczas autoklawowania w temperaturze 110°C?

Sprzeciw budzi również tak powszechne przenoszenie do polskiego języka naukowego pojęć z publikacji anglojęzycznych. W syntezie nanomateriałów szczególnie często stosujemy pojęcia „*bottom up*” czy też „*top down*” (s. 4-5). Co właściwie oznaczają te pojęcia?

Co oznacza pojęcie „*fouling*” (s. 26)? Czy nie da się go zastąpić polskim zwrotem?

Uwagi szczegółowe

1. Jak zauważono wyżej, cytując opracowania naukowe, wykorzystując obok baz naukowych wyszukiwarki „masowe”, takie jak Google należy podejść do uzyskanych rekordów w sposób bardziej krytyczny. Przykładem jest publikacja zawarta w poz. 21 bibliografii: H.P. Boehm, A. Clauss, and U. Hofmann. „*Graphite Oxide and its membrane properties*”. Artykuł ukazał się w wydawanym wówczas (1961) czasopiśmie *Journal de Chimie Physique*, połączonego później z innym czasopismem *Revue Generale des Colloides* w *Journal de Chimie Physique* itd. (w cytowaniach mamy zatem: *J. Chim. Phys. Merged with Rev. Gen. Colloides to form J. Chim. Phys. Rev. Gen. Colloides*). Innym przykładem jest ostatnia publikacja w wykazie (poz. 178). Nie wiadomo gdzie właściwie ukazał się ten artykuł?
2. Dużą niedogodnością dla czytelnika jest brak zestawienia skrótów na początku pracy. Wprawdzie zdecydowana większość skrótów jest „rozwijana” w miejscu ich pierwszego użycia, jednak podczas czytania pracy zdecydowanie łatwiej jest skorzystać takiego zestawienia, niż wracać do tekstu w poszukiwaniu miejsca gdzie został rozszyfrowany. Przy stosowaniu skrótów doktorant wykazał się również niekonsekwencją, oznaczając zredukowany tlenek grafenu raz to jako rGO, innym zaś razem RGO;
3. Po liczbie, przed znakiem °C nie stawiamy spacji. Podobnie przed znakiem %. Spacji nie stawiamy również przed stopniem utlenienia w zapisie nazwy związku chemicznego, np.

kwas ortofosforowy(V); Zapobiega to przenoszeniu jednostek i oznaczenia wartościowości do nowej linii.

4. str. 12, 13 – stosując nazwy handlowe surowców. Warto rozwinąć ich nazwę (np. Triton X-100, TWEEN 20);
5. Trudnym do zwalczenia zwyczajem w pracach doktorskich jest zamieszczanie fotografii aparatów, na których prowadzono badania. W czasach, gdy niemal każdy nosi w kieszeni aparat fotograficzny, jest to szczególnie łatwe. Fotografie takie, często zaczerpnięte z internetu lub folderów reklamowych, nie wnoszą jednak żadnych merytorycznych treści do pracy naukowej;
6. Nieliczne spośród zamieszczonych w pracy rysunki zawierają w podpisie odwołanie do źródła jego pochodzenia. Czy przykładowo rysunki 1.3, 1.4, 1.5, 1.6 ... 2.3 są samodzielnym dziełem autora, czy też zostały zaczerpnięte z innych źródeł?

Powyższe uwagi krytyczne, nie wpływają na pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy doktorskiej. Doktorant udowodnił, że posiada umiejętności niezbędne do samodzielnego planowania i wykonywania eksperymentów, wykorzystując przy tym nowoczesne metody analityczne.

Stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie o stopniach i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Marcina Bieguna do jej publicznej obrony.

7. 