

Streszczenie pracy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Aleksandrak pt. „*Badania nad syntezą i funkcjonalizacją grafenu i tlenku grafenu*” w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna

W pierwszej części pracy przeprowadzono przegląd literaturowy dotyczący grafenu i tlenku grafenu. Omówiono właściwości elektryczne, mechaniczne i termiczne tych nanomateriałów węglowych. Następnie opisano najpopularniejsze sposoby ich otrzymywania, metodę eksfoliacji grafitu, chemiczną i mechaniczną, chemicznego osadzania par oraz epitaksjalnego wzrostu. W dalszej części omówiono metody funkcjonalizacji grafenu, kowalencyjną i niekowalencyjną, oraz potencjalne obszary zastosowania grafenu i tlenku grafenu. Opisano wykorzystanie tych materiałów w bateriach litowych, superkondensatorach, tranzystorach polowych, fotokatalizie, jako nośniki cząstek aktywnych fotokatalitycznie, oraz w biomedycynie, jako nośniki leków. Dodatkowo omówiono biokompatybilność tlenku grafenu i grafenu oraz sposoby funkcjonalizacji tych nanomateriałów umożliwiające zwiększenie biokompatybilności. W ostatnim rozdziale części teoretycznej omówiono najważniejsze metody charakteryzacji grafenu i tlenku grafenu, transmisyjną mikroskopię elektronową, mikroskopię sił atomowych, spektroskopię ramanowską, spektroskopię FTIR, termogravimetrię i dyfraktometrię rentgenowską.

Część eksperymentalną rozpoczęto od opisu metod syntezy tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. Zaproponowano własną metodę otrzymywania tlenku grafenu. Zredukowany tlenek grafenu otrzymano metodą chemiczną wykorzystując po raz pierwszy poli(winylopirolidon) jako czynnik redukujący oraz glukozę, opierając się na metodzie opisanej w literaturze. Przedstawiono wpływ parametrów syntezy, rodzaju czynników utleniających, czasu i temperatury procesu oraz sposobu mieszania mieszaniny reakcyjnej, na strukturę otrzymanych materiałów, to znaczy liczbę warstw grafenowych, zawartość tlenowych grup funkcyjnych i stopień zdefektowania struktury. W kolejnym rozdziale opisano metody otrzymywania nanokompozytów TiO_2 /grafen, metodę hydrotermalną, zol-żel i chemicznego osadzania par. Badano wpływ metody otrzymywania na właściwości fizykochemiczne oraz fotokatalityczne otrzymanych nanokompozytów. W następnym rozdziale omówiono badania in vitro biokompatybilności tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu, a także zaproponowano sposoby funkcjonalizacji tlenku grafenu lekiem antyrakowym, metotreksatem, oraz fotosensybilizatorem, błękitem metylenowym. Przeprowadzono również badania in vitro nad aktywnością antynowotworową nanokompozytu metotreksat/tlenek grafenu na komórkach raka piersi.

Małgorzata Aleksandrak

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Aleksandrak pt. *Badania nad syntezą i funkcjonalizacją grafenu i tlenku grafenu* wykonana dla Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie pismo nr WTiCh.42/233/2015 z dnia 16.04.2015

1. Ogólna charakterystyka pracy doktorskiej

Praca doktorska mgr inż. Małgorzaty Aleksandrak została wykonana na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska pod kierunkiem prof. dr hab. Ewy Mijowskiej, pracownika naukowego Zakładu Nanotechnologii.

Praca doktorska została zredagowana w sposób klasyczny. Zawiera streszczenie części teoretyczną oraz doświadczalną. Część teoretyczna liczy 57 stron, 28 rysunków, 1 tabelę i zawiera przegląd literatury w zakresie objętym pracą. Część ta została podzielona na 6 rozdziałów, w których Doktorantka omówiła właściwości grafenu i tlenku grafenu, scharakteryzowała metody ich otrzymywania i funkcjonalizowania oraz nowoczesne metody instrumentalnej charakterystyki grafenu i jego pochodnych. Omówiła wykorzystanie tych materiałów do różnych zastosowań w technice, fotokatalizie i biomedycynie. Doktorantka omówiła także biokompatybilność tlenku grafenu i grafenu oraz sposoby biofunkcjonalizacji poprawiającej ich biokompatybilność.

Część doświadczalna zawiera cel oraz zakres badań, liczy 65 stron, 5 tabel, 48 rysunków i została podzielona na 3 rozdziały. Każdy rozdział posiada podsumowanie i wnioski częściowe. W tej części Doktorantka zamieściła opis metod syntezy tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu metodą Marcano (zmodyfikowana metoda Hummersa) oraz metodą własną, polegającą na użyciu do utleniania grafitu nowych czynników utleniających, a mianowicie mieszaniny chromianu(VI) potasu, kwasu chlorowego(VII) oraz kwasu azotowego(V). Doktorantka redukowałą tlenek grafenu metodą chemiczną wykorzystując po raz pierwszy poliwinylpirolidon (przy metodzie Marcano) oraz glukozę – przy metodzie własnej.

Na końcu części doświadczalnej (rozdział 10 - 3 strony) Doktorantka omówiła w sposób syntetyczny uzyskane wyniki badań i sformułowała wnioski końcowe, w których podsumowała

najważniejsze osiągnięcia uzyskane w pracy doktorskiej. Na końcu tej części Doktorantka zamieściła bibliografię obejmującą 364 pozycje cytowane oraz wykaz dorobku publikacyjnego, który obejmuje 14 publikacji w postaci artykułów i wystąpień konferencyjnych.

2. Ocena formalna pracy

Tytuł pracy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Aleksandrak odpowiada zakresowi badań. Cel i zakres badań został jednoznacznie zdefiniowany. Metodyka została przyjęta poprawnie i opisana w sposób szczegółowy. Praca została zredagowana bardzo dobrze, z dużą starannością, co potwierdza znajomość zagadnienia. Język użyty w pracy doktorskiej jest logiczny i zrozumiały. Praca została właściwie skonstruowana jeżeli chodzi o proporcje materiału w poszczególnych częściach. Większościowy udział zajmuje część doświadczalna wraz z omówieniem wyników badań. Rysunki, tabele i ich opisy są czytelne. Schematy, zdjęcia, widma są bardzo wyraźne, a wykresy zależności zostały przedstawione w sposób pozwalający na dokładną ocenę uzyskanych wyników badań. Wnioski końcowe są logiczną konsekwencją wyników badań. Doktorantka stosuje w sposób poprawny nazywnictwo i terminologię chemiczną, co potwierdza dużą znajomość problematyki badawczej.

Doktorantka wskazała możliwości aplikacyjne i wyznaczyła kierunki praktycznego wykorzystania wyników badań – bardzo ważny aspekt badań.

Pod względem edytorskim i językowym praca jest przygotowana bardzo starannie. Ilość błędów stylistycznych i edytorskich jest znikoma. Jeżeli mam uwagi, to jedynie do sposobu przedstawienia wniosków końcowych w rozdz. 10 *Podsumowanie i wnioski*. Dla mnie jest on mało czytelny.

3. Ocena merytoryczna pracy

Celem pracy doktorskiej były badania nad otrzymywaniem tlenku grafenu w procesie utleniania grafitu oraz grafenu w wyniku redukcji tlenku grafenu metodą chemiczną oraz funkcjonalizowanie tlenku grafenu i grafenu pod kątem zastosowania otrzymanych nanokompozytów w fotokatalizie do rozkładu fenolu oraz w biomedycynie jako leków antynowotworowych. Nanokompozyty o właściwościach fotokatalitycznych Doktorantka otrzymała poprzez funkcjonalizowanie grafenu tlenkiem tytanu(IV), natomiast nanokompozyty o działaniu antyrakowym otrzymała poprzez funkcjonalizowanie tlenku grafenu metotreksatem i błękitem metylenowym – fotosensybilizatorem. Ważnym aspektem uzupełniającym były badania

zmian właściwości fizykochemicznych, którym ulegały dwuwymiarowe materiały węglowe podczas procesów funkcjonalizacji.

Pod względem merytorycznym pracę oceniam bardzo dobrze. Mgr inż. Małgorzata Aleksandrak przebadła wpływ rodzaju czynników utleniających, czasu i temperatury procesu oraz sposobu mieszania na strukturę otrzymanych materiałów, liczbę warstw grafenowych, zawartość tlenowych grup funkcyjnych i stopień zdefektowania struktury. Doktorantka wykazała, że metoda i parametry procesu utleniania grafitu mają wpływ na morfologię i strukturę otrzymanego tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu, a także wpływ na liczbę warstw grafenowych, zawartość tlenowych grup funkcyjnych i stopień uporządkowania struktury. Wykazała, że zmodyfikowaną metodą Hummersa otrzymuje się tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu o rozmiarach do kilku mikrometrów, natomiast nanomateriały otrzymane wg metody własnej (użycie mieszaniny kwasów chlorowego(VII) i azotowego(V) oraz chromianu(VI) potasu) posiadają rozmiary kilkadziesiąt nanometrów. Doktorantka wykazała, że metoda utleniania grafitu wpływa również na zawartość tlenowych grup funkcyjnych. Stosując metodę własną wprowadza się do struktury tlenku grafenu grupy hydroksylowe, karboksylowe, karbonylowe i alkoksylowe w ilości od 1,1 do 3,3% masowych w zależności od parametrów procesu utleniania, tj. znacznie mniej niż w przypadku utleniania grafitu zmodyfikowaną metodą Hummersa - około 47% masowych. Prowadzi to do większej zawartości defektów strukturalnych w grafenie. Doktorantka wykazała, że wpływ na wydajność procesu utleniania ma także zastosowanie ultradźwięków, podwyższenie temperatury i czasu procesu. Wykazała wpływ metody na liczbę warstw grafenowych w otrzymanych nanomateriałach. W zmodyfikowanej metodzie Hummersa otrzymuje się tlenki zbudowane z dwóch do pięciu warstw grafenowych, natomiast metoda własna pozwala otrzymać nanomateriał o kontrolowanej liczbie warstw grafenu w zależności od parametrów procesu – metoda lepsza.

Doktorantka przebadła wpływ metod otrzymywania nanokompozytów TiO_2 /grafen na ich właściwości fizykochemiczne oraz fotokatalityczne. Nanokompozyty otrzymała różnymi metodami i przeprowadziła badania ich właściwości fizykochemicznych i fotokatalitycznych. Wykazała, że metoda różnicuje właściwości absorpcyjne nanokompozytów oraz wielkość otrzymanych nanostruktur. Wykazała także, że niezależnie od zastosowanej metody otrzymywania nanokompozytów TiO_2 /grafen, obecność grafenu wpływa na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w procesie rozkładu fenolu w świetle widzialnym, przy czym duży wpływ na właściwości fotokatalityczne mają właściwości strukturalne otrzymanych materiałów, takie jak liczba warstw grafenowych, wartość przerwy energetycznej, czy stopień zdefektowania struktury grafenowej.

Przeprowadziła badania techniką *in vitro* biokompatybilności tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. Zaproponowała sposoby funkcjonalizacji tlenku grafenu lekiem antyrakowym, metotreksatem oraz błękitem metylenowym – fotosensybilizatorem. Przeprowadziła badania techniką *in vitro* wpływ tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu na aktywność mitochondrialną komórek naskórka myszy. Wykazała wpływ rodzaju i stężenia nanomateriału na aktywność badanych komórek, przy czym wyższą przeżywalnością charakteryzowały się komórki poddane działaniu tlenku grafenu, a zwiększenie stężenia dyspersji wpływało na obniżenie przeżywalności. Wykazała także wpływ rodzaju zastosowanego czynnika dyspergującego ze względu na bezpośrednią toksyczność dyspergatora i jego wpływ na przenikanie wewnątrzkomórkowe nanomateriału. Przeprowadziła także badania aktywności antynowotworowej nanokompozytu na komórkach raka piersi. Tlenek grafenu poddała funkcjonalizacji metotreksatem (lek antyrakowy) i przebadła wpływ uwalniania leku z powierzchni tlenku grafenu na proces przeżywalności komórek raka piersi. Wykazała, że immobilizacja metotreksatu na tlenku grafenu nie wpłynęła na obniżenie jego aktywności antynowotworowej. Doktorantka dokonała funkcjonalizacji tlenku grafenu błękitem metylenowym (fotosensybilizator) i przebadła wpływ adsorpcji barwnika na powierzchni nanomateriału na zdolność generowania aktywnego tlenu singletowego wykazując, że immobilizacja wpływa na zwiększenie wydajności procesu wytwarzania tlenu singletowego zdolnego do destrukcji komórek rakowych.

Za najważniejsze osiągnięcia opiniowanej pracy doktorskiej mgr inż. M. Aleksandrzak uważam aspekt naukowy o wymiarze aplikacyjnym, a mianowicie:

- Otrzymanie grafenu i tlenku grafenu oraz ich nanokompozytów według między innymi nowej, własnej metody utleniania grafenu, określenie wpływu parametrów prowadzenia procesu na ich podstawowe właściwości. Badania potwierdziły lepsze właściwości nanokompozytów otrzymanych według własnej metody. Pozwala to na szersze ich stosowanie w praktyce - bardzo ważny aspekt poznawczy badań.
- Określenie możliwości i wyznaczenie kierunków wykorzystania grafenu w fotokatalizie i medycynie. Badania potwierdziły lepsze właściwości nanokompozytu $\text{TiO}_2/\text{grafen}$ i możliwość szerszego jego praktycznego stosowania. Ze względu na korzystniejsze właściwości nanopreparatów opartych na grafenie o kontrolowanej liczbie warstw istnieje możliwość rozszerzenia zastosowania grafenu w procesach antynowotworowych, zarówno jako nośnika leków antynowotworowych, jak również generatora reaktywnych form tlenu. Zastosowania grafenu wydłuża czas uwalniania leku i stabilizuje jego stężenie w organizmie - bardzo ważny aspekt aplikacyjny badań.

Wyniki badań stanowią podstawę i uzasadnienie podjęcia dalszych badań nad wykorzystaniem grafenu i tlenku grafenu zarówno w fotokatalizie jako również w terapii antynowotworowej. Ten aspekt jest szczególnie ważny ze względu na rosnące zapotrzebowanie i oczekiwania społeczne na nowe i skuteczne preparaty do poprawy stanu środowiska naturalnego oraz na nowej generacji leki do antynowotworowej terapii celowanej. Takie możliwości daje między innymi zastosowanie grafenu.

Analizując całość przedstawionego materiału nasuwają się następujące pytania:

1. Do funkcjonalizowania grafenu Doktorantka zastosowała komercyjny tlenek tytanu. Jaki gatunek TiO_2 był zastosowany do sfunkcjonalizowania grafenu?
2. Która forma ditlenku tytanu - anatazowa czy rutyłowa - posiada lepsze właściwości fotokatalityczne. Czy możliwe jest zastosowanie do funkcjonalizowania grafenu związków tytanu powstających na pośrednich etapach produkcji TiO_2 .
3. Funkcjonalizowanie grafenu metotreksatem powoduje wydłużenie czasu uwalniania leku z powierzchni grafenu, co pozwala na stabilizację czasową stężenia leku w organizmie i uniknięcie jego destrukcyjnego działania na zdrowe komórki. To niezwykle ważna cecha. Jaka jest perspektywa zastosowania grafenu jako leków antynowotworowych i w jakim kierunku powinny pójść badania nad jego komercyjnym zastosowaniem?
4. Naświetlanie cząsteczek fotosensybilizatora osadzonych na tlenku grafenu prowadzi do zwiększenia wydajności generowania reaktywnych form tlenu działających antynowotworowo i możliwość wykorzystania grafenu w fotodynamicznej terapii antyrakowej. O ile szybkość generowania tlenu singletowego jest większa z funkcjonalizowanego grafenu w stosunku do wolnego błękitu metylenowego? Czy ta różnica może uzasadniać celowość dalszych badań?

4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Mgr inż. Małgorzata Aleksandrak posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz interpretacji uzyskanych wyników badań. Stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia w pełni wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595) i **wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Małgorzaty Aleksandrak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Andrzej Gmielec

Szczecin, 28 października 2015

dr hab. inż. Joanna Grzechulska – Damszel
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska

RECENZJA

pracy doktorskiej pt. ” *Badania nad syntezą i funkconalizacją grafenu i tlenku grafenu*”

wykonanej przez *mgr inż. Małgorzatę Aleksandrak*

Promotor pracy: *prof. dr hab. inż. Ewa Mijowska*

Recenzja wykonana została dla potrzeb Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie w oparciu o uchwałę w/w Rady Wydziału.

Ogólna charakterystyka pracy

Recenzowana rozprawa doktorska pani mgr inż. Małgorzaty Aleksandrak obejmuje 172 strony maszynopisu. Zawiera 77 rysunków, 6 tabel oraz 364 pozycje literaturowe. Podzielona jest klasycznie na część literaturową i część doświadczalną, a podział ten jest odpowiednio proporcjonalny co do ilości zagadnień teoretycznych i doświadczalnych.

Tytuł pracy w pełni odpowiada jej treści i zakresowi przedstawionych badań. Opracowanie jest zwarte i przemyślane, przedstawione w sposób estetyczny, a materiał badawczy zilustrowany jest czytelnymi rysunkami, zdjęciami i tabelami.

Terminologia chemiczna i nazewnictwo są w znakomitej większości poprawne. Pod względem językowym raczej rzadko raczej spotyka się określenia potoczne czy zwyczajowe, praca napisana jest językiem adekwatnym do tego rodzaju rozpraw

naukowych. W teoretycznej części pracy nie uniknęła jednak autorka pewnych niezręcznych sformułowań, wynikających zapewne z tłumaczenia oryginalnych prac obcojęzycznych. Generalnie jednak praca jest napisana starannie, w sposób logiczny i zrozumiały.

Na początku rozprawy znajduje się spis treści oraz streszczenie pracy. W dziesięciu rozdziałach Doktorantka przedstawiła wstęp, przegląd literatury, cel i zakres pracy, opis stosowanych metod badawczych, wyniki badań wraz z ich interpretacją oraz wnioskami z badań wynikającymi. Pracę zamyka bibliografia, spis rysunków oraz spis publikacji autorki.

Opracowanie literaturowe przedstawione jest na 56 stronach (rozdziały od 1 do 6). Ta część pracy napisana jest zwięźle i obejmuje zagadnienia ściśle związane z przedmiotem badań: opis właściwości grafenu oraz tlenku grafenu, opis metod otrzymywania tlenku grafenu i grafenu, metody funkcjonalizacji i charakterystyki oraz potencjalne zastosowania grafenu i jego pochodnych.

Teoretyczna część pracy zawiera odwołania do 364 pozycji literaturowych. Bibliografia, w zdecydowanej większości anglojęzyczna, pochodzi głównie z ostatniej dekady, a więc obejmuje przegląd najnowszych badań i zagadnień związanych z tematyką rozprawy i świadczy o bardzo dobrym zapoznaniu się Doktorantki z przedmiotem badań.

Część doświadczalna dysertacji przedstawiona jest na 65 stronach (rozdziały od 7 do 10) i rozpoczyna ją jasno i wyraźnie postawiony cel pracy oraz przedstawienie zakresu badań prowadzących do osiągnięcia wyznaczonego celu.

W poszczególnych rozdziałach omówione zostały metody preparatyki tlenku grafenu i grafenu, otrzymywanie nanokompozytów grafen-ditlenek tytanu i badanie ich właściwości fotokatalitycznych oraz funkcjonalizacja tlenku grafenu do zastosowań biomedycznych. Każdy rozdział kończy się podsumowaniem badań zawartych w tej części pracy i wpływającymi z rezultatów tych badań wnioskami. W ostatnim, dziesiątym rozdziale pracy, Doktorantka zamieściła generalne podsumowanie wszystkich prowadzonych badań i wysnute z nich wnioski.

Aktualność, cel i ocena pracy

Temat podjęty w przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej doskonale wpisuje się w panujące obecnie na świecie trendy badawcze, dotyczące nanomateriałów. Termin „nanotechnologia” liczy już blisko 40 lat, jednak stwierdzić można, że nie jesteśmy jeszcze nawet w połowie drogi do poznania świata nanocząstek i nieprędko jeszcze nanotechnologie zawiozą nas windą do nieba.

Rozszerzenie możliwości wykorzystania nanomateriałów możliwe będzie wtedy, gdy uda się opanować technologie ich wytwarzania z odpowiednią wydajnością i opłacalnością ekonomiczną. W tym świetle badania podjęte przez panią mgr inż. Małgorzatę Aleksandrak są jak najbardziej ważne i przydatne do rozwoju gałęzi nauki jaką jest nanotechnologia.

Celem pracy doktorskiej były badania nad otrzymywaniem, modyfikacją i funkcjonalizacją grafenu i jego pochodnych. Doktorantka precyzyjnie zaplanowała i wykonała badania wpływu parametrów procesowych na strukturę otrzymywanych materiałów. Następnie otrzymane materiały poddawała modyfikacji i funkcjonalizacji mając w zamyśle konkretne kierunki ich dalszego zastosowania w procesach fotokatalitycznych oraz biomedycynie.

Doktorantka wykazała, że morfologia i struktura tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu zależna jest w dużym stopniu od warunków prowadzenia procesów ich otrzymywania.

Stosując zmodyfikowaną metodę Hummersa otrzymała tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu o znacznie większych rozmiarach niż w przypadku zastosowania nowych czynników utleniających zaproponowanych w opracowanej własnej metodzie preparatyki. Ponadto zastosowana metoda własna dała w rezultacie wprowadzenie do struktury tlenku grafenu znacznie mniejszej ilości grup funkcyjnych (hydroksylowych, karboksylowych, karbonylowych i alkoksylowych). Miało to wpływ na stopień uporządkowania struktury zredukowanego tlenku grafenu – znacznie mniej defektów zaobserwowano w materiałach, w których ilość tlenowych grup funkcyjnych była mniejsza (czyli otrzymanych metodą opracowaną przez Doktorantkę). Istotny był również wpływ metody preparatyki na liczbę warstw grafenowych w otrzymanych

materiałach. Postępując zgonie z metodą Hummersa otrzymano tlenki zbudowane z dwóch do pięciu warstw grafenowych. Utlenianie metodą własną pozwoliło na otrzymanie nanomateriału o kontrolowanej liczbie warstw, grafenu jedno-, dwu- oraz kilkuwarstwowego, zależnej od parametrów procesu.

W dalszej części pracy Doktorantka badała wpływ metody otrzymywania nanokompozytów TiO_2 /grafen na właściwości preparowanych materiałów. Wykazała, że metoda otrzymywania nanokompozytów znacząco wpływa na właściwości otrzymanych materiałów.

W przypadku fotokatalizatorów bardzo ważną cechą jest energia pasma wzbronionego. Nanokompozyt TiO_2 /grafen otrzymany metodą zol – żel wykazał znacznie niższą wartość energii pasma wzbronionego od czystego ditlenku tytanu, co ma znaczący wpływ na aktywność fotokatalityczną i skutkuje jej zwiększeniem przy aktywowaniu fotokatalizatora promieniowaniem z zakresu światła widzialnego. Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorantka stwierdziła, że zarówno liczba warstw grafenowych jak i stopień zdefektowania struktury grafenowej znacząco wpływają na szybkość rekombinacji generowanych w fotokatalizatorze par nośników ładunku elektron-dziura, która również znacząco wpływa na aktywność fotokatalityczną.

Dalsze eksperymenty dotyczyły badania *in vitro* biokompatybilności tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. Doktorantka przeprowadziła badania aktywności mitochondrialnej komórek naskórka myszy poddanych działaniu tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. Wykazała, że aktywność ta zależna jest zarówno od rodzaju jak i ilości użytego nanomateriału. Komórki wykazywały wyższą aktywność w obecności tlenku grafenu, a zwiększanie stężenia dyspersji powodowało obniżenie aktywności komórek. Biorąc pod uwagę powyższe rezultaty badań, Doktorantka wybrała tlenek grafenu do dalszej jego funkcjonalizacji lekiem antyrakowym i badała wpływ otrzymanego materiału na przeżywalność komórek raka piersi. Wykazała, że aktywność antynowotworowa zastosowanego leku nie uległa obniżeniu po jego immobilizacji na tlenku grafenu. Co więcej, dalsza jego funkcjonalizacja biokompatybilnymi polimerami spowodowała wydłużenie czasu uwalniania leku z powierzchni nośnika. Immobilizacja błękitu metylenowego na

tlenku grafenu dała w rezultacie zwiększenie wydajności wytwarzania tlenu singletowego zdolnego do destrukcji komórek rakowych.

Za szczególne osiągnięcia Doktorantki uważam:

1. opracowanie własnej metody otrzymywania tlenku grafenu wykorzystującej nowe czynniki utleniające, umożliwiające otrzymanie tlenku grafenu o kontrolowanej liczbie warstw grafenowych zależnej od warunków prowadzenia procesu
2. wykazanie możliwości zastosowania otrzymanych metodą własną nanokompozytów grafen/ditlenek tytanu w procesach fotokatalitycznych z wydajnością większą niż w przypadku stosowania samego ditlenku tytanu
3. wykazanie możliwości zastosowania otrzymanego metodą własną tlenku grafenu do aplikacji w leczeniu raka piersi

Uwagi i pytania

1. W treści całej pracy doktorantka używa nazwy „dwutlenek tytanu” zamiast ditlenek tytanu.
2. Jaki wzór odpowiada nazwie związku chemicznego: chlorek (V) potasu i jaką nazwę należy przypisać związkowi chemicznemu o wzorze: KClO_3 ?
3. Strona 85, cytuję: „... na dyfraktogramach nanokompozytów zaobserwowano spadek intensywności pików odpowiadających fazie rutowej. Jest to spowodowane obniżeniem stężenia tej fazy po wprowadzeniu zredukowanego tlenku grafenu.

W jaki sposób tlenek grafenu wpływa na obniżenie stężenia fazy rutowej w ditlenku tytanu?

4. Strona 90, cytuję: „Absorpcja promieniowania widzialnego przez czysty TiO_2 może wynikać z obecności fazy rutowej oraz pozostałości kwasu siarkowego(VI)”.
Skąd w komercyjnym produkcie obecność kwasu siarkowego?

5. Strona 90, cytuję: „Jednocześnie zredukowany tlenek grafenu może być akceptorem elektronów rutylu”.

Kilka stron wcześniej (str. 85) doktorantka stwierdza, że faza rutylowa ditlenku tytanu w nanokompozytach zanika.

Wniosek końcowy

Uważam, że Doktorantka wykazała w pracy dużą wiedzę w zakresie metod otrzymywania oraz charakterystyki nanomateriałów. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż Doktorantka bardzo dobrze opanowała nowoczesne techniki zarówno preparatyki jak i charakteryzowania nanomateriałów. Co więcej wykazała się doskonałą umiejętnością samodzielnego planowania i prowadzenia badań. Prawidłowa interpretacja uzyskiwanych sukcesywnie wyników dała Doktorantce możliwość wysnuwania konkretnych wniosków i wskazania możliwości praktycznego wykorzystania wyników swoich badań.

Zamieszczone powyżej uwagi, poczynione z obowiązku recenzenta, w najmniejszym stopniu nie podważają wartości poznawczej i naukowej rozprawy.

Rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Aleksandrak spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

W związku z powyższym **wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Małgorzaty Aleksandrak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



**Uchwała nr 2/2015/2016 Rady Wydziału
Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
z dnia 08.12.2015 r.
o nadaniu stopnia doktora
mgr inż. Małgorzacie Ewie Aleksandrzak
w dziedzinie nauki techniczne, w dyscyplinie technologia chemiczna**

Zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. RP Nr 65 z dnia 16.04.2003 r., poz.595, roz.2, art.14, ust. 2, pkt 3 oraz ze zmianami w ustawie z dnia 27 lipca 2005 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i ze zmianami w ustawie z dnia 18 marca 2011 roku Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw oraz ze zmianami w ustawie z dnia 11 lipca 2014 roku Prawo o szkolnictwie wyższym oraz niektórych innych ustaw

**Rada Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w
Szczecinie na posiedzeniu w dniu 8 grudnia 2015 roku w wyniku
tajnego głosowania zdecydowaną większością głosów powzięła
uchwałę nr 2/2015/2016 o nadaniu mgr inż. Małgorzacie Ewie
Aleksandrzak stopnia doktora nauk technicznych w dyscyplinie
technologia chemiczna o specjalności technologia nieorganiczna
za obronioną pracę doktorską nt. „Badania nad syntezą i
funkcjonalizacją grafenu i tlenku grafenu”.**

Zgodnie z art. 107 Kodeksu Postępowania Administracyjnego o powyższej uchwale mającej charakter decyzji administracyjnej zostaje powiadomiona osoba zainteresowana i pouczona o możliwości i trybie zaskarżania decyzji do sądu administracyjnego.

Dziekan WTiCh:

dr hab. inż. Jacek A. Soroka – prof. nadzw. ZUT