



## RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr Pauliny Erwardt**

p.t.: „**Tlenek grafenu jako substancja aktywna  
oraz nośnik substancji aktywnych**”

wykonanej w Katedrze Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy  
na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

promotor rozprawy: **dr hab. Marek Wiśniewski, prof. UMK**

promotor pomocniczy: **dr hab. Katarzyna Roszek, prof. UMK**

Wydział Chemii

### Tematyka i cel pracy

Tlenek grafenu (GO), czyli grafen do którego dołączone są tlenowe grupy funkcyjne to obecnie jeden z najczęściej badanych obecnie materiałów węglowych. Ze względu na możliwości kontrolowania i dostrajania jego właściwości, materiał ten jest przedmiotem intensywnych badań w wielu kierunkach aplikacyjnych m.in. w katalizie heterogenicznej (ze szczególnym uwzględnieniem elektro- i foto-katalizy), biomedycynie (biosensory, układy dostarczania leków, inżynieria tkankowa), czy w nanotechnologii. Jednakże, pomimo ekstensywnych prac badawczych, wiele problemów nie doczekało się jeszcze jednoznacznych rozwiązań. Autorka rozprawy zwraca uwagę iż w literaturze można znaleźć niekiedy sprzeczne informacje zwłaszcza w kontekście badań dotyczących oddziaływania powierzchni tlenku grafenu z substancjami biologicznie aktywnymi czy komórkami. Stanowi to silną motywację i wyzwanie do prowadzenia badań nad tlenkiem grafenu i poszukiwania korelacji struktura-właściwości-działanie. Jednocześnie zrozumienie skomplikowanych zjawisk zachodzących na powierzchni GO ma niezwykle istotne praktyczne znaczenie. Jest bowiem niezbędne do projektowania powierzchni nowych materiałów z możliwością kontrolowania parametrów użytkowych (właściwości elektronowe,

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

mechaniczne, adsorpcyjne, reaktywność, biogodność, bioaktywność, właściwości antybakteryjne, czy też terapeutyczne).

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Pauliny Erwardt wpisuje się ściśle w te aktualne kierunki badawcze. Poświęcona jest bowiem opracowaniu nowych metod preparatyki, funkcjonalizacji, charakterystyki powierzchni tlenku grafenu, zbadania jego właściwości i eksploracji nowych ścieżek jego potencjalnych aplikacji.

## **Opis ogólny**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. Pauliny Erwardt została opracowana w postaci przewodnika do cyklu pięciu powiązanych ze sobą tematycznie artykułów naukowych (zgodnie z art. 187 ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20.07.2018). Wspólną osią tych prac jest tlenek grafenu, który stanowi główny obiekt badań. Całość pracy obejmuje 11 rozdziałów mieszczących się na 170 stronach, przy czym sam cykl publikacji zajmuje sto stron (od str. 45 do 145).

Ogólnie praca zawiera bardzo ciekawy materiał badawczy zarówno od strony metodologicznej jak i prezentowanych wyników. W rozdziale 1 znajduje się wprowadzenie w tematykę rozprawy, poświęcone głównie metodą otrzymywania tlenku grafenu, jego właściwościom fizykochemicznym, ze szczególnym uwzględnieniem powierzchni. Zważywszy na ogromną liczbę publikacji dotycząca tlenku grafenu przegląd literaturowy jest skazany na pewną wybiórczość nie mniej jednak Autorka wybrała niezbędne informacje osadzające przeprowadzone w doktoracie badania na tle innych dostępnych prac badawczych. W rozdziale 2 Autorka definiuje zwięźle i klarownie główne cele i założenia rozprawy doktorskiej. Następne rozdziały to omówienie publikacji wchodzących do cyklu rozprawy doktorskiej, po których Autorka zamieściła spis odnośników literaturowych (rodz. 5). W rozdziale 6 zamieszczono kolejno wszystkie publikacje cyklu, po czym

następuje krótkie podsumowanie pracy i zebrane są główne wnioski końcowe. Pracę kończą streszczenia w języku polskim i angielskim (rozd. 8 i 9), dorobek naukowy Autorki (rodz. 10) oraz oświadczenia współautorów (rodz. 11).

Uzyskane w ramach pracy doktorskiej wyniki są solidne, dobrze udokumentowane i stoją na wysokim poziomie naukowym. Jednakże w tym miejscu pragnę zauważyć, że układ pracy nastreczył mi pewnych kłopotów w jej czytaniu np. rozdziały 3 i 6 mają dokładnie taki sam tytuł, w samym tekście znajdują się powtórzenia rysunków, bądź ich znaczących fragmentów, z opublikowanych prac (rys. 2, 3, 4, 6, 7, 8, itd.). Brakowało mi w przewodniku rysunków, diagramów czy też tabel przedstawiających wyniki pracy w syntetycznym ujęciu. W pracy nie ma też typowego rozdziału poświęconego stosowanym metodom badawczym. Co prawda opisy poszczególnych metod znajdują się w kolejnych publikacjach, ale nawet analizując zamieszczone oświadczenie Autorki nie jest łatwo wywnioskować jakie metody były bezpośrednio przez Nią stosowane, które wyniki eksperymentalne analizowała i na jakim poziomie teoretycznym czy metodologicznym.

### **Uwagi szczegółowe**

Autorka dokonała stosownej selekcji informacji i danych literaturowych, niezbędnych do zrozumienia kontekstu przeprowadzonych w pracy badań. Przegląd literaturowy wskazuje też bezpośrednio na motywacje i cele pracy, które zdefiniowane są jasno.

Praca doktorska to cykl pięciu artykułów opublikowanych w dobrych i bardzo dobrych czasopismach anglojęzycznych (*Journal of Physical Chemistry C*, *Methods in Enzymology*, *Materials Science and Engineering C*, *Materials*, *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*). Wszystkie czasopisma znajdują się na liście *Journal Citation Report*. Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) publikacji z cyklu doktorskiego wynosi ponad 17, co daje przyzwoity średni IF na publikację 3.4.

Do najciekawszych wyników, definiujących osiągnięcia recenzowanej rozprawy doktorskiej i zarazem wskazujące na zawarte w niej elementy nowości, można zaliczyć:

1. Ustalenie wpływu oddziaływania GO-enzym na strukturę białka i aktywność katalityczną.
2. Przeprowadzenie adsorpcji szeregu związków na powierzchni GO, wyznaczenie izoterm adsorpcji i wykazanie, że lizozym może być wykorzystywany jako cząsteczka sonda do wyznaczania pola powierzchni właściwej GO (opracowanie oryginalnej metody eksperymentalnej).
3. Opisanie mechanizmu oddziaływania cząsteczki lizozymu z powierzchnią tlenku grafenu i wskazanie na dominację oddziaływań elektrostatycznych.
4. Opracowanie nowej metody z wykorzystaniem DMSO i ultradźwięków do zmniejszania rozmiarów płatków GO w kontrolowany sposób i wykazanie wzrostu biokompatybilności dla otrzymanych nanopłatków.
5. Poszerzenie podstawowej wiedzy w zakresie preparatyki, charakterystyki i testowania tlenku grafenu do zastosowań biomedycznych.

W trakcie czytania rozprawy natrafiłem na kilka drobnych niezręczności, czy też skrótów myślowych. Intencją moją nie jest wyliczanie ich wszystkich. Podając poniżej kilka przykładów, chcę jedynie zwrócić uwagę Autorki, aby opisując kolejne wyniki swoich badań naukowych mogła się przed nimi ustrzec:

str. 6 i dalsze: Zagraniczne nazwiska zakończone na spółgłoskę otrzymują polską końcówkę bez apostrofu czyli w miejsce „*Staudenmaier'a*”, „*Tour'a*” „*Dimiev'a*” powinno być Staudenmaiera, Dimieva, Toura (str. 6 i dalsze), metoda Hummersa (str. 8, 9 ...) a nie Hummers'a (str. 16, 21, 25 ...),

str. 9 ”... zarówno dla środowiska chemicznego, jak i badaczy ...”,  
str. 21 „... Uwidocznione na zdjęciach TEM i SEM (Rysunek 4)..” brak obrazów TEM,

str. 25 „...*piki...*” (powinno być maksima),  
str. 26 na obrazach mikroskopowych skala jest niewidoczna,  
str. 27 i 28 dwa rysunki mają ten sam numer (Rysunek 8), natomiast brak jest Rysunku 9,  
str. 32 „... *odpowiadają odpowiednio ...*”,  
str. 34 W tekście brakuje odniesienia do rys. 13,  
str. 35 „... *płatki wielkości  $231,4 \pm 14,8$  nm oraz  $321,7 \pm 22,7$  nm.*” (z dokładnością do 0,1 nm ?)

Elementy do dyskusji, o których omówienie chciałbym poprosić Autorkę w trakcie obrony:

1. Jak wspomniałem powyżej w pracy zabrakło mi zestawienia wykorzystywanych metod badawczych. Bardzo proszę Autorkę o zaprezentowanie warsztatu badawczego uwzględniającego najważniejsze metody oraz krótkie omówienie jakie informacje czy też parametry fizykochemiczne można było wyznaczyć na podstawie poszczególnych wyników eksperymentalnych.
2. Na rys. 23 zaprezentowano rozkład widma absorpcyjnego na wiele składowych. Z czego wynika tak duża liczba składowych? Jakie są przesłanki do takiej interpretacji?
3. Proszę o wyjaśnienie jak na podstawie parametrów termodynamicznych można uzyskać informacje o elektrostatycznej naturze oddziaływaniach (str. 33).
4. W pracy w kilku miejscach pojawia się informacja o niezmienności „chemii powierzchni” przy zmianie wielkości płatków tlenku grafenu. Jak Autorka rozumie to stwierdzenie? Zmniejszanie rozmiarów materiału grafenowego będzie zwiększało udział krawędzi o drastycznie różnych właściwościach niż powierzchnia płaska.
5. Bardzo zaciekał mnie wzrost biokompatybilności z redukcją rozmiarów płatków GO. Mniejsze nanoskopowe cząstki powinny bowiem łatwiej wnikać do wnętrza komórek. Czy Autorka ma hipotezę badawczą wyjaśniająco zaobserwowaną zależność?

## Podsumowanie i wnioski końcowy

Przedstawione uwagi dyskusyjne oraz zauważone niedociągnięcia nie mają istotnego wpływu na moją całościową bardzo pozytywną ocenę przedłożonej rozprawy. Bez wątplenia zawiera ona bardzo ciekawe wyniki poszerzającą dotychczasową wiedzę w zakresie preparatyki, charakteryzowania, optymalizacji właściwości oraz wieloaspektowego testowania tlenku grafenu.

**W podsumowaniu stwierdzam, że mgr Paulina Erwardt przedstawiła rozprawę doktorską, zawierającą wartościowe wyniki eksperymentalne z wyraźnymi elementami nowości naukowej. W mojej opinii przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania formalne i zwyczajowe, stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne przy Wydziale Chemii Mikołaja Kopernika w Toruniu o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.**

**Jednocześnie biorąc pod uwagę szeroki zakres prac badawczych i ich interdyscyplinarny charakter, wysoki walor naukowy otrzymanych wyników, udokumentowany serią opublikowanych prac w prestiżowych czasopismach, wnoszę również o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Paulina Erwardt.**

*A. Kobałka*