

Dr inż. Agnieszka Jastrzębska

Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

AUTOREFERAT

ZAŁĄCZNIK 2a

DO WNIOSKU O PRZEPROWADZENIE POSTĘPOWANIA
HABILITACYJNEGO

Warszawa, 2017

AUTOREFERAT W JĘZYKU POLSKIM

SPIS TREŚCI

| | |
|---|----|
| 1. Imię i Nazwisko | 3 |
| 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe..... | 3 |
| 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych..... | 3 |
| 4. Działalność naukowo-badawcza i omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych | 3 |
| a) Po uzyskaniu stopnia doktora..... | 3 |
| b) Przed uzyskaniem stopnia doktora..... | 5 |
| 5. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)..... | 7 |
| a) Tytuł osiągnięcia naukowego..... | 7 |
| b) Autorzy, tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa..... | 7 |
| c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania..... | 9 |
| 6. Literatura..... | 55 |
| 7. Przyszłe cele badawcze..... | 61 |

1. Imię i Nazwisko

Agnieszka Maria Jastrzębska

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej.

2012, doktor nauk technicznych w obszarze inżynierii materiałowej, Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Tytuł pracy doktorskiej: „*Otrzymywanie i właściwości nanocząstek srebra osadzonych na podłożu w postaci nanoproszku tlenku glinu*”.

2007, magister inżynier, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.

Tytuł pracy magisterskiej: „*Badanie kompleksowania jonów w układzie słaby elektrolit- dodatek supramolekularny-sól*”.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

od 09.2016 Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, technolog 0,5 etatu

05.2014-08.2016 Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, technolog

05.2012- 12.2013 Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, technolog

4. Działalność naukowo-badawcza i omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

a) Po uzyskaniu stopnia doktora

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych 2 marca 2012 roku, w maju 2012 r. rozpoczęłam pracę na stanowisku technologa w Zakładzie Materiałów Ceramicznych i Polimerowych, Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, w ramach realizowanego projektu pt. *Wykorzystanie ogniw mikrobiologicznych do produkcji energii, wodoru i w miniaturowych systemach detekcji* (NR15-0049-10/2011). W tym samym czasie, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju przyznało środki Wydziałowi Chemicznemu, z którym współpracuję, na realizację międzynarodowego projektu pt. *Inteligentne funkcje opakowań z dodatkiem materiałów nanostrukturalnych do zastosowań w ochronie żywności* (MNT/SMARTPACK/2012). Celem projektu było opracowanie innowacyjnych rozwiązań dotyczących opakowań odpowiednich do różnego rodzaju żywności, wykorzystujących nanotechnologie, oraz wykazujących właściwości znacząco wydłużające jej termin do spożycia. W projekcie kierowałam pracami związanymi z syntezą i charakteryzacją nanocząstek dwutlenku tytanu, modyfikowanych krzemionką i nanocząstkami metali szlachetnych [B4, B7, B8, B9, B12].

W grudniu 2013 zakończyłam pracę na stanowisku technologa, prowadziłam jednak dalsze prace badawcze. Od maja 2014 r. jestem Kierownikiem projektu Sonata pt.

Zaawansowane techniki badania *in situ* zjawiska sorpcji bakterii na powierzchni nowych nanohybrydowych sorbentów grafenowych w układach wodnych (UMO-2013/09/D/ST8/04001), finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Projekt związany jest z zastosowaniem zaawansowanych technik badania *in situ* zjawiska sorpcji bakterii na powierzchni nowych nanohybrydowych sorbentów grafenowych w układach wodnych, w którym do sierpnia 2016 r. byłam zatrudniona na stanowisku technologa. W ramach tego projektu powstały wszystkie prace wchodzące w skład dzieła będącego przedmiotem niniejszego wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego [H1- H15] oraz cztery patenty [P1-P4]. W ramach pracy habilitacyjnej zajmowałam się modyfikacją materiałów grafenowych z wykorzystaniem nanocząstek oraz badaniami ich potencjału zeta, bioaktywności i związanego z nią zjawiska biosorpcji. Należy więc zaznaczyć, że tematyka dotycząca habilitacji nie pokrywa się z tematyką pracy doktorskiej, w której badano jedynie właściwości biobójcze nanomateriałów nie zawierających dodatku grafenu.

Równocześnie, w 2014 r. uzyskałam Wsparcie od Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej na realizację projektu dziekańskiego pt. *Unikatowe biobójcze nanokompozyty sorpcyjne do zastosowań w filtracji wody pitnej* (504M/1090/0871/000), dotyczącego wytwarzania i charakteryzacji unikatowych biobójczych nanokompozytów sorpcyjnych do zastosowań w filtracji wody pitnej. W 2016 r. zajęłam się badaniami dotyczącymi wytwarzania unikatowych struktur warstwowych karbidków lekkich metali przejściowych (tzw. faz MXenes), oraz ich rozwarstwianiem do struktur 2D. Na swoje prace uzyskałam wsparcie z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, w postaci projektu badawczego Juventus Plus pt. *Badania właściwości bio-aktywnych nowych dwuwymiarowych struktur karbidków lekkich metali przejściowych* (0277/JP2/2016/74), mającego na celu rozpoznanie właściwości bioaktywnych struktur 2D faz MXenes. W ramach tego projektu powstały jak dotąd dwie publikacje [B2, B5].

Od września 2016 r. do dnia dzisiejszego, jestem zatrudniona na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej na stanowisku technologa, w wymiarze czasowym 0,5 etatu. W ramach swojej pracy biorę udział w bieżącej działalności naukowej Zakładu Materiałów Ceramicznych i Polimerowych [B1, B3, B6, B11, B13].

Poniżej przedstawiłam dane ilościowe dotyczące dorobku wypracowanego po obronie doktoratu. Podsumowując dorobek uzyskany od początku realizacji pracy naukowej, należy wskazać, że obecnie jestem autorką i współautorką ponad 130 artykułów opublikowanych w międzynarodowych i krajowych czasopismach naukowych (w tym ponad 35 artykułów w czasopismach z listy JCR), cytowanych ponad 250 razy (źródło: *Web of Science*). Mój index Hirsha (h-index) wynosi 10 wg. bazy danych Scopus. Jestem ponadto współautorką 2 pozycji książkowych, w tym jednej opublikowanej przez wydawnictwo Springer (*Advanced Structured Materials, Characterization and Development of Biosystems and Biomaterials*, Ed. A. Öchsner, L.F.M. da Silva, H. Altenbach). Brałam także udział w licznych konferencjach naukowych, wygłaszając ponad 40 komunikatów na konferencjach zagranicznych i krajowych, często w roli *invited speaker*. Miałam także przyjemność uczestniczyć w roli organizatora oraz przewodniczącej dwóch sesji tematycznych pt. *MXenes and other 2D materials* (konferencja ACE-X 2017) oraz *Development of MAX phases, MXenes and other related 2D materials* (konferencja WCSM-2017).

Jestem także laureatką dwóch nagród Rektora Politechniki Warszawskiej pierwszego i drugiego stopnia, za osiągnięcia naukowe w latach 2014-2015 i 2012-2013, a także nagrody za osiągnięcia dydaktyczne w latach 2013-2014. Należy zaznaczyć, że jestem również współtwórczynią 10 przyznanych patentów oraz 3 zgłoszeń patentowych (w tym 2 międzynarodowych - EPO i OSIM). Biorę także udział w działalności International Association of Advanced Materials (IAAM), czasopisma Advanced Nanoscience and Technology (ANTJ) oraz BIT Congress Inc. (Chiny).

Summaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania oraz punkty MNiSW, PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA:

| | |
|---|--------|
| Impact factor zgodny z rokiem opublikowania, według JCR | 49,42 |
| Impact factor aktualny, według JCR (2016) | 48,00 |
| suma punktów MNiSW, według JCR (2016) | 725,00 |

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS) i innych, PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA:

| | |
|-----------------------|------------|
| Web of Science | 159 |
| Scopus | 185 |
| Google Scholar | 252 |

Aktualny Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS) i innych, PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA:

| Web of Science | Scopus | Google Scholar |
|-----------------------|--------|----------------|
| 7 | 10 | 9 |

b) Przed uzyskaniem stopnia doktora

W październiku 2002 roku rozpoczęłam studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej na kierunku Technologia Chemiczna, w zakresie technologii i charakteryzacji ciała stałego. W dniu 25 października 2007 roku obroniłam pracę dyplomową pt. *Badanie kompleksowania jonów w układzie słaby elektrolit – dodatek supramolekularny – sól*. Od 1 marca 2008 roku rozpoczęłam studia doktoranckie w Zakładzie Materiałów Ceramicznych i Polimerowych Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W ramach pracy doktorskiej pod kierunkiem Profesora dr hab. inż. Andrzeja Olszyny rozpoczęłam badania w obszarze syntezy i właściwości bioaktywnych nanoproszku tlenku glinu modyfikowanego nanosrebrem (Al_2O_3-Ag). Oprócz badań związanych bezpośrednio z tematyką przygotowywanej rozprawy doktorskiej, uczestniczyłam w pracach Zakładu nad bieżącymi projektami badawczymi. Cenne wsparcie dla realizowanych prac stanowiło również dwuletnie stypendium naukowe dla wybitnych młodych naukowców, uzyskane w 2009 r. z

Centrum Studiów Zaawansowanych Politechniki Warszawskiej. W 2010 r. uzyskałam wsparcie z MNiSW (później: NCN) na realizację prac tematycznie związanych z doktoratem, w postaci projektu promotorskiego pt. *Otrzymywanie i właściwości nanocząstek srebra osadzonych na podłożu w postaci nanoproszku tlenku glinu* (N N507 469538). W ramach pracy doktorskiej opracowałam nowatorską metodę wytwarzania nanoproszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$, wykorzystującą rozkład termiczny organicznego prekursora i redukcję produktu pośredniego [B16, B17, C16-C18]. Otrzymane nanoproszki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ wykazywały również selektywne działanie w stosunku do różnych struktur biologicznych [B16, B14]. Otrzymane wyniki dowiodły, że nanoproszki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ wytworzone opracowaną metodą, charakteryzują się mniejszą aglomeracją a także lepszymi właściwościami bakterio- i grzybobójczymi, niż nanoproszki wytworzone z wykorzystaniem innych metod [C11-C14]. Brałam również udział w pracach nad modyfikacją nanoproszku Al_2O_3 z wykorzystaniem jonów metali ziem rzadkich, do zastosowań optycznych [B15, C9, C10] oraz badaniami nad elektrolitami litowymi [B18-B21, C19, C20]

Prace wykonywane w ramach realizacji doktoratu zostały ujęte w 19 publikacjach [B15-B21, C9-C20]. Zostały także zaprezentowane w ramach 20 wystąpień konferencyjnych. Opracowane metody modyfikacji nanoproszku tlenku glinu były ponadto przedmiotem 6 zgłoszeń patentowych [P8-P13]. Swoją pracę doktorską pt. *Otrzymywanie i właściwości nanocząstek srebra osadzonych na podłożu w postaci nanoproszku tlenku glinu* obroniłam w dniu 2 marca 2012 r. Poniżej przedstawiłam dane ilościowe dotyczące dorobku wypracowanego przed obroną doktoratu.

Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania oraz punkty MNiSW, PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA:

| | |
|---|--------|
| Impact factor zgodny z rokiem opublikowania, według JCR | 18,02 |
| Impact factor aktualny, według JCR (2016) | 28,19 |
| suma punktów MNiSW (2016) | 322,00 |

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS) i innych, PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA:

| | |
|----------------|----|
| Web of Science | 50 |
| Scopus | 68 |
| Google Scholar | 55 |

5. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

NANOHYBRYDOWE UKŁADY BIOAKTYWNE I BIOSORPCYJNE Z UDZIAŁEM GRAFENU, WYTWORZONE METODĄ KOWALENCYJNEJ MODYFIKACJI POWIERZCHNI GRAFENU NANOCZĄSTKAMI

b) Autorzy, tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa

- [H1] A. M. Jastrzębska, J. Karcz, E. Karwowska, A. Fiedorczuk, A. Olszyna, *Biosorption properties of the RGO/Al₂O₃ nanocomposite flakes modified with Ag, Au and Pd for water purification*, Journal of Alloys and Compounds 724 (2017) 869-878.
- [H2] A. M. Jastrzębska, E. Karwowska, M. Kostecki, A. R. Olszyna, *Bacterial adsorption with graphene family materials compared to nano-alumina*, Main Group Chemistry, 16 (2017) 175-190.
- [H3] A. M. Jastrzębska, J. Karcz, E. Karwowska, A. Fiedorczuk, A. Olszyna, *Synthesis and Bioactivity of RGO/TiO₂-Noble Metal Nanocomposite Flakes*, Journal of Nano Research, 47 (2017) 33-48.
- [H4] A. M. Jastrzębska, A. Derecka, E. Karwowska, A. Płasek, T. Wojciechowski, W. Ziemkowska, A. Olszyna, *Comparative Assessment of Biocidal Activity of Different RGO/Ceramic Oxide-Ag Nanocomposites*, Journal of Nano Research 47 (2017) 89-95.
- [H5] A. M. Jastrzębska, J. Jureczko, J. Karcz, A. Kunicki, W. Ziemkowska, A. Olszyna, *Controlled synthesis of graphene oxide/alumina nanocomposites using a new dry sol-gel method of synthesis*, Chemical Papers 71 (2017) 579-595.
- [H6] A. M. Jastrzębska, J. Karcz, E. Karwowska, A. Fiedorczuk, A. Olszyna, *Synthesis and Bioactivity of Reduced Graphene Oxide/Alumina-Noble Metal Nanocomposite Flakes*, International Journal of Applied Ceramic Technology 13, 5 (2016) 856-870.
- [H7] A. M. Jastrzębska, J. Karcz, R. Letmanowski, D. Zabost, E. Ciecierska, M. Siekierski, A. Olszyna, *Synthesis of RGO/TiO₂ nanocomposite flakes and characterization of their unique electrostatic properties using zeta potential measurements*, Journal of Alloys and Compounds 679 (2016) 470-484.
- [H8] A. M. Jastrzębska, J. Karcz, R. Letmanowski, D. Zabost, E. Ciecierska, J. Zdunek, E. Karwowska, M. Siekierski, A. Olszyna, A. Kunicki, *Synthesis of the RGO/Al₂O₃ core-shell nanocomposite flakes and characterization of their unique electrostatic properties using zeta potential measurements*, Applied Surface Science 362 (2016) 577-594.
- [H9] J. Jureczko, A. Kunicki, A. Jastrzębska, A. Olszyna, zgłoszenie P.411401, data zgłoszenia: 26.02.2015, numer prawa wyłącznego: PAT.227753, tytuł: *Sposób*

otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu oraz modyfikowane powierzchniowo płatki grafenu, ochrona na terenie Polski, ochrony udzielił Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej.

- [H10] J. Jureczko, A. Kunicki, A. Jastrzębska, A. Olszyna, zgłoszenie P.411393, data zgłoszenia: 26.02.2015, numer prawa wyłącznego: PAT.226568, tytuł: *Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu*, ochrona na terenie Polski, ochrony udzielił Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej.
- [H11] J. Jureczko, A. Kunicki, A. Jastrzębska, A. Olszyna, zgłoszenie P.411404, data zgłoszenia: 26.02.2015, numer prawa wyłącznego: PAT.227754, tytuł: *Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu oraz modyfikowane powierzchniowo płatki grafenu*, ochrona na terenie Polski, ochrony udzielił Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej.
- [H12] A. M. Jastrzębska, A. R. Olszyna, *The ecotoxicity of Graphene Family Materials: current status, knowledge gaps and future needs*, Journal of Nanoparticle Research 17, 1 (2015) 1-21.
- [H13] A. M. Jastrzębska, A. R. Olszyna, J. Jureczko, A. R. Kunicki, *New reduced graphene oxide/alumina (RGO/Al₂O₃) nanocomposite: innovative method of synthesis and characterization*, International Journal of Applied Ceramic Technology 12, 3 (2015) 522-528.
- [H14] A. Kunicki, A. Olszyna, A. Jastrzębska, J. Jureczko, P. Kurtycz, zgłoszenie P.400553, data zgłoszenia: 30.08.2012, numer prawa wyłącznego: PAT.225568, tytuł: *Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu*, ochrona na terenie Polski, ochrony udzielił Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej.
- [H15] A. M. Jastrzębska, P. Kurtycz, A. R. Olszyna, *Recent advances in Graphene Family Materials toxicity investigations*, Journal of Nanoparticle Research 14, 12 (2012) 1-21.

Sumaryczny impact factor, według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania oraz punkty MNIŚW, DLA SERII MONOTEMATYCZNEJ:

| | |
|---|--------|
| Impact factor zgodny z rokiem opublikowania, według JCR | 19,35 |
| Impact factor aktualny, według JCR (2016) | 18,63 |
| suma punktów MNIŚW (2016) | 390,00 |

Liczba cytowań, według bazy Web of Science (WoS) i innych, DLA SERII MONOTEMATYCZNEJ:

| | |
|-----------------------|------------|
| Web of Science | 110 |
| Scopus | 115 |
| Google Scholar | 170 |

c) Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

CEL NAUKOWY

Nanokompozyty z udziałem grafenu stanowią ciekawy i obiecujący materiał dla wielu zastosowań. Intensywny postęp w rozwoju tej grupy materiałów stwarza możliwość opracowania nowych układów, przydatnych także do oczyszczania wody pitnej.

Celem naukowym prowadzonych badań było opracowanie nanohybrydowych układów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem grafenu, wytworzonych metodą kowalencyjnej modyfikacji powierzchni grafenu nanocząstkami ceramiki i/lub metali szlachetnych o wybranej morfologii i składzie chemicznym. Szczegółowe cele badawcze dotyczyły:

- 1) zaprojektowania struktury i składu chemicznego nanokompozytowych układów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem materiałów grafenowych,
- 2) opracowania nowych metod kowalencyjnej modyfikacji materiałów grafenowych nanocząstkami oraz optymalizację wybranych metod wytwarzania,
- 3) przeprowadzenia analizy mechanizmów odpowiedzialnych za powstawanie kowalencyjnego połączenia pomiędzy powierzchnią materiału grafenowego a nanocząstkami,
- 4) wykonania kompleksowej i wnikliwej charakteryzacji morfologii, struktury oraz właściwości fizykochemicznych wytworzonych nanokompozytowych układów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem materiałów grafenowych,
- 5) zbudowania unikatowego warsztatu badawczego, pozwalającego na analizę właściwości bioaktywnych oraz biosorpcyjnych układów nanokompozytowych z udziałem grafenu, opartego na doświadczeniu, nowatorskiej oraz interdyscyplinarnej metodyce badawczej.

Celem aplikacyjnym było potwierdzenie zakładanych właściwości, o charakterze aplikacyjnym, nanokompozytowych układów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem grafenu, w aspekcie oczyszczania wody pitnej.

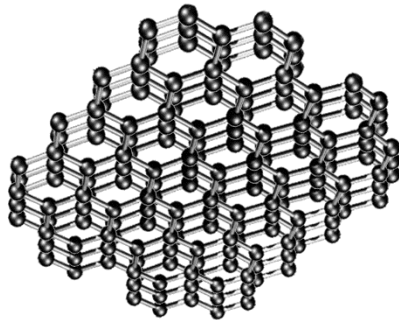
Przedstawione poniżej wyniki badań związane są z oryginalnymi osiągnięciami naukowymi autorki i stanowią znaczący wkład do stanu wiedzy, dotyczącego materiałów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem materiałów grafenowych.

OSIĄGNIĘTE WYNIKI

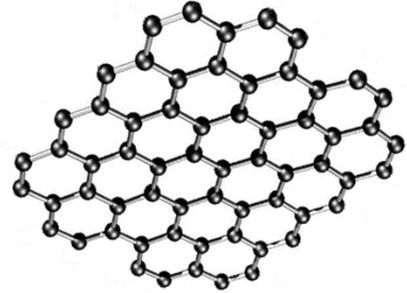
Badania właściwości bioaktywnych materiałów grafenowych

Grafen należy jednocześnie do grupy materiałów węglowych oraz materiałów o strukturze dwuwymiarowej (2D). Pod pojęciem „grafen” należy rozumieć monowarstwę atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 , ułożonych w sieci krystalicznej o strukturze plastra miodu [1, 2]. Do pochodnych grafenu należą takie materiały jak: wielowarstwowy grafen (nazywany zwyczajowo również grafenem lub grafenem płatkowym), tlenek grafenu oraz zredukowany tlenek grafenu (Rys. 1). Przyjęto że grafen oraz wszystkie struktury 2D, będące jego pochodnymi, nazywa się rodziną materiałów grafenowych (ang. *graphene-family nanomaterials* tj. w skrócie GFMs) [2].

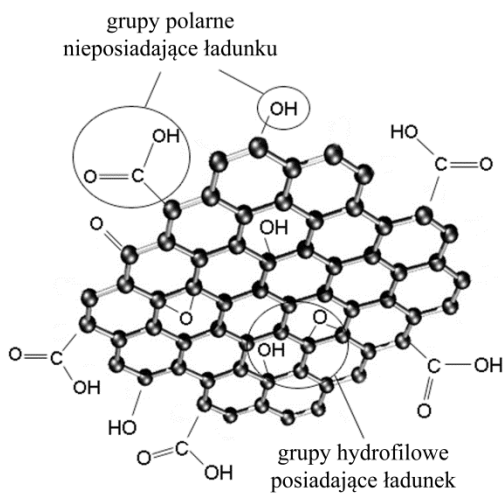
a)



b)

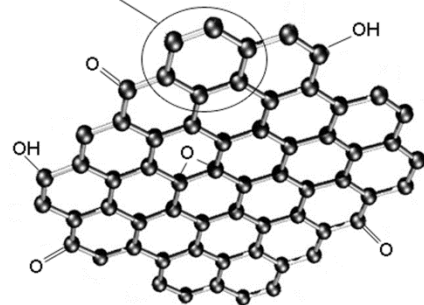


c)



d)

hydrofobowe domeny
grafenowe umożliwiające
tworzenie wiązań π



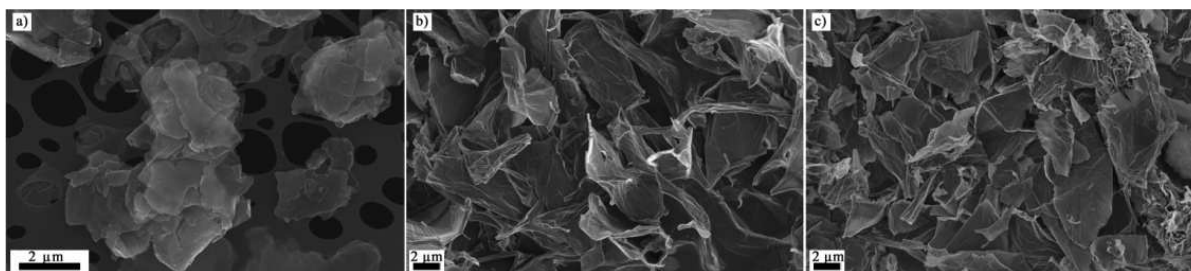
Rys. 1 Schematyczne ujęcie struktury wybranych przedstawicieli rodziny materiałów grafenowych tj. wielowarstwowy (płatkowy) grafen a), grafen b), tlenek grafenu c), zredukowany tlenek grafenu d). Dla uproszczenia, struktury c i d przedstawiono w formie monowarstw węgla [H15].

Od momentu odkrycia grafenu obserwuje się sukcesywny wzrost zainteresowania środowiska naukowego jego unikalnymi właściwościami elektronicznymi [4], mechanicznymi [5], specyficznym magnetyzmem [6], wysoką ruchliwością nośników ładunku [7] czy dobrą przewodnością termiczną [8]. Wraz z rozwojem wiedzy dotyczącej grafenu, wskazano także wiele innych ciekawych właściwości tego materiału [9]. W efekcie prowadzonych licznych badań, zaproponowano szereg możliwości zastosowań GFMs [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Lawinowy wzrost prowadzonych prac skutkowało powstaniem znaczącego popytu na zastosowanie GFMs w przemyśle. Niektóre analizy rynkowe wskazują, że GFMs będą coraz częściej stosowane w produktach przeznaczonych do konsumpcji. Oczekuje się znacznej sprzedaży materiałów z udziałem grafenu do roku 2018. Prognozowany rynek ma wynosić prawie 195 milionów dolarów, osiągając nawet 1.3 miliarda dolarów w roku 2023, przy średnim wskaźniku rocznego wzrostu 47.1% (w okresie 2018-2023) [15].

Ostatnie badania wskazują także na ciekawe właściwości biologiczne GFMs. Wykazano na przykład, że tlenek grafenu i grafen płatkowy oddziałują z takimi biocząsteczkami jak: kwasy nukleinowe, lipidy, kwasy tłuszczowe, białka, cukry, czy DNA [2, 16]. Z powodu szybko rosnącej ilości danych literaturowych, badania nad wytwarzaniem nanokompozytowych układów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem grafenu rozpoczęto od przeprowadzenia analizy stanu wiedzy dotyczącej możliwości i szans wykorzystania grafenu do zastosowań biologicznych. Zagadnienie to opisano w pracy [H15]. Przeanalizowano szereg informacji, dotyczących bioaktywności wybranych przedstawicieli rodziny materiałów grafenowych (ang. Graphene Family Materials – GFMs). Porównano dostępne dane eksperymentalne dotyczące najpopularniejszych przedstawicieli GFMs takich jak: grafen płatkowy (wielowarstwowy), tlenek grafenu (GO) oraz zredukowany tlenek grafenu (RGO). Ważnym elementem tego artykułu jest wykonanie analizy danych, dotyczących właściwości toksycznych GFMs w stosunku do różnych organizmów żywych oraz wpływ ewentualnych modyfikacji powierzchni na efekt toksyczny. W pracy [H15] wskazano na występowanie nielicznych danych literaturowych, dotyczących badań właściwości antybakteryjnych różnych przedstawicieli rodziny materiałów grafenowych, sugerujących możliwość zastosowania w produktach biobójczych [17, 18]. Z punktu widzenia przewidywanego zastosowania, najistotniejsze w tym zakresie były dane dotyczące toksyczności materiałów grafenowych w stosunku do komórek bakteryjnych [9, 17, 18].

Wskazywały one, że zredukowany tlenek grafenu (RGO) wykazywał większe działanie antybakteryjne w porównaniu do tlenku grafenu (GO), w stosunku do szczepów *Escherichia coli* oraz *Staphylococcus aureus* [18]. Toksyczność wynikała z bezpośredniego kontaktu komórki z GFM, przy czym *E. coli* wykazywała większą oporność w porównaniu do *S. aureus*. Podobne wyniki otrzymano w pracy [18]. Sugerowały one antybakteryjne właściwości GO przeciwko *E. coli* i *S. aureus* oraz mechanizm toksyczności wynikający z kontaktowego uszkodzenia ściany komórkowej. Inne badania wskazywały natomiast na większy efekt toksyczny GO niż RGO, w stosunku do *E. coli* [19]. Jako dodatkowy mechanizm toksyczności wskazano stres oksydacyjny. Trzy inne artykuły sugerowały natomiast brak toksyczności płatków grafenowych [9] oraz tlenku grafenu [20, 21] w stosunku do komórek bakteryjnych. Autorzy tych prac nie zidentyfikowali redukcji wzrostu bakterii w wyniku oddziaływania z wybranymi przedstawicielami GFMs. Autorzy wyżej

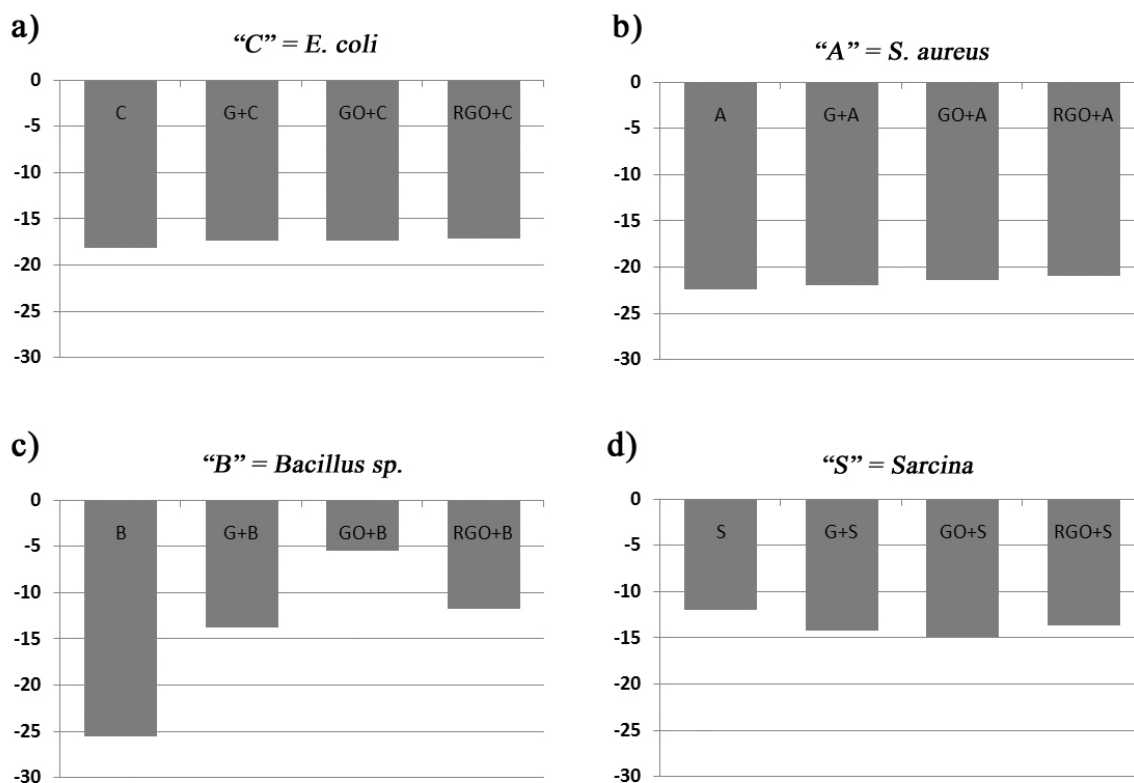
Najciekawszym materiałem pod względem właściwości bioaktywnych wydawał się być tlenek grafenu (GO). Jednak informacje zawarte w stanie wiedzy wskazywały na sprzeczne wyniki badań potencjalnych właściwości bakteriobójczych GO. Niektóre badania wskazywały na toksyczność GO w stosunku do niektórych szczepów gram-dodatnich oraz gram-ujemnych [17, 18, 22]. Inne badania wykazały natomiast brak efektu biobójczego w odniesieniu do tlenku grafenu [9, 20]. Na podstawie analiz przeprowadzonych w pracy [H15] nie uzyskano jednoznacznej odpowiedzi, czy GO będzie niszczył komórki bakteryjne i jakie są jego właściwości w odniesieniu do pozostałych członków rodziny GFMs. Dlatego też, konieczne okazało się zbadanie właściwości bakteriobójczych różnych przedstawicieli grupy GFMs, wykorzystywanych w pracy własnej i wybranie materiałów najbardziej obiecujących z punktu widzenia bioaktywności oraz możliwości modyfikacji powierzchni nanocząstkami. Takie badania przeprowadzono w ramach pracy [H2]. Istotnym wkładem tego artykułu w rozwój wiedzy na temat właściwości bioaktywnych GFMs jest porównanie trzech przedstawicieli GFMs tj. grafenu płatkowego, tlenku grafenu (GO) oraz zredukowanego tlenku grafenu (RGO). Na rysunku 3 przedstawiono zdjęcia SEM ukazujące morfologię badanych GFMs. Ważnym elementem artykułu [H2] jest wykazanie braku efektu bakteriobójczego w stosunku do badanych szczepów bakterii tj. *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus sp.* oraz *Sarcina*. W wyniku badań własnych uzyskano więc wyniki zbieżne z wcześniejszymi pracami, dotyczącymi braku toksyczności GO w stosunku do bakterii tj. [9, 20].



Rys. 3 Zdjęcia morfologii grafenu płatkowego a), tlenku grafenu b) oraz zredukowanego tlenku grafenu c), uzyskane z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) [H2].

W pracy badawczej założono także, że aby wytworzone materiały były przydatne do zastosowania w filtracji wody pitnej, powinny wykazywać w stosunku do komórek bakteryjnych nie tylko właściwości biobójcze, ale również biosorpcyjne. Prowadzone badania zakładały więc wybór spośród grupy GFMs materiałów charakteryzujących się właściwościami biosorpcyjnymi. Sorbenty są obecnie szeroko stosowane do oczyszczania wody z różnych niepożądanych substancji nieorganicznych i organicznych. Zaletą nanosorbentów w tym zakresie jest znacznie większa powierzchnia właściwa, w porównaniu do ich makroskopowych odpowiedników. W grupie nanomateriałów badano dotychczas sorpcyjne właściwości nanorurek węglowych niemodyfikowanych [24, 25] oraz modyfikowanych nanocząstkami nieorganicznymi [26], modyfikowanych włókien węglowych [27] czy nanoporowatej ceramiki [28]. Należy zauważyć, że powyższe prace nie były związane z zastosowaniem grafenu, jako materiału biosorpcyjnego, zwłaszcza w aspekcie filtracji wody pitnej. Istotny wkład do stanu wiedzy w tym zakresie wnosi artykuł

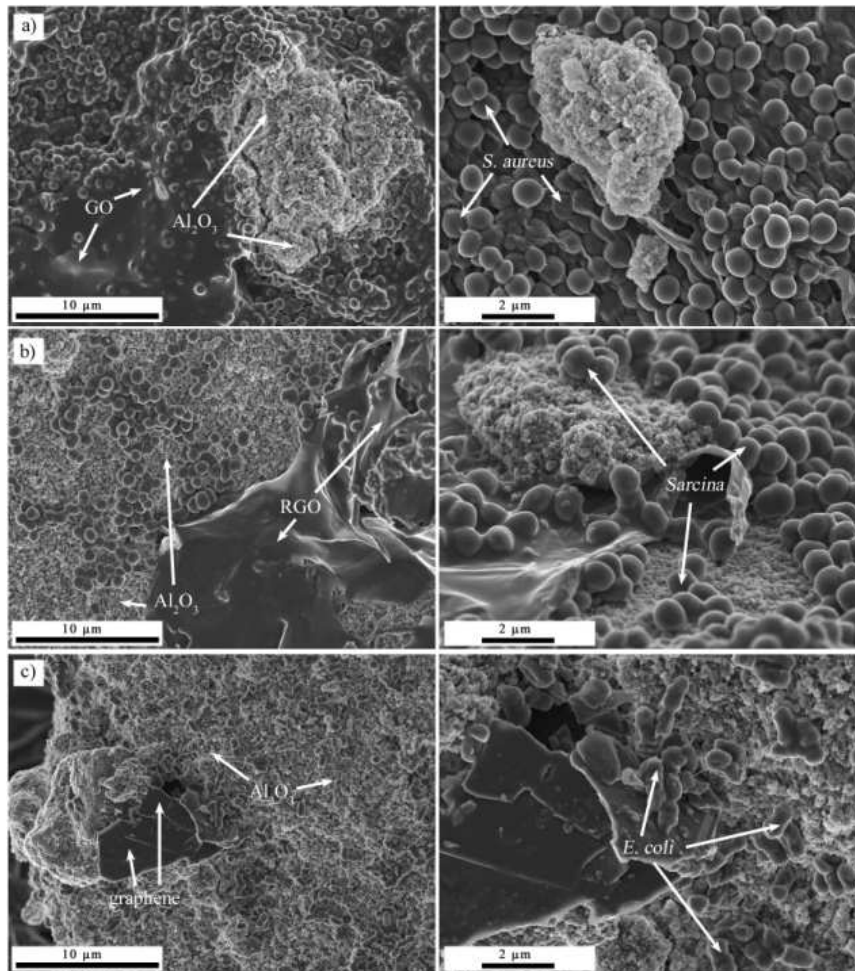
[H2], prezentujący porównanie właściwości biosorpcyjnych grafenu płatkowego, GO oraz RGO. Niewątpliwym osiągnięciem pracy [H2] jest potwierdzenie przydatności potencjału zeta (ζ) do eksperymentalnej analizy właściwości biosorpcyjnych, w odniesieniu do rodziny materiałów grafenowych. Uznaje się, że ładunek elektrostatyczny na powierzchni materiałów (wyznaczany eksperymentalnie, jako ζ) jest jednym z kluczowych czynników odpowiadających za przyciąganie bakterii w kierunku powierzchni [29-32]. Dużo pracy włożono dotychczas w badania zjawiska powstawania elektrycznej warstwy podwójnej, związanej bezpośrednio z potencjałem zeta, oraz adsorpcją komórek bakteryjnych na powierzchni ciał stałych [33-39]. Należy zauważyć, że przeprowadzone badania dotyczyły w znakomitej części interakcji pomiędzy powierzchnią materiału nieorganicznego a bakterią i wskazywały na konieczność indywidualnego podejścia do badanego materiału, z uwagi na różnice w składzie chemicznym powierzchni. Nie ulega jednak wątpliwości, że zjawisko biosorpcji jest jednak wciąż trudne do opisanie i przede wszystkim eksperymentalnego zbadania, ponieważ struktura powierzchni komórek jest znacznie bardziej różnorodna i złożona niż powierzchnia materiału nieorganicznego [40]. Wiadomo na przykład, że ładunek elektrostatyczny powstały na powierzchni komórki może być wynikiem dysocjacji nieorganicznych grup funkcyjnych takich jak grupy karboksylowe, czy aminowe, wyekspozowanych do środowiska wodnego, w którym funkcjonuje komórka [41-43]. W momencie rozpoczęcia własnych prac badawczych, kwestia dotycząca badań potencjału zeta materiałów grafenowych nie była jednak szczegółowo opisana w literaturze. Jedynie w pracy [44] stwierdzono, że powierzchnia tlenku grafenu posiada wysoce ujemny potencjał zeta i hydrofilowość, co pozwala na przygotowanie stabilnych dyspersji wodnych. Tworzenie stabilnych dyspersji wodnych GFMs wytłumaczono także obecnością zjawiska odpychania elektrostatycznego, które umożliwia również tworzenie dyspersji wodnych hydrofobowego, zredukowanego tlenku grafenu. Przeprowadzone badania nie dotyczyły jednak procesów biosorpcji. W późniejszym czasie, w pracy [22] stwierdzono jedynie zmiany potencjału zeta materiałów grafenowych w wyniku interakcji z bakteriami. Mając na uwadze stan wiedzy dotyczący biosorpcji, postanowiono przeprowadzić wnikliwą ocenę skuteczności biosorpcyjnej GFMs w stosunku do szczepów *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus sp.* oraz *Sarcina*, z wykorzystaniem badań potencjału zeta. Kluczowe wyniki w tym zakresie uzyskano w ramach pracy [H2]. Wykazano, że efektywność biosorpcyjna każdego GFMs była różna, w zależności od badanego szczepu bakterii (Rys. 4). Potencjał zeta szczepów *E. coli* (Rys. 4a) oraz *S. aureus* (Rys. 4b) po adsorpcji na powierzchni GFMs się nie zmieniał. Należy zauważyć, że powszechnie uznaje się materiały węglowe za dobre źródło pożywienia dla bakterii (źródło węgla) [45]. Zgodnie z pracami [46] i [47] bakterie powinny więc zachować w wyniku adsorpcji swoją naturalną wartość potencjału zeta, świadczącą o ich żywotności. Wyniki potwierdzające to założenie uzyskano dla szczepów *E. coli* oraz *S. aureus*. Inne wyniki uzyskano natomiast dla szczepu *Bacillus sp.*, którego potencjał zeta uległ obniżeniu w wyniku adsorpcji z wartości -26 mV do -5 mV, w porównaniu do czystej zawiesiny komórek (Rys. 4c). Taki wynik świadczy o braku adsorpcji i transformacji komórek *Bacillus sp.* w stan braku odżywienia (uśpienia), zgodnie z założeniami poczynionymi w innej pracy [46, 47].



Rys. 4 Wartości potencjału zeta uzyskane dla zawiesiny GFMs tj: płatki grafenowe (oznaczone jako 'G'), GO oraz RGO w obecności bakterii *E. coli* a), *S. aureus* b), *Bacillus sp.* c) oraz *Sarcina* d) [H2].

Przeprowadzone w pracy [H12] badania tlenku grafenu metodą FT-IR i Ramana jednoznacznie potwierdziły również, które z powierzchniowych grup funkcyjnych (tj. C=O, O=C-OH czy C-OH) biorą udział w reakcjach amfoterycznych, skutkujących powstaniem ładunku powierzchniowego i potencjału zeta. Badania GO z wykorzystaniem spektroskopii FT-IR i Ramana wykazały silną asocjację grup –COOH oraz –OH prowadzącą do powstania asocjatyw wyższego stopnia (np. pary jonowe, triplety), neutralnych bądź posiadających ładunek. Otrzymane wyniki wykluczyły udział grup C=O w reakcjach amfoterycznych. Ich udział nie był widoczny w postaci przesunięć badanych sygnałów na widmach FT-IR i Ramana, tak jak to miało miejsce w przypadku grup –COOH oraz –OH.

Istotnym elementem, zawartym w artykule [H2], jest również porównanie właściwości biosorpcyjnych GFMs w obecności nanotlenku glinu (nano- Al_2O_3), zastosowanego w tym przypadku jako konkurencyjny czynnik sorpcyjny. Przeprowadzone badania wykazały, że nano- Al_2O_3 wykazywał bardzo dobre właściwości biosorpcyjne, często lepsze w odniesieniu do badanych GFMs. Na podstawie analizy mikroskopowej zaobserwowano, że większość komórek bakteryjnych (np. szczepu *S. aureus*) preferowała kolonizację powierzchni GO w obecności nano- Al_2O_3 (Rys. 5a). Opisano także przypadek, gdy bakterie szczepu *Sarcina* preferowały bardziej kolonizację powierzchni nano- Al_2O_3 niż RGO (Rys. 5b). Również szczep *E. coli* kolonizował głównie powierzchnię nano- Al_2O_3 , w przeciwieństwie do obecnych w zawiesinie płatków grafenowych (Rys. 5c).



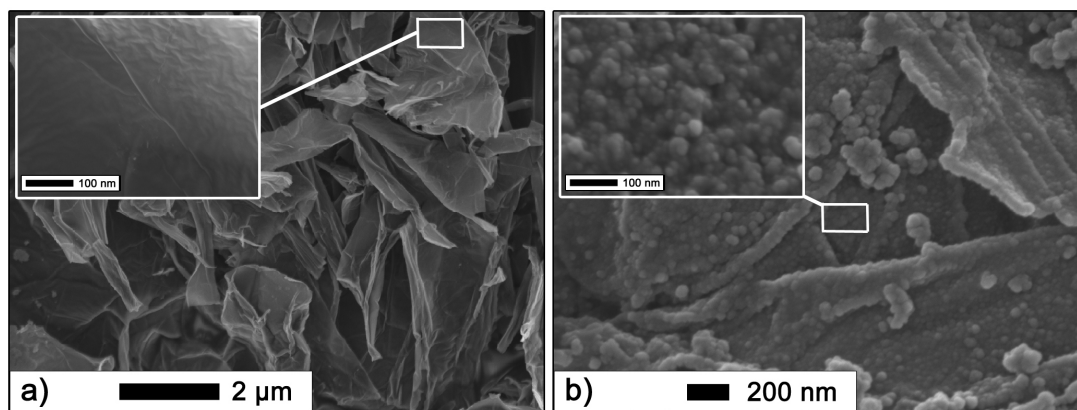
Rys. 5 Zdjęcia SEM morfologii próbek stanowiących mieszaninę nano- Al_2O_3 oraz: GO po adsorpcji komórek *S. aureus* a), RGO po adsorpcji komórek *Sarcina* b), oraz grafenu płatkowego po adsorpcji komórek *E. coli* c) [H2].

Moim przeważającym i oryginalnym wkładem w przedstawionym zakresie badawczym jest wykonanie analizy właściwości biosorpcyjnych wybranych przedstawicieli GFMs z wykorzystaniem potencjału zeta a także analizę preferencyjnych miejsc dla adsorpcji komórek bakteryjnych na powierzchni GFMs, z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej. Mój istotny wkład stanowi także przeprowadzenie eksperymentu polegającego na zbadaniu właściwości biosorpcyjnych GFMs w obecności nano- Al_2O_3 , stanowiącego konkurencyjny czynnik sorpcyjny. W ramach przeprowadzonych badań potwierdziłam przydatność potencjału zeta do eksperymentalnej analizy właściwości biosorpcyjnych, w odniesieniu do rodziny materiałów grafenowych. Otrzymane przeze mnie wyniki umożliwiły ukierunkowanie dalszych prac na badania modyfikacji GFMs z wykorzystaniem nanocząstek Al_2O_3 .

Badania układu nanokompozytowego RGO/Al₂O₃

Realizacja niniejszej pracy zakładała wytworzenie materiałów o charakterze nanokompozytowym, poprzez modyfikację powierzchni grafenu nanocząstkami. Najciekawszym materiałem z grupy GFMs okazał się być tlenek grafenu (GO), z uwagi na lepsze właściwości biosorpcyjne w porównaniu do grafenu, czy RGO. Dlatego też, zdecydowano się przede wszystkim na wybór GO, jako obiecującego podłoża dla modyfikacji nanocząstkami Al₂O₃. Literatura przedmiotu wskazywała na możliwość wytwarzania nanokompozytów z udziałem grafenu, z wykorzystaniem różnych metod dekorowania jego powierzchni nanocząstkami, przy czym metody kowalencyjne były rozwijane głównie dla modyfikacji grafenu nanocząstkami ceramiki [49-51]. Przeanalizowano zalety i wady dotychczas stosowanych metod kowalencyjnej modyfikacji GO. Celem było otrzymanie dobrego połączenia pomiędzy podłożem a nanocząstkami. Zauważono, że do modyfikacji tlenku grafenu wykorzystywano głównie metody mokre (z udziałem wody) oraz metodę zol-żel. W pracy [52] wytworzono cienkie warstwy RGO/SiO₂ do zastosowań jako transparentne ścieżki przewodzące. Inna praca przedstawiała lite warstwy RGO/Al₂O₃ dla potrzeb katalicznego odsiarczania [53]. Metoda syntezy polegała na mokrej hydrolizie bemitu w środowisku kwasowym a następnie obróbkę termiczną. Nie udało się jednak wytworzyć nanokompozytów z układu grafen/Al₂O₃ w postaci niezaglomerowanych płatków o strukturze rdzeń-powłoka, charakteryzujących się dobrze zdefiniowaną morfologią i strukturą. Na podstawie analizy literatury stwierdzono, że tlenek grafenu oferował w aspekcie modyfikacji powierzchni GFMs największe szanse, z uwagi na obecność powierzchniowych grup funkcyjnych, zawierających tlen. Na podstawie wyników uzyskanych z pracy [H2], postanowiono wykorzystać nanocząstki Al₂O₃ jako modyfikator właściwości bioaktywnych GFMs. Celem było otrzymanie materiału łączącego korzystne właściwości bioaktywne GO i nano-Al₂O₃.

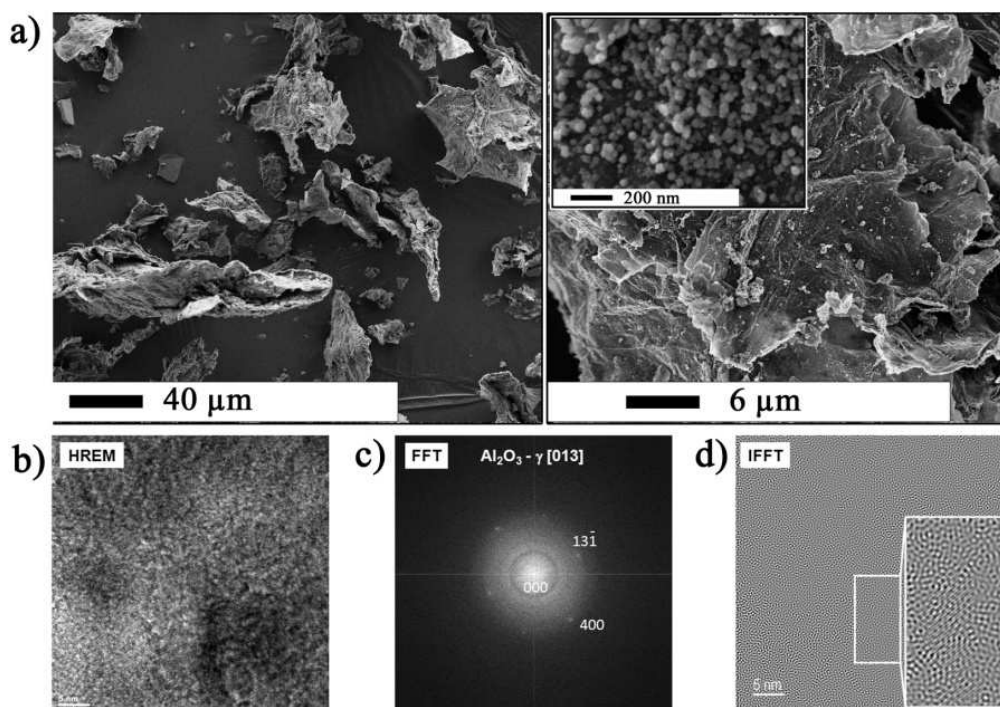
Najistotniejszym osiągnięciem w pracy [H13] była prezentacja nowej metody wytwarzania układu w postaci grafenu kowalencyjnie zmodyfikowanego nanocząstkami tlenku glinu (Rys. 6). W ramach patentu [H14] zastrzeżono nanokompozytowe płatki z układu RGO/Al₂O₃ oraz sposób ich wytwarzania. Sposób otrzymywania płatków grafenu modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami Al₂O₃ polega na tym, że do zdyspergowanych w rozpuszczalniku organicznym płatków tlenku grafenu wprowadza się związek glinu, o wzorze ogólnym AlR₃, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający założoną ilość atomów węgla, a następnie miesza się w obecności suchego lub wilgotnego powietrza, usuwa się rozpuszczalnik, a pozostałość po wysuszeniu poddaje się rozkładowi termicznemu w obecności powietrza. Jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodory alifatyczne. Dla celów publikacyjnych, nanokompozyt RGO/Al₂O₃ wytworzono tzw. „suchą” metodą zol-żel, która obejmowała zastosowanie reaktywnego metaloorganicznego związku glinu (trietyloglinu), jako substratu reakcji, oraz zakładała przebieg reakcji w środowisku nie zawierającym wody ani tlenu [H13]. Badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) potwierdziły, że nanocząstki Al₂O₃ pokryły jednolicie powierzchnię RGO (Rys. 6b), co było z godne z założeniem przyjętym w pracy badawczej autorki.



Rys. 6 Zdjęcia SEM ukazujące morfologię płatków tlenku grafenu a) oraz nanokompozytu RGO(5 %wag.)/Al₂O₃ wytworzonych „suchą” metodą zol-żel b) [H13].

Do istotnych wyników pracy [H13] należy także zaliczyć zaproponowanie innowacyjnego procesu redukcji *in situ* GO do RGO. Metoda „sucha” zol-żel zakładała zastosowanie reaktywnego związku metaloorganicznego (trietyloglinu) jako substratu reakcji. Założono więc, że proces wytwarzania nanokompozytu RGO/Al₂O₃ realizowany był w dwóch etapach (Rys. 7). W pierwszym etapie, następował dodatek trietyloglinu do zawiesiny GO w heksanie. Rozpocząła się reakcja trietyloglinu z tlenowymi grupami funkcyjnymi, obecnymi na powierzchni GO (tj. C=O, O=C-OH, C₂O oraz and C-OH). W efekcie reakcji następował transfer tlenu z powierzchni GO do struktury powstałego prekursora Al₂O₃ (alumoksanu). Proces ten nazwano redukcją *in situ* GO do RGO. W kolejnym etapie, po procesie odparowania heksanu i rozkładu termicznego, grupy organiczne prekursora ulegały usunięciu z powierzchni RGO.

Opracowana „sucha” metoda zol-żel wytwarzania nanokompozytu RGO/Al₂O₃ okazała się jednak uciążliwa z uwagi na dużą reaktywność prekursora Al₂O₃ i konieczność prowadzenia procesu w atmosferze obojętnej. Potencjalne niebezpieczeństwo wybuchu czy samozapłonu substratów reakcji zostało uznane w toku prac badawczych za bardzo kłopotliwe z punktu widzenia nowej technologii. Konieczność stosowania skomplikowanej aparatury do prac w atmosferze ochronnej argonu również była wadą tej metody. Konieczne stało się więc opracowanie łagodniejszej, bezpieczniejszej i prostszej metody wytwarzania nanokompozytów RGO/Al₂O₃. Temu zagadnieniu poświęcona jest praca [H8]. Istotnym wkładem tej pracy w rozwój nanokompozytów RGO/Al₂O₃ jest przeprowadzenie procesu modyfikacji RGO nanocząstkami Al₂O₃, z wykorzystaniem mniej reaktywnych tj. bezpieczniejszych odczynników. Nowo opracowaną metodę nazwano „uproszczoną metodą zol-żel” procesu kowalencyjnej modyfikacji powierzchni GO nanocząstkami Al₂O₃. Opisy zawarte w patencie [H14] objęły także nową metodę wytwarzania nanokompozytów RGO/Al₂O₃, przedstawionych w pracy [H8]. Sposób otrzymywania płatków grafenu modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami Al₂O₃ polega na tym, że do zdyspergowanych w rozpuszczalniku organicznym płatków tlenku grafenu wprowadza się związek glinu, o wzorze ogólnym Al(OR)₃, w którym R oznacza podstawnik alkilowy, zawierający odpowiednią ilość atomów węgla, następnie miesza się w obecności suchego lub wilgotnego powietrza, usuwa się rozpuszczalnik, a pozostałość po wysuszeniu poddaje się rozkładowi termicznemu w obecności powietrza. Jako rozpuszczalnik w wypadku stosowania alkoksylowej pochodnej glinu stosuje się alkohole. Nowa metoda syntezy nanokompozytów RGO/Al₂O₃ pozwoliła na uzyskanie równie zadowalających wyników, w porównaniu do pracy [H13]. Pomimo zastosowania mniej reaktywnych substratów reakcji, uzyskano dobre pokrycie powierzchni RGO amorficznymi nanocząstkami Al₂O₃ (Rys. 8).

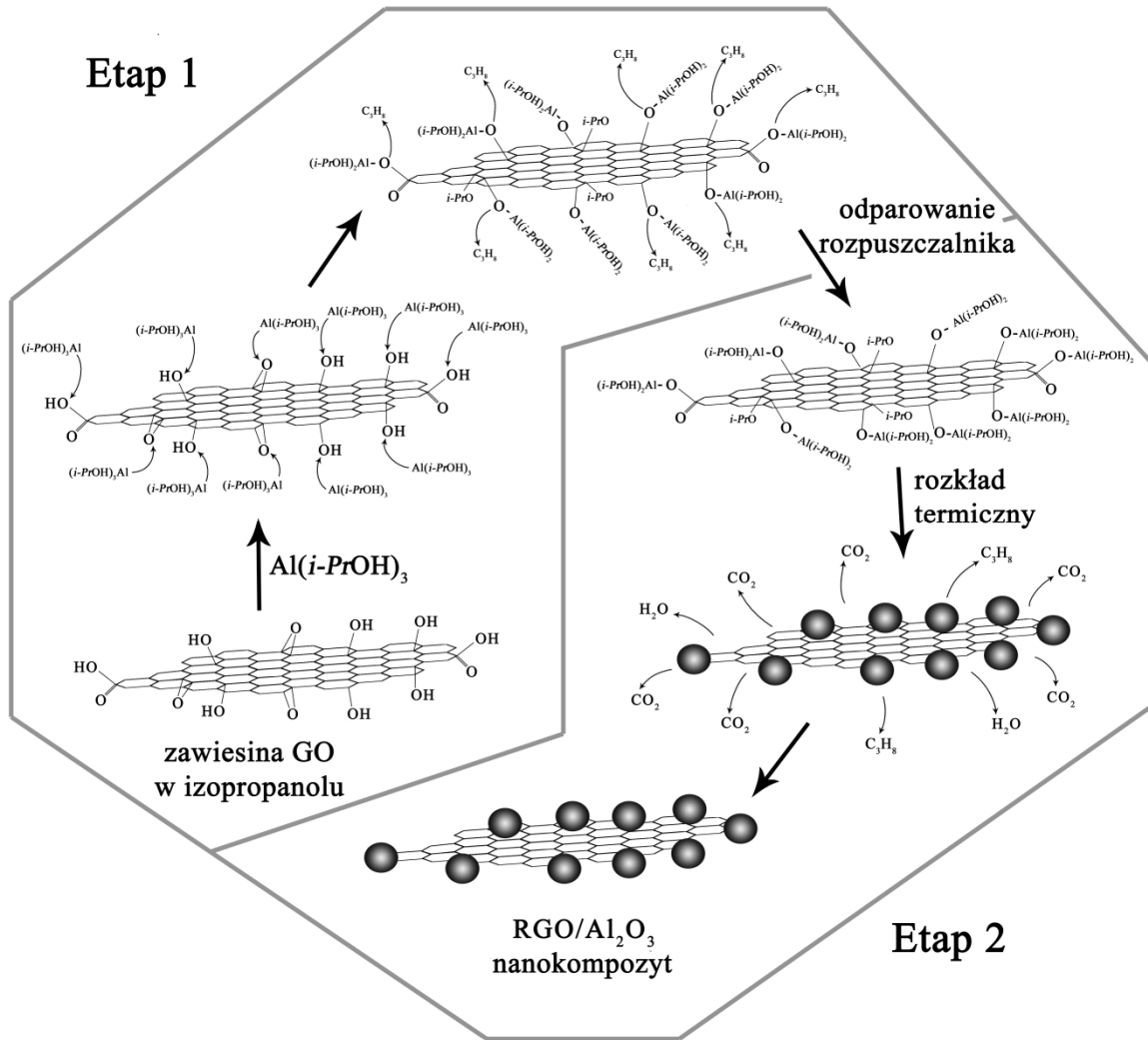


Rys. 8 Analiza morfologii a i b) i struktury c i d) nanokompozytu RGO(60%)/Al₂O₃, wytworzonego uproszczoną metodą zol-żel, z wykorzystaniem analizy SEM i TEM [H8].

Ważnym elementem artykułu [H8] jest przeprowadzenie analizy produktu pośredniego (prekursora), przed procesem rozkładu termicznego, metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) oraz analizy struktury wykonanej z wykorzystaniem spektroskopii Ramana. Badania metodą FT-IR potwierdziły obecność kowalencyjnego połączenia pomiędzy atomami Al a atomami O, występującymi na powierzchni GO. Zidentyfikowano grupy C=O (1730 cm^{-1}), C-O-C (1280 cm^{-1}) oraz C-O (1225 cm^{-1}) jako tworzące kowalencyjne połączenia Al-O. Intensywność sygnałów FT-IR, odpowiadająca tym grupom, znacząco się zmniejszyła przy jednoczesnym pojawieniu się sygnałów odpowiadających połączeniu typu Al-O. Analiza Ramana wykazała brak zmian w heksagonalnej strukturze grafenu. Nie zaobserwowano zmian we wzajemnej intensywności sygnałów D i G, charakterystycznych dla GO. Wykorzystując analizę termogravimetryczną (TGA) połączoną z analizą FT-IR, szczegółowo prześledzono przebieg procesu termicznego rozkładu prekursora do produktu finalnego tj. nanokompozytu RGO/Al₂O₃. Na tej podstawie wybrano optymalną temperaturę procesu rozkładu termicznego tj. 300°C, która pozwoliła na pełny przebieg procesu rozkładu termicznego (wytworzenie nanokompozytu RGO/Al₂O₃) przy jednoczesnym zachowaniu struktury grafenu (braku degradacji struktury heksagonalnej).

Do wartościowych wyników pracy [H8] należy także zaliczyć szczegółowe zbadanie przebiegu procesu kowalencyjnej modyfikacji powierzchni GO nanocząstkami Al₂O₃. Do kluczowych wyników w tym artykule zaliczyć należy ilościową analizę zmian w udziałach poszczególnych tlenowych grup funkcyjnych, wykonaną metodą spektroskopii fotoelektronów (ESCA-XPS). Na podstawie wyników z analizy ESCA-XPS udowodniono zajście innowacyjnego procesu redukcji *in situ* GO do RGO, realizowanego poprzez transfer tlenu z powierzchni GO z tlenowych grup funkcyjnych takich do struktury prekursora Al₂O₃ (alumoksanu). Badania ESCA-XPS jednoznacznie potwierdziły, że tlenowe grupy funkcyjne występujące na powierzchni GO, uległy reakcji z prekursorem Al₂O₃, który w tym przypadku stanowił triizopropoksyglin. Zawartość grup C-OH oraz C-O w nanokompozycie RGO/Al₂O₃ była niższa w porównaniu do płatków GO tj. odpowiednio 36 oraz 48 %at. W przypadku grup O=C-OH nie zaobserwowano ich zmniejszenia przy czym, ich ilość w badanych materiałach nie była duża (nie przekraczała 3 %at.). Prowadzony kolejno proces rozkładu termicznego prekursora prowadził do wytworzenia nanocząstek Al₂O₃ na powierzchni RGO. Powstałe połączenie pomiędzy RGO a Al₂O₃ miało więc niewątpliwie charakter kowalencyjny.

Na podstawie otrzymanych wyników, w pracy [H8] zaproponowano mechanizm kowalencyjnej modyfikacji powierzchni GO nanocząstkami Al₂O₃, prowadzący do wytworzenia układu nanokompozytowego RGO/Al₂O₃ z wykorzystaniem „uproszczonej metody zol-żel”. Schematyczne przedstawienie przebiegu tego procesu przedstawiono na rysunku 9.

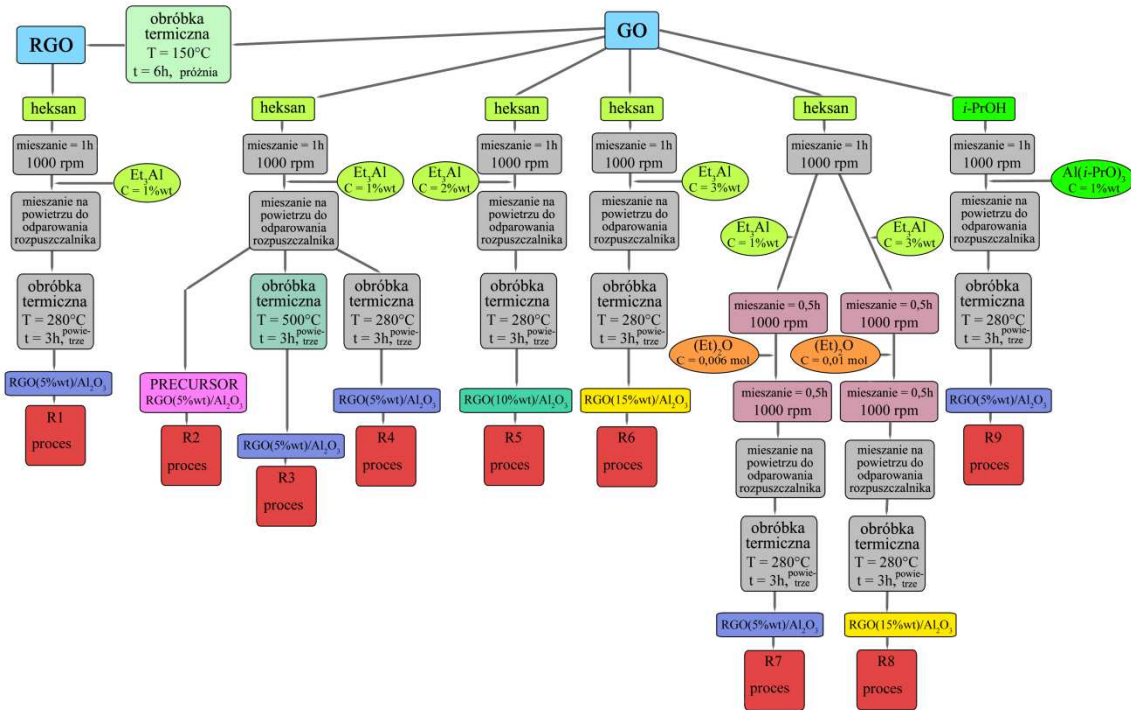


Rys. 9 Schematyczne przedstawienie mechanizmu przebiegu procesu kowalencyjnej modyfikacji powierzchni GO nanocząstkami Al_2O_3 i wytworzenia układu nanokompozytowego $\text{RGO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (40 %wag.) z wykorzystaniem „uproszczonej metody zol-żel” [H8].

W pracach [H13] i [H8] przedstawiono dwie metody wytwarzania nanokompozytów $\text{RGO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tj. odpowiednio: „suchą” metodę zol-żel oraz metodę „uproszczoną”. W kolejnym etapie stało się konieczne porównanie obu rodzajów syntez, przeprowadzenia optymalizacji procesu i wybór parametrów najkorzystniejszych dla syntezy nanokompozytów $\text{RGO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. W ramach pracy [H5] przeprowadzono proces optymalizacji metody wytwarzania nanokompozytów $\text{RGO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, z uwzględnieniem również informacji otrzymanych w artykułach [H13] i [H8]. Najistotniejszym elementem artykułu [H5] jest porównanie różnych wariantów syntezy nanokompozytów $\text{RGO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Rys. 10) Zbadano także wpływ sześciu kluczowych parametrów syntezy na morfologię i właściwości otrzymanych nanokompozytów $\text{RGO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. W ramach pracy [H5] zbadano parametry takie jak:

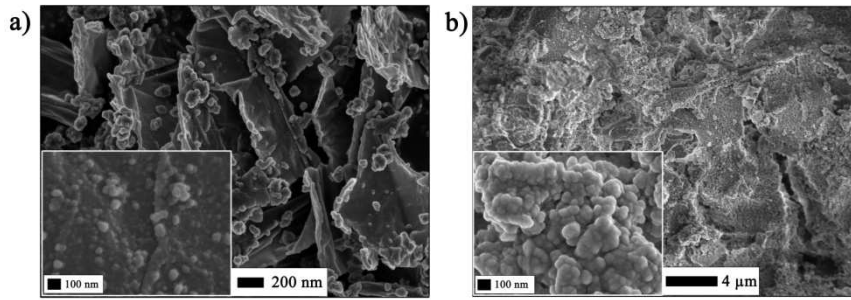
1. Rodzaj organicznego prekursora nanocząstek tlenku glinu (tj. trietyloglin Et_3Al lub triizopropoksy glin $\text{Al}(i\text{-PrO})_3$);
2. Rodzaj zastosowanego środowiska reakcji (heksan lub izopropanol);

- Rodzaj materiału grafenowego zastosowanego jako podłoże dla osadzania nanocząstek Al_2O_3 (GO lub RGO);
- Temperatura rozkładu termicznego (280 lub 500 °C);
- Udział wagowy RGO ($0, 5, 10, 15$ %wag.) w produkcie finalnym;
- Stężenie modyfikatora tj. eteru dietylowego (1 lub 3 %wag.).



Rys. 10 Schemat prezentujący różne warianty syntezy nanokompozytów RGO/Al₂O₃, zbadane w pracy [H5].

Niewątpliwym osiągnięciem w pracy [H5] było przeprowadzenie optymalizacji metody syntezy RGO/Al₂O₃ w aspekcie uzyskania możliwie niskiej aglomeracji płatków kompozytowych oraz możliwie jednorodnego pokrycia powierzchni RGO. W artykule wykazano, że parametry syntezy mają decydujący wpływ na morfologię i właściwości fizykochemiczne nanokompozytów RGO/Al₂O₃. Najmniejszą aglomeracją charakteryzowały się płatki RGO/Al₂O₃ wytworzone z wykorzystaniem wariantu syntezy nr. R4 („sucha” metoda zol-żel) tj. uwzględniającego zastosowanie GO jako surowca, Ti₃Al jako organicznego prekursora, heksanu jako środowiska reakcji oraz 280 °C jako temperatury rozkładu termicznego. Metoda uproszczona (wariant nr. R9) różniła się jedynie zastosowaniem prekursora w postaci triizopropoksyglinu oraz izopropanolu, jako środowiska reakcji. Analiza porównawcza morfologii płatków RGO(5 %wag.)/Al₂O₃ wytworzonych obiema metodami wskazała, że jeśli jako podłoże dla osadzania nanocząstek Al₂O₃ zostanie zastosowany GO w ilości 5 %wag., morfologia wytworzonych płatków różni się znacząco (Rys. 11). Przyczyną takiej sytuacji było celowe zastosowanie dużego nadmiaru Al₂O₃ w stosunku do GO. Badania wykazały więc, że w przypadku zastosowania uproszczonej metody zol-żel możliwe jest korzystne zminimalizowanie zużycia odczynników (prekursora Al₂O₃). Potwierdzają to również badania zaprezentowane w ramach pracy [H8], gdzie udział wagowy RGO w nanokompozycie wynosił 60 %wag.



Rys. 11 Zdjęcia SEM ukazujące morfologię nanokompozytów RGO(5 %wag.)/Al₂O₃ wytworzonych „suchą” metodą zol-żel a) oraz „uproszczoną” metodą zol-żel b) [H5].

Istotnym wnioskiem z badań zaprezentowanych w pracy [H5] jest również fakt, że konieczność zastosowania obróbki termicznej prowadzi do aglomeracji nanocząstek Al₂O₃ na krawędziach i zagięciach płatków RGO (Rys. 11a). Należy zaznaczyć, że tego zjawiska nie da się całkowicie wyeliminować, jednak można je kontrolować poprzez odpowiedni dobór zarówno parametrów syntezy, jak i wygrzewania produktu pośredniego.

W pracy [H5] wykonano także próby modyfikacji wcześniej zredukowanego tlenku grafenu (RGO) nanocząstkami Al₂O₃. RGO został wytworzony metodą wspomaganą próżniowo redukcji termicznej GO. Badania SEM otrzymanego nanokompozytu RGO/Al₂O₃ wykazały również dobre pokrycie powierzchni płatków RGO. Przedstawione wyniki potwierdziły że pomimo istnienia problemu zwilżalności [58] zredukowany tlenek grafenu może być również użyteczny dla modyfikacji powierzchni materiałem ceramicznym, z uwagi na obecność na powierzchni resztkowej ilości grup funkcyjnych, pochodzących od wyjściowego tlenku grafenu. Istotnym efektem pracy [H5] jest także dogłębna analiza możliwego przebiegu reakcji, zachodzących w trakcie przebiegu „suchego” procesu zol-żel oraz procesu „uproszczonego”. Na tej podstawie określono najbardziej prawdopodobny przebieg reakcji. Zauważono jednak, że konieczność wprowadzenia dodatkowego etapu technologicznego (redukcji GO do RGO) zbytnio komplikowała metodę wytwarzania nanokompozytów RGO/Al₂O₃. Nie rozwijano więc dalej ścieżki badawczej związanej z wykorzystaniem RGO w procesie.

Jako przeważający i oryginalny wkład w przedstawionym zakresie badawczym zaliczyć należy przeprowadzenie analizy XPS przebiegu procesu modyfikacji GO nanocząstkami Al₂O₃, z wykorzystaniem „uproszczonej” metody zol-żel. Na podstawie otrzymanych wyników badań zaproponowałam i potwierdziłam występowanie kowalencyjnej modyfikacji powierzchni GO przez nanocząstki Al₂O₃, obejmującej jednocześnie redukcję in situ GO do RGO. Przeprowadzone przeze mnie badania potwierdziły przydatność „uproszczonej” metody zol-żel do wytwarzania nanokompozytów RGO/Al₂O₃. Na tej podstawie możliwe było przygotowanie zgłoszenia patentowego. Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na opracowaniu stanu wiedzy, przeprowadzeniu analizy dotyczącej braku barier w prawach własności intelektualnej, przygotowaniu opisów dotyczących unikalnych cech opracowanej metody wytwarzania nanokompozytów RGO/Al₂O₃ i osiągniętych wyników. Na tej podstawie możliwe było przygotowanie listy zastrzeżeń patentowych i uzyskanie patentu dla nowo opracowanej metod. Przeprowadziłam

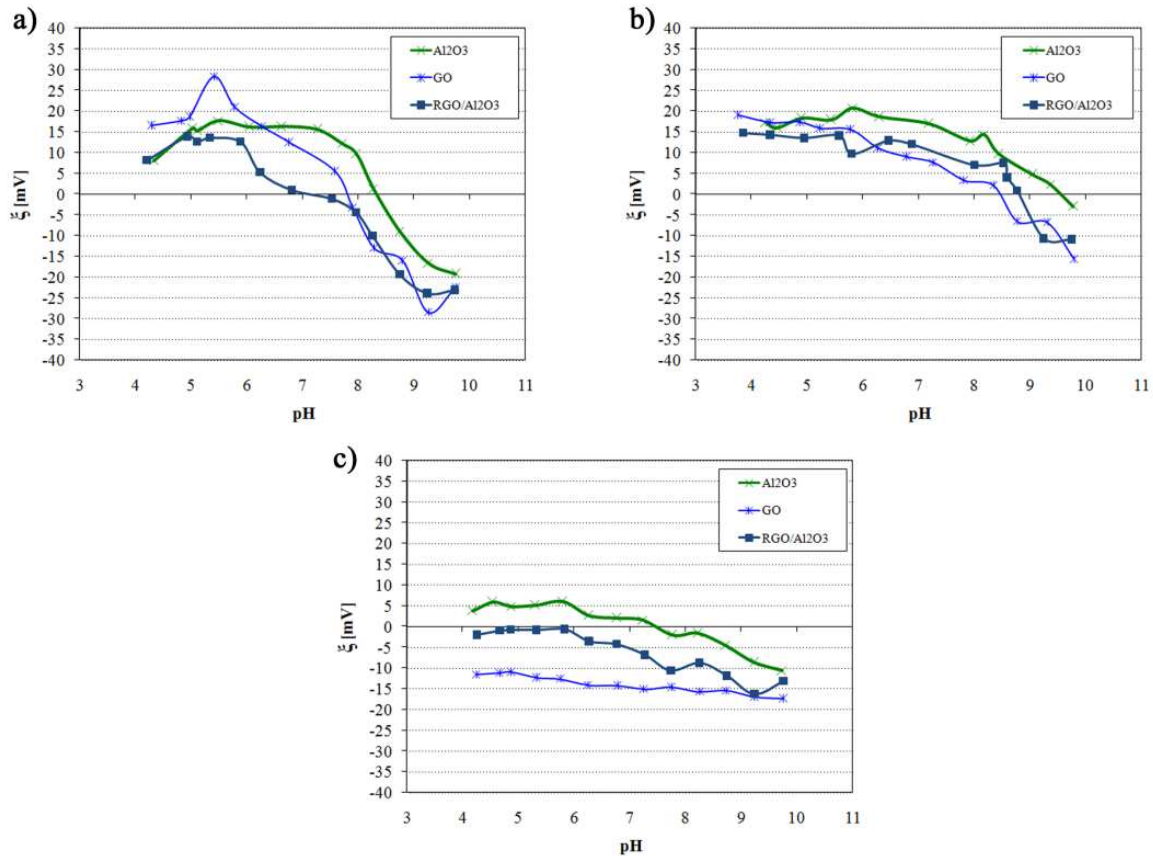
także analizę wpływu poszczególnych parametrów syntezy nanokompozytów RGO/Al₂O₃ na ich morfologię oraz właściwości fizyko-chemiczne. Na tej podstawie zaproponowałam optymalne parametry procesu wytwarzania nanokompozytów RGO/Al₂O₃.

Jednocześnie z pracami aplikacyjnymi dotyczącymi możliwości wykorzystania nanokompozytów grafenowych w procesach biosorpcji, w pracy [H12] podjęto tematykę dotyczącą zagrożeń wynikających z możliwości pojawiania się opracowanych nanokompozytów w oczyszczonej wodzie oraz nad skutkami dalszego przedostania się do środowiska naturalnego. Na tym etapie niezbędne było określenie potencjalnych zagrożeń, związanych z produkcją i nanokompozytów na skalę przemysłową i wykorzystaniem ich w produktach konsumpcyjnych (w szczególności w filtrach wody). Istotnym osiągnięciem pracy [H12] jest analiza prawdopodobnych ścieżek dystrybucji i transportu nanokompozytów z udziałem grafenu w środowisku naturalnym i związanych z tym zagrożeń dla poszczególnych ekosystemów. Przeprowadzona na przykładzie nanokompozytu RGO/Al₂O₃ analiza obejmowała elementy oceny cyklu życia (ang. life cycle assessment – LCA) w odniesieniu do zagrożeń związanych z zastosowaniem RGO/Al₂O₃ w filtracji wody pitnej. Schemat przedstawiający analizę potencjalnych ścieżek transportu opracowanych nanokompozytów RGO/Al₂O₃ w środowisku naturalnym przedstawiono na rysunku 12. Wykonano pewne założenia dotyczące losów RGO/Al₂O₃ po wytworzeniu w zakładzie produkcyjnym (wytworzenie materiału filtracyjnego, transport do innego zakładu, przechowywanie, wyciek). Następnie określono prawdopodobne ścieżki transportu RGO/Al₂O₃ z materiału filtracyjnego podczas jego użytkowania (wypłukiwanie), w wyniku pylenia oraz składowania zużytego filtra w formie odpadu stałego. W przypadku zagrożenia związanego z wypłukiwaniem zauważono, że powstały osad ściekowy może być stosowany na glebach rolniczych, utylizowany jako odpady stałe na składowiskach lub spalony. Potencjalne narażenie zależy także od tego, czy RGO/Al₂O₃ współdziała z różnymi elementami środowiska, na przykład glebą, osadem, wodami słodkowodnymi, wodami podziemnymi, ściekami i środowiskiem morskim. Analiza wskazała, że drogi narażenia zależą nie tylko od losu i transportu RGO/Al₂O₃ w środowisku, ale również czynników wpływających na ten transport (agregacja, czynniki ograniczające i warunki środowiskowe).

skaningowa mikroskopia elektronowa, AFM – mikroskopia sił atomowych, DLS – dynamiczne rozpraszanie światła, FT-IR spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, XPS – spektroskopia fotoelektronów, XRD – dyfrakcja elektronowa, BET - Brunauer, Emmett, Teller, BJH - Barrett, Joyner, Halenda, EDS - spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, TGA – analiza termo grawimetryczna, DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa, ICP-MS – spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie [H12].

Szczególną uwagę w pracy [H12] poświęcono także kwestii wyboru medium dyspersyjnego do analizy właściwości bioaktywnych GFMs. Zaznaczono, że takie właściwości powinny być badane w środowisku możliwie zbliżonym do naturalnego, co obecnie stosuje się w przypadku innych rodzajów nanomateriałów [59]. Ważną część artykułu poświęcono także zagadnieniu związanemu z istotnością analizy potencjału zeta. Zaznaczono, że teoria dotycząca elektrycznej warstwy podwójnej z powodzeniem może być stosowana w przypadku tlenku grafenu [44] głównie dlatego, że jego powierzchnia jest hydrofilowa. Dzięki temu, płatki GO mogą tworzyć stabilne zawiesiny koloidalne w przeciwieństwie do grafenu i zredukowanego tlenku grafenu, posiadających powierzchnię hydrofobową [60, 61].

W artykule [H12] podkreślono konieczność prowadzenia badań potencjału zeta (ζ) zawiesin wytwarzanych i modyfikowanych materiałów grafenowych, co umożliwi lepsze przewidywanie procesów agregacji i depozycji, odpowiadających za dalszy transport w środowisku naturalnym lub jego brak. Idąc tym tropem, w ramach pracy [H8] przeprowadzono badania potencjału zeta opracowanych płatków nanokompozytowych z układu GO/Al₂O₃(40 %wag.). Materiał referencyjny stanowiły płatki GO oraz wolne (nie związane z powierzchnią RGO) nanocząstki Al₂O₃. Badania przeprowadzono w szerokim zakresie pH, w środowisku wody destylowanej, roztworu elektrolitu (NaCl) oraz w wodzie pitnej. Szczególną uwagę poświęcono analizie kształtu otrzymanych krzywych potencjału zeta. Otrzymane wyniki wykazały silną zależność potencjału zeta od pH oraz składu chemicznego wody. W pracy [H12] otrzymano również ciekawe wyniki potencjału zeta, którego wartości zmierzone (przy określonym pH) dla nanokompozytu RGO/Al₂O₃ różniły się w odniesieniu do wartości otrzymanych dla „wolnych” nanocząstek Al₂O₃ oraz GO. Różnice w wartościach były szczególnie widoczne w środowisku wody destylowanej i NaCl. Otrzymane wyniki były sprzeczne z założeniem dotyczącym faktu, że potencjał zeta ściśle związany jest jedynie z powierzchnią materiału, a nie jego wnętrzem [62]. Powszechnie uznaje się, że potencjał zeta mierzony jest w odniesieniu do zastosowanego środowiska wodnego. Konieczne jest więc zapewnienie kontaktu powierzchni materiału z wodą. Oznacza to, że potencjał zeta mierzony jest tylko dla zwilżonej powierzchni materiału. W takim przypadku, potencjał zeta nanokompozytu RGO/Al₂O₃ powinien być identyczny lub co najmniej zbliżony do potencjału zeta wyznaczonego dla nanocząstek Al₂O₃, w całości pokrywających powierzchnię RGO. Otrzymane dla RGO/Al₂O₃ wyniki były jednak albo pośrednie pomiędzy Al₂O₃ a GO (Rys. 14c), albo zbliżone bardziej do GO (Rys. 14 a i b). W ramach artykułu [H8] wykazano więc unikatowe właściwości elektrostatyczne nanokompozytowych płatków w których rdzeń materiału w postaci RGO pokryty jest powłoką zbudowaną z nanocząstek Al₂O₃. Wykonane badania potencjału zeta jednoznacznie potwierdziły wpływ rdzenia RGO na mierzone wartości potencjału zeta wytworzonego układu nanokompozytowego.



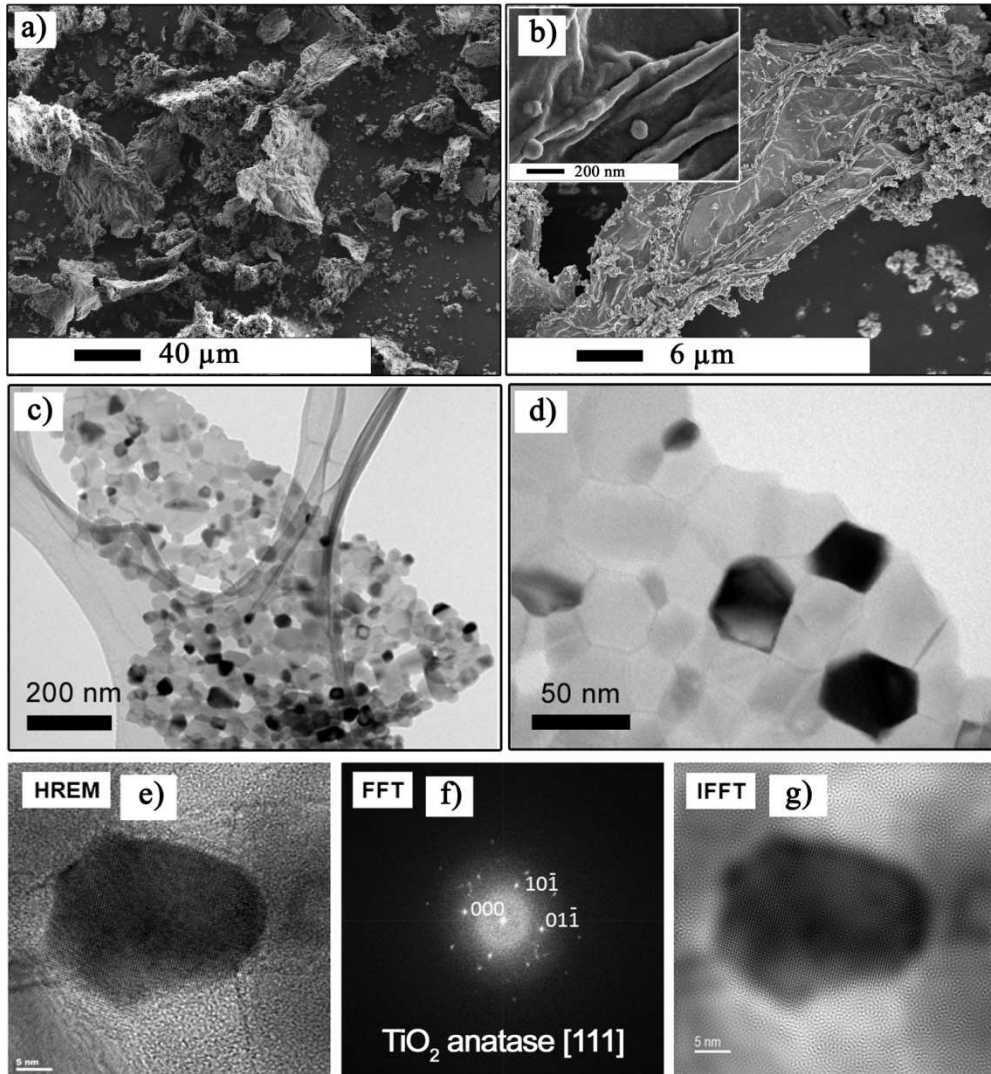
Rys. 14 Krzywe potencjał zeta w funkcji pH, wyznaczone dla nanokompozytu RGO/Al₂O₃(40 %wag.), w środowisku wody destylowanej a), roztworze elektrolitu b) oraz wodzie pitnej c), w odniesieniu do GO oraz nano-Al₂O₃ [H8].

Moim przeważającym i oryginalnym wkładem w przedstawionym wyżej zakresie badawczym jest wykonanie analizy stanu wiedzy dotyczącego rodziny materiałów grafenowych (GFMs) w aspekcie ich potencjalnych właściwości ekotoksycznych. Zidentyfikowałam, przeanalizowałam oraz podsumowałam dostępne dane na temat wpływu GFMs na środowisko glebowe i wodne. Przygotowałam także ocenę skutków przedostania się nanokompozytów RGO/Al₂O₃ do środowiska naturalnego i przeanalizowałam potencjalne ścieżki dystrybucji. Przeanalizowałam także metody badawcze, wykorzystywane w charakteryzacji GFMs i usystematyzowałam je w ramach schematu, stanowiącego tzw. „klucz wyboru”, istotny w aspekcie badań właściwości bioaktywnych i potencjalnej toksyczności nanokompozytów z udziałem grafenu. Przeprowadziłam także analizę potencjału zeta dla nanokompozytu RGO/Al₂O₃ w odniesieniu do jego składowych komponentów tj. GO i nano-Al₂O₃. Z wykorzystaniem badań potencjału zeta wykazałam unikatowe właściwości elektrostatyczne nanokompozytów RGO/Al₂O₃.

Badania układu nanokompozytowego RGO/TiO₂

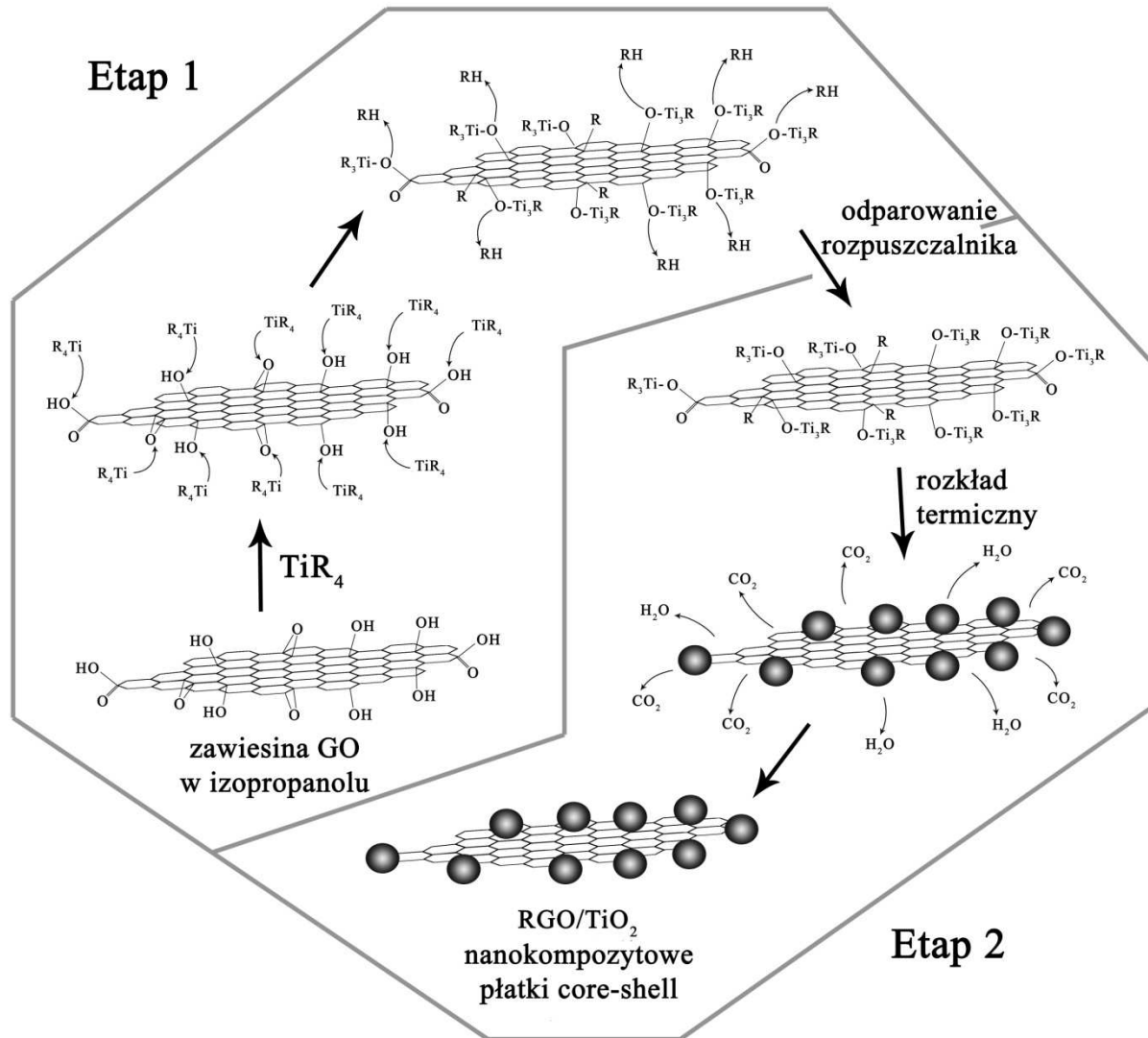
W toku prowadzonych prac nie ograniczono się jedynie do badań modyfikacji RGO nanocząstkami Al₂O₃. Szczególnie ciekawym układem nanokompozytowym wydawał się być również RGO/TiO₂. Metody syntezy nanokompozytów RGO/TiO₂ były w ostatnim czasie intensywnie rozwijane w celu otrzymania przede wszystkim układów fotokatalitycznych, wykorzystujących unikatowe elektronowe właściwości grafenu [63, 64]. Nanokompozyty grafen/TiO₂ otrzymywano np. metodą osadzania warstw atomowych (ang. atomic layer deposition –ALD) [65], osadzania z fazy ciekłej [66], oraz metody hydrotermalnej [67]. W pracy [68] wytworzono kompozyty RGO/TiO₂ z wykorzystaniem trzech różnych metod chemicznych: redukcji przy użyciu hydrazyny, fotoredukcji z wykorzystaniem promieniowania UV, metody zol-żel, oraz metody hydrotermalnej. Analiza stanu wiedzy wskazuje, że modyfikacja powierzchni grafenu nanocząstkami TiO₂ nastręcza wiele trudności. W pracach [69] oraz [70] wskazano głównie na problem niezadowalającego połączenia pomiędzy TiO₂ a powierzchnią grafenu oraz na problem aglomeracji TiO₂ na modyfikowanej powierzchni. W innych pracach wskazano na aglomerację płatków grafenowych w wyniku modyfikacji [67], brak jednolitego pokrycia powierzchni RGO przez nanocząstki TiO₂ [64], oraz brak oddziaływania pomiędzy grupami powierzchniowymi GO oraz nanocząstkami TiO₂ [68, 71]. W efekcie, dotychczas opracowane metody wytwarzania nanokompozytów RGO/TiO₂ charakteryzowały się licznymi wadami. Nie udało się więc wytworzyć nanokompozytów z układu grafen/TiO₂ w postaci niezaglomerowanych płatków o strukturze rdzeń-powłoka, charakteryzujących się dobrze zdefiniowaną morfologią i strukturą.

W pracy [H7] zaprezentowano nowo opracowaną, uproszczoną metodę zol-żel wytwarzania nanokompozytów płatków z układu RGO/TiO₂. Metoda ta została zastrzeżona w ramach patentu [H10]. Przedmiotem wynalazku był sposób wytwarzania płatków grafenu modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami TiO₂, w którym wykorzystuje się proces rozkładu termicznego prekursora dwutlenku tytanu wytworzonego z organicznego związku tytanu. Metoda polega na tym, że do płatków grafenu lub tlenku grafenu, zdyspergowanych w rozpuszczalniku organicznym, wprowadza się związek organiczny tytanu. Następnie miesza się w obecności suchego lub wilgotnego powietrza, usuwa rozpuszczalnik, a pozostałość po wysuszeniu poddaje się rozkładowi termicznemu wobec powietrza. Morfologię wytworzonego RGO/TiO₂ pokazano na rysunku 15 a i b [H7]. Widoczna jest aglomeracja nanocząstek TiO₂ osadzonych na krawędziach płatków i w zagłębieniach. Zdjęcia wykonane z wykorzystaniem mikroskopu transmisyjnego (Rys. 15 c i d) ujawniły natomiast krystaliczną strukturę TiO₂. Wyniki z trybu wysokorozdzielczego TEM i dyfrakcji elektronowej (Rys. 15 e, f, g) potwierdziły obecność nanotlenku tytanu głównie w postaci anatazu.



Rys. 15 Analiza morfologii a i b) i struktury c i d) nanokompozytu RGO/TiO₂(40%wag.), wytworzonego uproszczoną metodą zol-żel, z wykorzystaniem analizy SEM i TEM. Zdjęcia TEM wykonano także w wysokiej rozdzielczości e i g). Analizę fazową TiO₂ przeprowadzono z wykorzystaniem dyfrakcji elektronowej f) [H7].

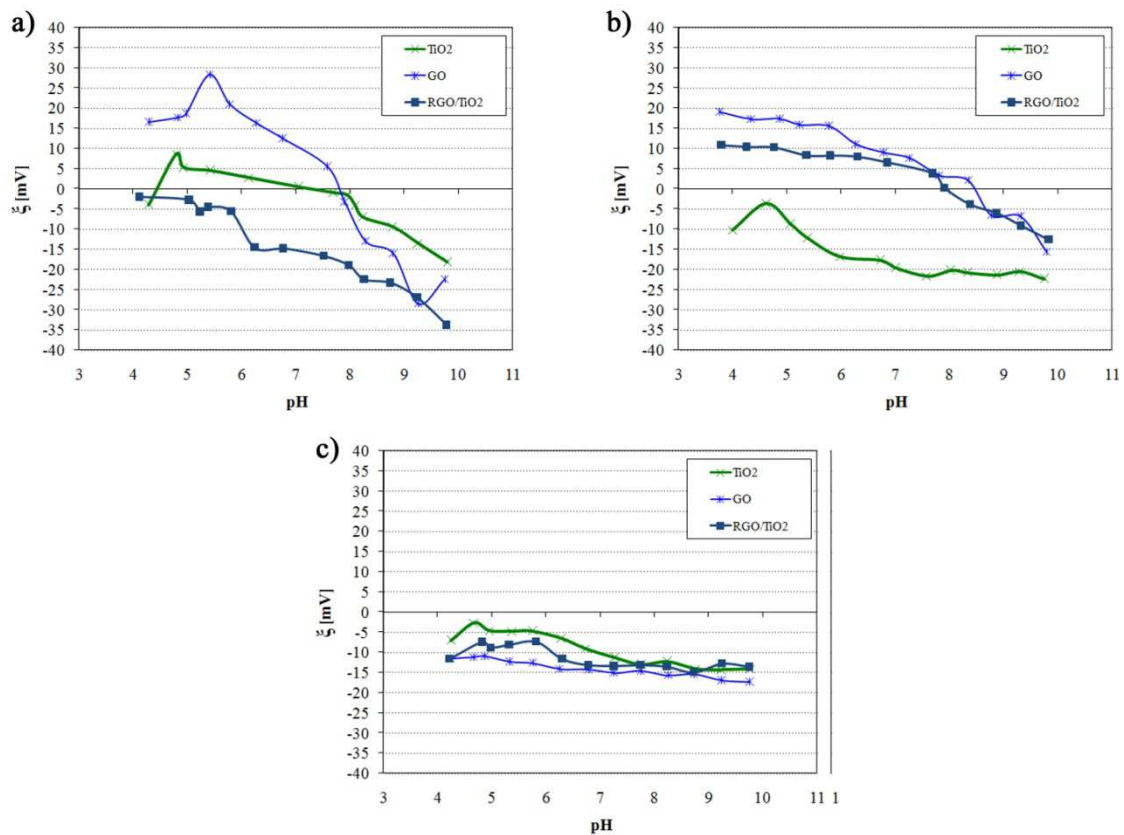
W artykule [H7] wykazano zajście procesu kowalencyjnej modyfikacji powierzchni RGO nanocząstkami TiO₂. Do istotnych wyników zaprezentowanych w tym artykule zaliczyć należy ilościową analizę zmian w udziałach poszczególnych tlenowych grup funkcyjnych, wykonaną metodą spektroskopii fotoelektronów (ESCA-XPS). Korzystając z metody ESCA-XPS kolejny raz potwierdzono zajście innowacyjnego procesu redukcji *in situ* GO do RGO, tym razem realizowanego poprzez transfer tlenu z powierzchni GO do struktury prekursora TiO₂ tj. tetraizopropoksytanu. Przebieg tego procesu przedstawiono na rysunku 16. Badania ESCA-XPS wykazały, że tlenowe grupy funkcyjne występujące na powierzchni GO, uległy reakcji z tetraizopropoksytanem. Ilość grup C-OH w kompozycie RGO/TiO₂ była 22 %at. niższa w porównaniu do GO. W kompozycie RGO/TiO₂ nie wykryto również grup C=O, które w 100% uległy reakcji z tetraizopropoksytanem. Wykazano także, że grupy O=C-OH nie zostały w całości usunięte z powierzchni GO.



Rys. 16 Schematyczne przedstawienie mechanizmu przebiegu procesu kowalencyjnej modyfikacji powierzchni GO nanocząstkami TiO₂ i wytworzenia układu nanokompozytowego RGO/TiO₂ (40 %wag.) z wykorzystaniem uproszczonej metody zol-żel [H7].

W pracy [H3] przeprowadzono również badania właściwości bioaktywnych nanokompozytów RGO/TiO₂. Wykazano, że nanokompozyt RGO/TiO₂ wykazywał właściwości stymulujące wzrost szczepów *S. aureus*, *Sarcina* oraz *E. coli*. W przypadku szczepu *Bacillus sp.* nie zaobserwowano natomiast żadnej bioaktywności. Wytworzony materiał nie wykazywał więc właściwości biobójczych. Należy natomiast zaznaczyć, że nanokompozyty RGO/TiO₂ posiadały ciekawe właściwości elektrostatyczne w układach wodnych. W artykule [H7] przeprowadzono szczegółową analizę potencjału zeta (ζ) nanokompozytu RGO/TiO₂ w odniesieniu do GO i TiO₂. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 17. Podobnie jak w przypadku wyników zaprezentowanych w pracy [H8] dla nanokompozytu RGO/Al₂O₃, również w tym przypadku badania potencjału zeta wykazały, że obecność GO w strukturze typu core-shell modyfikowała właściwości elektrostatyczne układu RGO/TiO₂. W przypadku zawiesiny przygotowanej w roztworze NaCl zaobserwowano zmianę znaku ζ z wartości dodatniej do wartości ujemnej (Rys. 17 b). Natomiast w przypadku

zawiesiny w wodzie destylowanej, zaobserwowano przesunięcie wartości ζ w stronę wartości bardziej ujemnych niż ζ wyznaczony dla nanocząstek TiO_2 (Rys. 17 a).

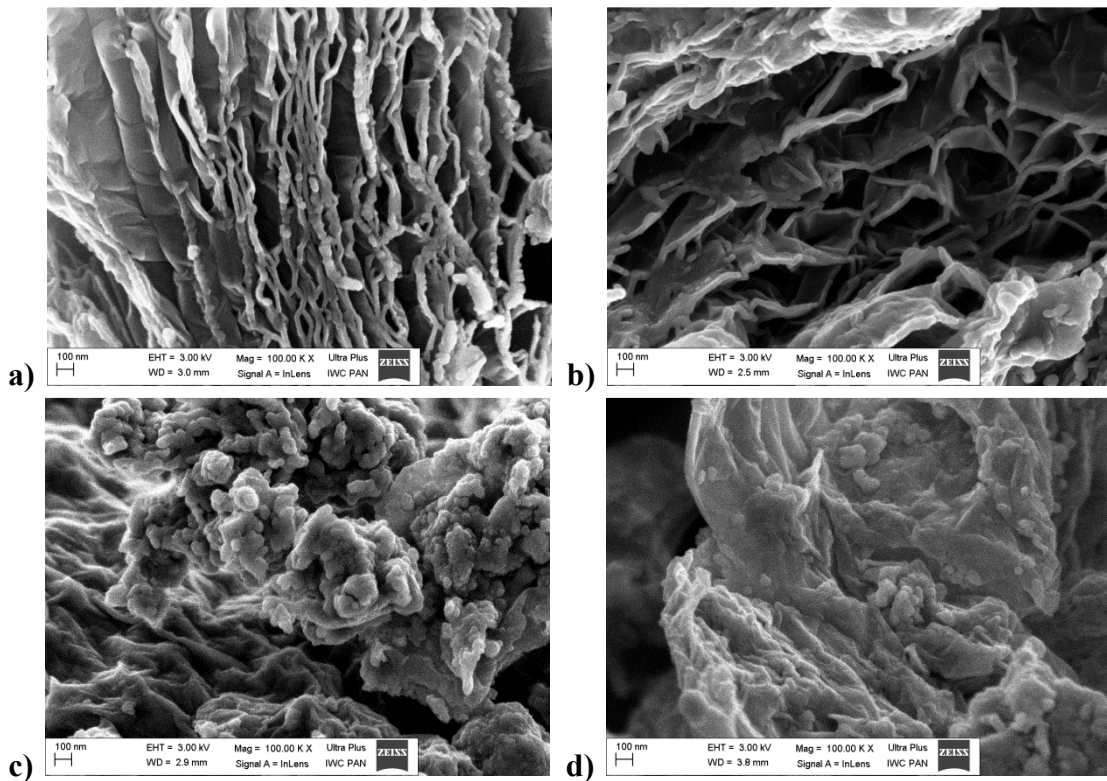


Rys. 17 Krzywe potencjał zeta w funkcji pH, wyznaczone dla nanokompozytu RGO/ TiO_2 (40 %wag.), w środowisku wody destylowanej a), roztworze elektrolitu b) oraz wodzie pitnej c), w odniesieniu do GO oraz nano- TiO_2 [H7].

Moim przeważającym i oryginalnym wkładem w przedstawionym zakresie badawczym jest przeprowadzenie analizy wyników badań metodą XPS, udowadniających zajście kowalencyjnej modyfikacji powierzchni RGO przez nanocząstki TiO_2 . Na tej podstawie zaproponowałam mechanizm wytwarzania nanokompozytów RGO/ TiO_2 . Przeprowadziłam także analizę morfologii i struktury kompozytów z wykorzystaniem SEM i TEM a także badania składu chemicznego powierzchni z wykorzystaniem XPS i EDS. Przeprowadziłam również analizę unikatowych właściwości elektrostatycznych wytworzonych nanokompozytów RGO/ TiO_2 z wykorzystaniem potencjału zeta. Uzyskane wyniki pozwoliły na opracowanie zgłoszenia patentowego, w którym opracowałam stan wiedzy, przeprowadziłam analizę braku barier w prawach własności intelektualnej, przygotowałam opisy dotyczące metody wytwarzania płatków RGO/ TiO_2 , wyniki badań. Zaproponowałam też wersję roboczą listy zastrzeżeń patentowych.

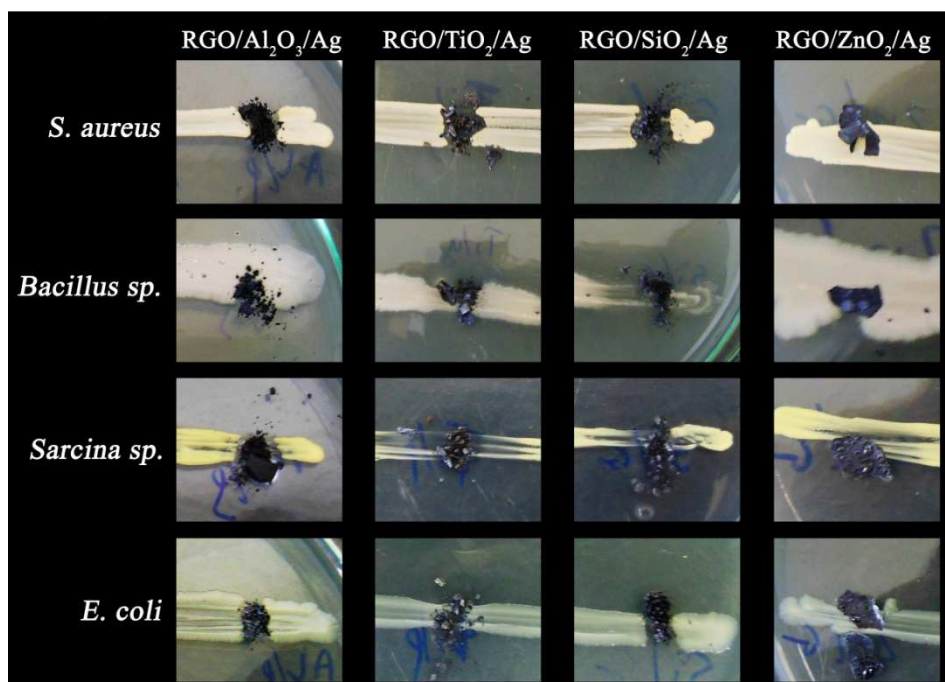
Badania układów nanokompozytowych RGO/tlenek metalu-Me

Kolejnym krokiem w pracy badawczej autorki było uzyskanie materiału wykazującego właściwości biobójcze. Dane literaturowe wskazywały na możliwość wytworzenia nanokompozytów z udziałem grafenu do zastosowań antybakteryjnych. Metoda bezpośredniej dekoracji z zawiesiny nanocząstek umożliwiła modyfikację powierzchni grafenu: nano-Pt, Pd [74], Au [75, 76], Sn [77], czy Ag [78]. Należy przy tym zauważyć, że jedynie nanokompozyt GO/Ag badano pod kątem potencjalnych właściwości bakteriobójczych. Jednocześnie ciekawe pod względem możliwości zastosowania w filtracji wody pitnej wydawały się być układy zawierające w swoim składzie tlenki metali. Badania w tym zakresie prowadzono jedynie dla układów zawierających TiO_2 oraz nanocząstki Ag. W pracy [79] wytworzono nanokompozyt GO/ TiO_2 -Ag, który wykazywał właściwości antybakteryjne przeciwko *E. coli*. Jednakże process syntezy polegał na mieszanii płatków GO z oddzielnie wytworzonymi włóknami TiO_2 i prekursorem Ag. W efekcie, zarówno nano- TiO_2 jak i Ag nie były związane w sposób trwały (kowalencyjny) z powierzchnią GO. Dwa lata później, w pracy [80] otrzymano nanokompozyt $\text{TiO}_2(\text{P25})/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}$ wykorzystując oddziaływania elektrostatyczne i wymianę jonową. Również w tym procesie Ag_3PO_4 mieszany był z oddzielnie otrzymanym nano- TiO_2 . Wytworzony materiał kompozytowy niszczył komórki *E. coli*, *S. aureus*, *Salmonella typhi*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* oraz *Bacillus pumilus*. W innej pracy [81] otrzymano nanokompozyt RGO/ TiO_2 -Ag z wykorzystaniem metody dwuetapowej. W pierwszym etapie, fero katalityczny nano- TiO_2 (P25, Degussa) zmodyfikowano nanocząstkami Ag. Następnie, płatki GO zmodyfikowano TiO_2 -Ag wykorzystując metodę hydrotermalną. Autorzy pracy zadeklarowali zajście procesu redukcji GO do RGO, jednak bez potwierdzenia metodami analitycznymi. Jednocześnie zauważono, że nanocząstki TiO_2 -Ag nie pokrywały całkowicie powierzchni RGO. Należy przy tym zauważyć, że materiałem najchętniej wykorzystywanym w powyższych procesach (z uwagi na dobrą zwilżalność powierzchni) był tlenek grafenu. Na podstawie analizy stanu wiedzy oraz doświadczenia zdobytego w ramach wcześniejszych prac badawczych, zaproponowano włączenie do badanego układu RGO/tlenek metalu nanocząstek o właściwościach bioaktywnych i wytworzenie układu nanohybrydowego RGO/tlenek metalu-Me (gdzie: Me = metal szlachetny). W pracy [H4] skoncentrowano się na porównaniu właściwości bioaktywnych układów stanowiących RGO modyfikowany wybranymi nanocząstkami tlenków metali tj. Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO_2 , SiO_2 a także nanocząstkami srebra (Me = Ag). Na rysunku 18 przedstawiono zdjęcia SEM morfologii płatków nanokompozytowych z układu: GO/ Al_2O_3 -Ag, GO/ TiO_2 -Ag, GO/ SiO_2 -Ag oraz GO/ ZnO_2 -Ag, wytworzonych uproszczoną metodą zol-żel. Najmniejszą aglomerację zaobserwowano dla nanocząstek Al_2O_3 -Ag oraz TiO_2 -Ag, pokrywających powierzchnię RGO.



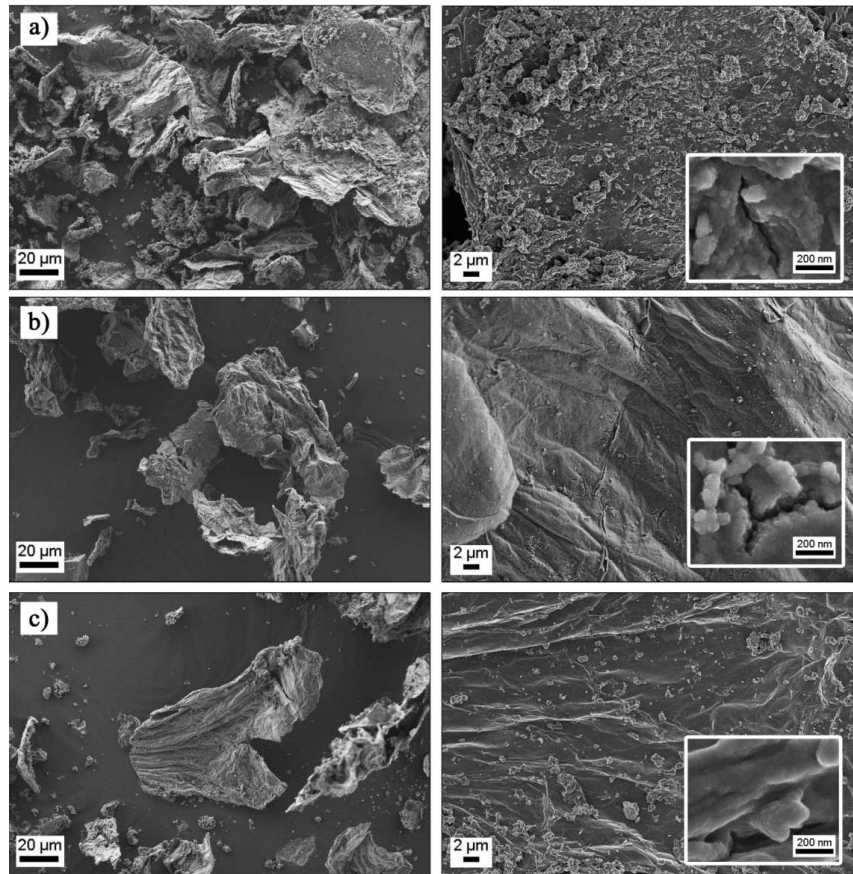
Rys. 18 Zdjęcia SEM ukazujące morfologię płatków nanokompozytowych z układu: GO/Al₂O₃(10 %wag.)-Ag(2 % wag.) a), GO/TiO₂(10 %wag.)-Ag(2 % wag.) b), GO/SiO₂(10 % wag.)-Ag(2 %wag.) c) oraz GO/ZnO₂(10 %wag.)-Ag(2 %wag.) d), wytworzonych uproszczoną metodą zol-żel [H4].

Niewątpliwie wartościowe w pracy [H4] są badania porównujące potencjalne właściwości bakteriobójcze nanokompozytów RGO/tlenek metalu(10 %wag.)-Ag(2 %wag.), z wykorzystaniem testów wzrostowych na podłożach stałych. Zdjęcia wybranych obszarów na płytkach Petriego, zawierających bakterie posiane w postaci linii oraz naniesiony proszek, pokazano na rysunku 19. Efekt bakteriobójczy (dobrze widoczne strefy zahamowania wzrostu bakterii dookoła naniesionego proszku) obserwowano dla nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Ag, RGO/TiO₂-Ag oraz RGO/SiO₂-Ag. Najsilniejszy efekt biobójczy przeciwko *E. coli*, *S. aureus* oraz *Bacillus sp.* obserwowano w przypadku nanokompozytu RGO/SiO₂-Ag. Natomiast nanokompozyt RGO/TiO₂-Ag wykazywał najlepszą efektywność przeciwko szczepowi *Sarcina sp.*



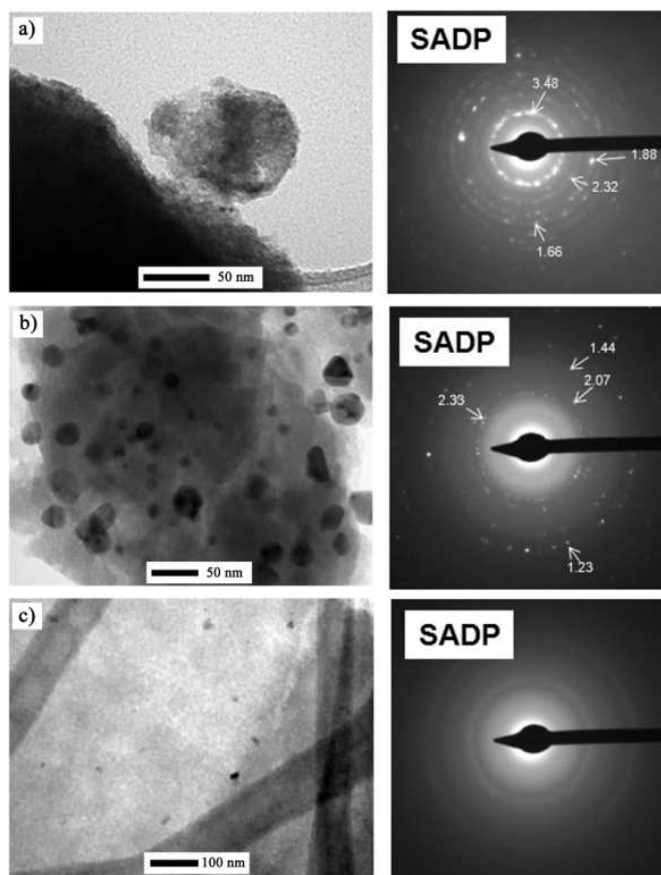
Rys. 19 Zdjęcia wybranych obszarów płytek Petriego, zawierających posiew liniowy poszczególnych szczepów bakterii w obecności nanokompozytów z układu: GO/Al₂O₃(10 %wag.)-Ag(2 % wag.), GO/TiO₂(10 %wag.)-Ag(2 % wag.), GO/SiO₂(10 % wag.)-Ag(2 %wag.) oraz GO/ZnO₂(10 %wag.)-Ag(2 %wag.) [H4].

W pracy [H3] kontynuowano badania układu RGO/TiO₂-Me, gdzie Me stanowiły nanocząstki metali szlachetnych (Me = Ag, Au, Pd). Opracowano oraz zastrzeżono w ramach patentu [H9] metodę wytwarzania nanohybrydowych sorbentów grafenowych z układu RGO/TiO₂-Me. Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu polega na tym, że do płatków grafenu lub tlenku grafenu zdyspergowanych w rozpuszczalniku organicznym wprowadza się związek tytanu oraz związek metalu szlachetnego lub mieszaninę tych związków. Następnie miesza się dalej w obecności suchego lub wilgotnego powietrza, usuwa rozpuszczalnik, a pozostałość po wysuszeniu poddaje się rozkładowi termicznemu w obecności powietrza. Morfologię nanokompozytów RGO/TiO₂(40%wag.)-Me(1 %wag.), wytworzonych z wykorzystaniem nowo opracowanej metody przedstawiono na rysunku 20 [H3]. Analiza SEM wykazała pokrycie powierzchni RGO nanocząstkami TiO₂-Me oraz niewielką aglomeracją nanocząstek na obszarach płatków wyeksponowanych do otoczenia. Jednocześnie zaobserwowano występowanie niewielkich pęknięć powłoki TiO₂-Me. Należy przy tym zauważyć, że uzyskano brak aglomeracji pojedynczych płatków RGO/TiO₂-Me, co stanowiło duże osiągnięcie i przewagę opracowanej metody wytwarzania nanokompozytów RGO/TiO₂-Me, w porównaniu do dotychczas stosowanych metod syntezy RGO/TiO₂-Ag.



Rys. 20 Zdjęcia SEM ukazujące morfologię nanokompozytów: RGO/TiO₂(40%wag.)-Ag(1 %wag.) a), RGO/TiO₂(40%wag.)-Au(1 %wag.) b), RGO/TiO₂(40%wag.)-Pd(1 %wag.) c), wytworzonych uproszczoną metodą zol-żel [H3].

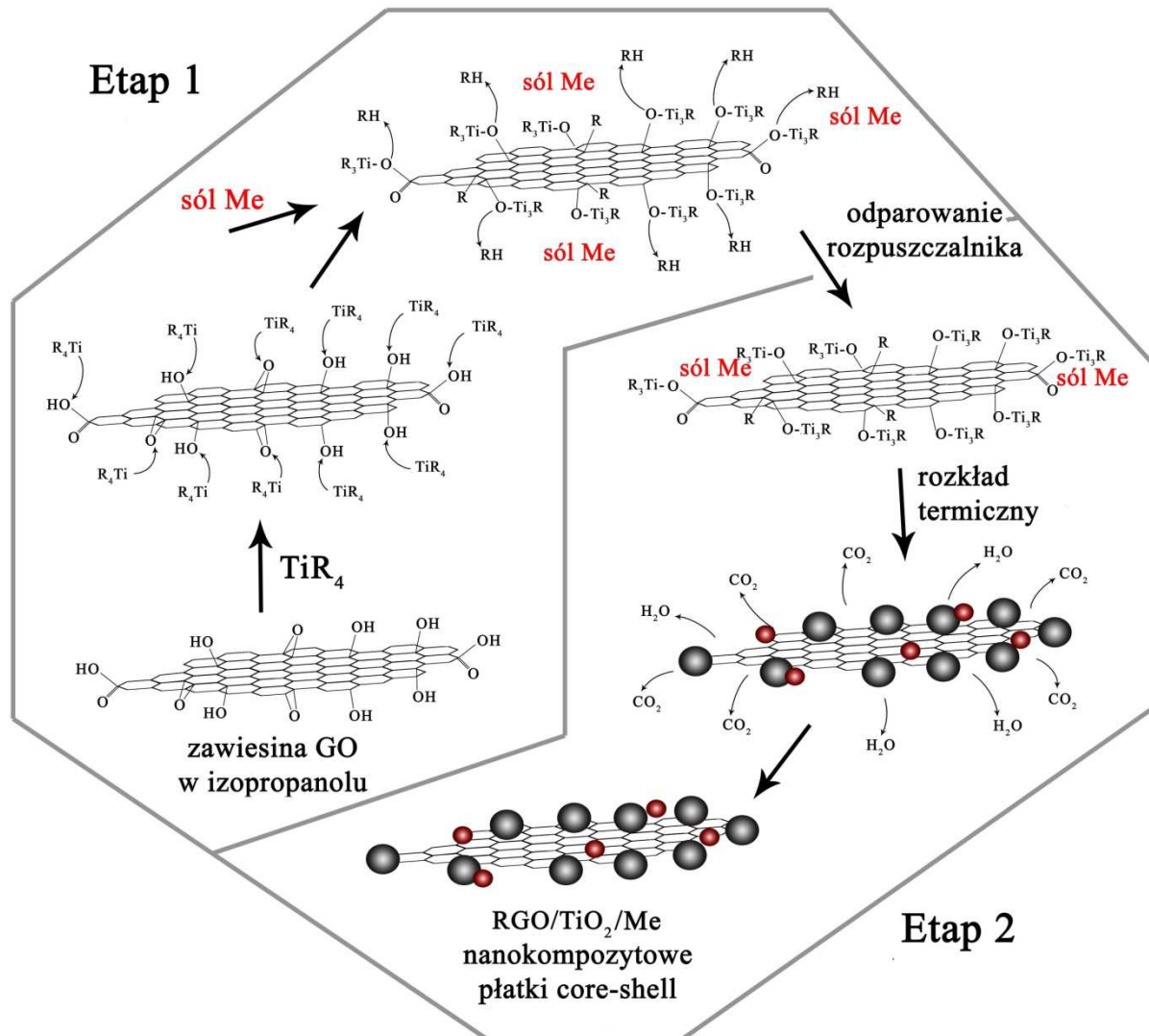
Wartościowe wyniki w artykule [H3], dotyczyły identyfikacji struktury nanocząstek metalu szlachetnego w matrycy nanocząstek TiO₂, osadzonych na powierzchni RGO. Taką analizę wykonano z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego - TEM (Rys. 21) wraz z dyfrakcją elektronową (SADP) i analizą EDS (ang. energy dispersive X-ray spectroscopy). Metodą TEM i SADP potwierdzono obecność nanocząstek Ag (Rys. 21 a), Au (Rys. 21 b) w matrycy TiO₂. Metoda EDS posłużyła natomiast identyfikacji nanocząstek Pd, które nie były dobrze widoczne na zdjęciach TEM.



Rys. 21 Analiza TEM morfologii wraz z identyfikacją metalu szlachetnego na podstawie dyfrakcji elektronowej (SADP) nanokompozytów: RGO/TiO₂(40%wag.)-Ag(1%wag.) a), RGO/TiO₂(40%wag.)-Au(1%wag.) b), RGO/TiO₂(40%wag.)-Pd(1%wag.) c), wytworzonych uproszczoną metodą zol-żel [H3].

Istotnym wkładem w rozwój wiedzy na temat nanokompozytów z układu RGO/TiO₂-M stanowią wyniki badań ESCA-XPS, zawarte w pracy [H3]. Analiza XPS posłużyła do przeprowadzenia analizy mechanizmu przebiegu procesu kowalencyjnej modyfikacji powierzchni GO nanocząstkami TiO₂-Me i wytworzenia układu nanokompozytowego RGO/TiO₂(40%wag.)-Me(1%wag.) z wykorzystaniem uproszczonej metody zol-żel. W pracy [H3] wykazano, że obecność nanocząstek Me miała wpływ na przebieg procesu redukcji *in situ* GO do RGO. Udział atomowy wiązań typu C-OH w nanokompozycie RGO/TiO₂-Au był najwyższy (ca. 17 at%) w porównaniu do pozostałych badanych nanokompozytów, sugerując niższy stopień redukcji GO do RGO. Największą redukcję ilości grup -OH zaobserwowano natomiast dla nanokompozytu RGO/TiO₂-Pd (pozostało jedynie ok. 6 %at.). W wyniku reakcji tetraizopropoksytanu z powierzchnią GO, nie uległa redukcji ilość resztkowych grup C=O oraz O=C-OH (ok. 5 %at.). W nanokompozytach RGO/TiO₂-Me zidentyfikowano także sygnały Ag3d₅, Au4f₇ oraz Pd3d₅, potwierdzające obecność metalicznego srebra, złota i palladu. W przypadku nanokompozytu RGO/TiO₂-Ag zidentyfikowano także sygnał Ag3d₅ pochodzący od formy utlenionej srebra (Ag₂O lub AgO). Jego ilość była jednak bardzo niewielka (0.3 %at.). Na podstawie otrzymanych wyników ESCA-XPS zaproponowano mechanizm wytwarzania nanokompozytów RGO/TiO₂-Me (Rys. 22). Na zaprezentowanym schemacie uwzględniono

zachodzące reakcje chemiczne (głównie pomiędzy grupami C-OH oraz tetraizopropoksytytanem) oraz współosadzanie srebra w postaci soli srebra. Następnie, w wyniku rozkładu termicznego następowało usunięcie części organicznej prekursora i jednocześnie wytworzenie nanocząstek TiO_2 i nanocząstek metalu szlachetnego.

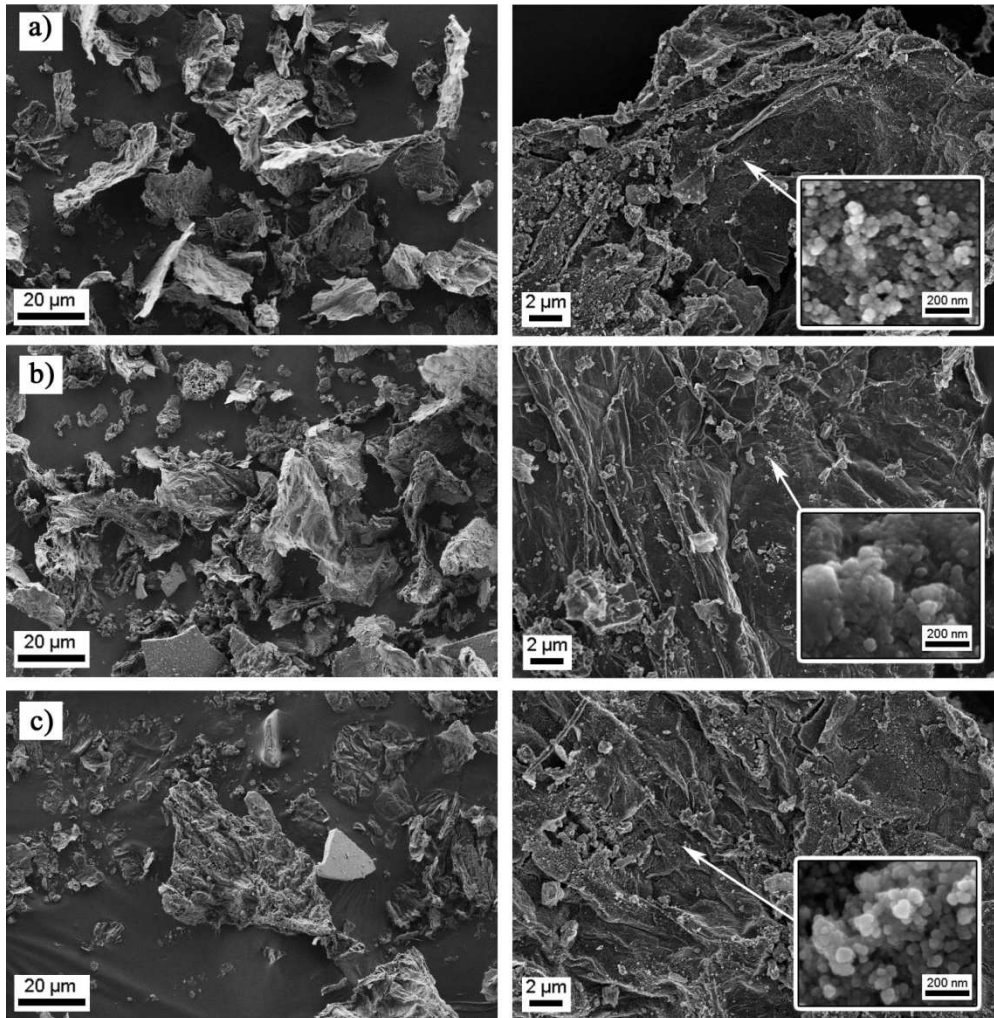


Rys. 22 Schematyczne przedstawienie mechanizmu przebiegu procesu kowalencyjnej modyfikacji powierzchni GO nanocząstkami $\text{TiO}_2\text{-Me}$ i wytworzenia nanohybrydowego układu kompozytowego $\text{RGO/TiO}_2\text{-Me}$, z wykorzystaniem uproszczonej metody zol-żel [H3].

Wyniki badań zawarte w pracy [H3], istotne z punktu widzenia aplikacyjnego, dotyczyły natomiast analizy właściwości bioaktywnych. Nanokompozyty RGO/TiO_2 (40 %wag.)-Me (1 %wag.) poddano analizie bioaktywności z wykorzystaniem testów wzrostowych na podłożach stałych. Wykazała ona, że nanokompozyt $\text{RGO/TiO}_2\text{-Ag}$ wykazywał właściwości stymulujące wzrost szczepów *S. aureus*, *Sarcina* i *E. coli*. Nanokompozyt $\text{RGO/TiO}_2\text{-Au}$ spowodował natomiast zwiększony wzrost *S. aureus* i *Sarcina*. W przypadku pozostałych próbek nie obserwowano żadnej bioaktywności. Wytworzone materiały posiadały właściwości stymulujące wzrost bakterii, co pokazało ich potencjalną

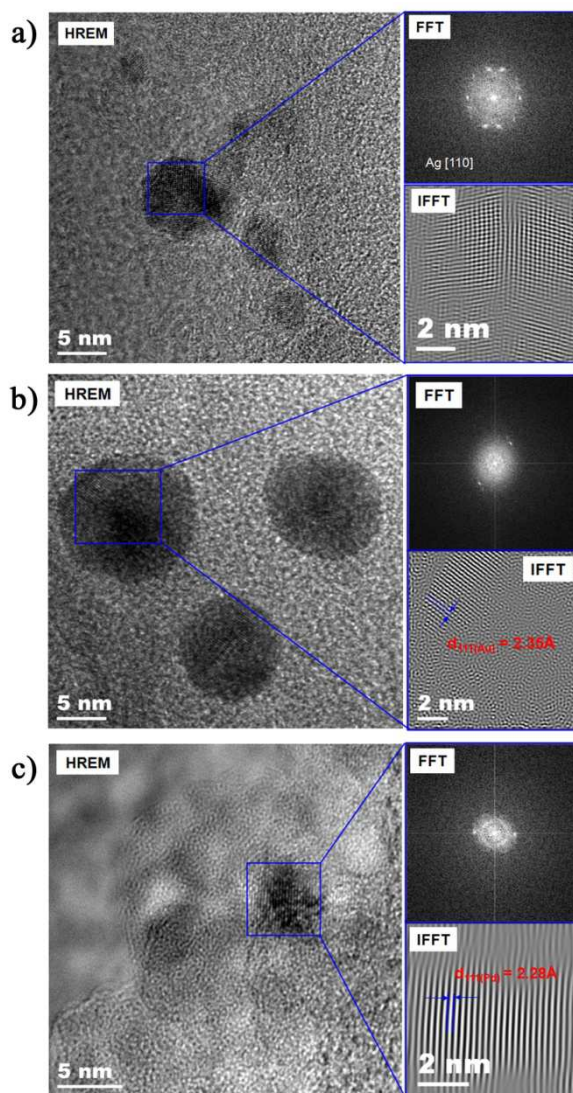
przydatność jako podłoża dla hodowli bakteryjnych. Otrzymane układy RGO/TiO₂-Me, z zawartością 1% Me, nie wykazywały jednak właściwości antibakteryjnych, co ostatecznie wykluczyło nanokompozyty RGO/TiO₂-Me do zastosowań w filtracji wody pitnej.

Wyniki badań otrzymane w ramach pracy [H4] potwierdziły największą przydatność układu RGO/Al₂O₃-Ag do zastosowań biobójczych. RGO modyfikowany tlenkami metali innymi niż Al₂O₃ wykazywał dużą aglomerację i/lub niską efektywność biobójczą. Na podstawie wyników badań uzyskanych w pracach [H3] i [H7] zdecydowano się na kontynuację prac nad układami RGO/Al₂O₃, modyfikowanymi dodatkiem nanocząstek metali szlachetnych. W pracy [H6] opracowano metodę wytwarzania nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me (gdzie Me = Ag, Au lub Pd). Opracowana metoda została zastrzeżona w ramach patentu [H11]. Sposób otrzymywania płatków grafenu modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami kompozytowymi Al₂O₃-metal szlachetny polega na tym, że do płatków grafenu lub tlenku grafenu zdyspergowanych w rozpuszczalniku organicznym wprowadza się organiczny związek glinu oraz związek metalu szlachetnego lub mieszaninę tych związków, a następnie miesza się dalej w obecności suchego lub wilgotnego powietrza. Następnie usuwa się rozpuszczalnik. Pozostałość po wysuszeniu poddaje się rozkładowi termicznemu w obecności powietrza. Na rysunku 23 przedstawiono morfologię opracowanych nanokompozytów RGO/Al₂O₃(40 %wag.)-Me(1 %wag.) [H6]. Analiza SEM wskazała na zadowalający sposób pokrycia RGO nanocząstkami Al₂O₃-Me. Płatki nanokompozytowe nie były zaglomerowane. Zauważono natomiast tendencję nanocząstek Al₂O₃-Me do aglomeracji na krawędziach i zagięciach płatków. Otrzymane zdjęcia SEM wykorzystano także do analizy ilościowej morfologii (analizy stereologicznej), która wspomogła interpretację uzyskanych wyników SEM.



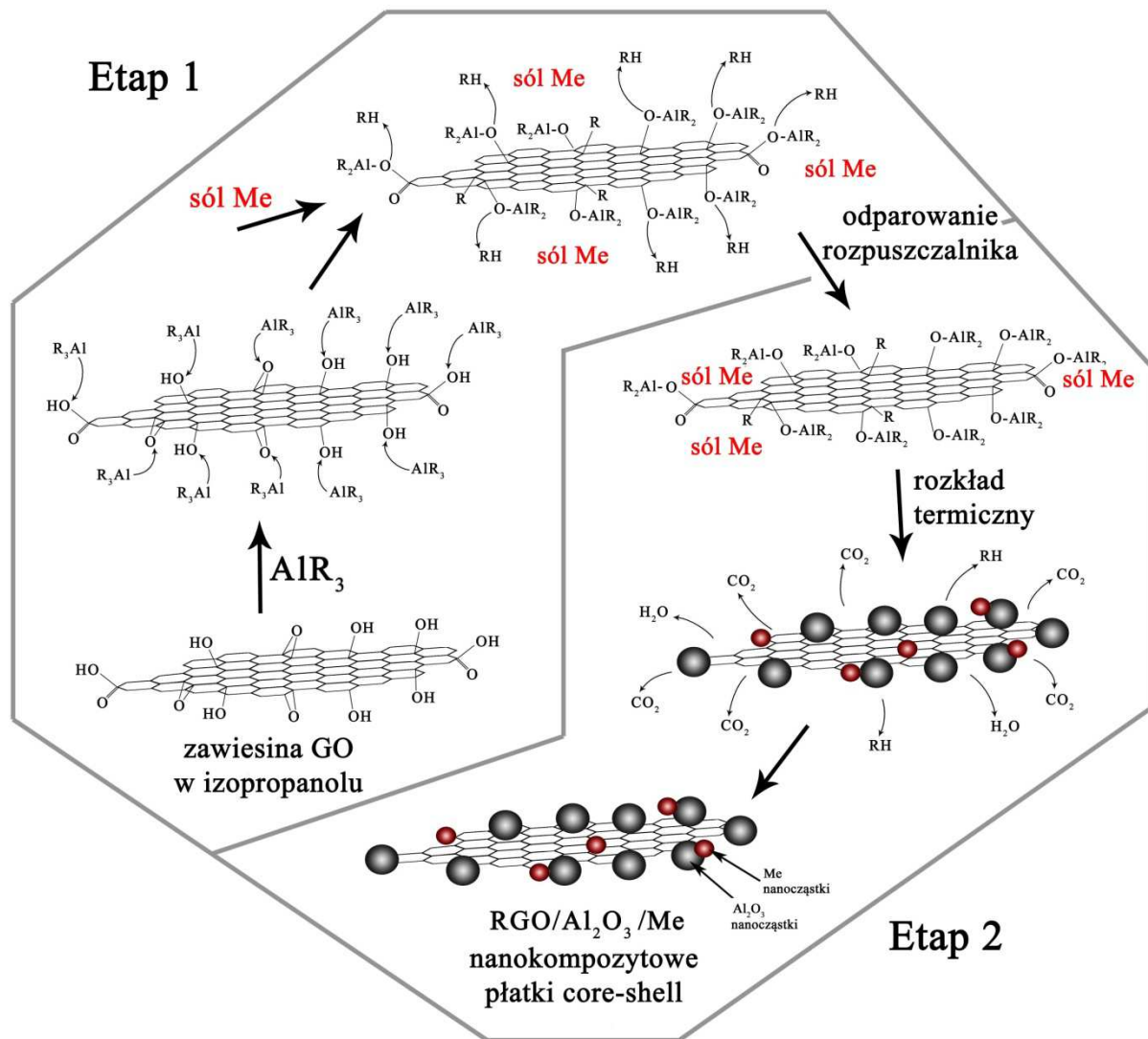
Rys. 23 Zdjęcia SEM ukazujące morfologię nanokompozytów: RGO/Al₂O₃(40%wag.)-Ag(1 %wag.) a), RGO/Al₂O₃(40%wag.)-Au(1 %wag.) b), RGO/Al₂O₃(40%wag.)-Pd(1 %wag.) c), wytworzonych uproszczoną metodą zol-żel [H6].

Wartościowe wyniki zawarte w pracy [H6] stanowią badania nanokompozytów RGO/Al₂O₃(40 wt%)-Me(1 wt%), wykonane przy użyciu wysokorozdzielczego mikroskopu transmisyjnego (HREM) wraz z dyfrakcją elektronową. Potwierdziły one obecność metalicznych nanocząstek Me w matrycy Al₂O₃, osadzonych na powierzchni płatków RGO. Zdjęcia TEM zawierające analizę odległości międzyplaszczynowych uzyskane dla nanokompozytów RGO/Al₂O₃(40 wt%)-Me(1 wt%) przedstawiono na rysunku 24. Określono również wartości odległości międzyplaszczynowych, charakterystyczne dla Au i Pd. Zdjęcia TEM również wykorzystano do analizy ilościowej morfologii nanocząstek Ag, Au i Pd.



Rys. 24 Analiza TEM morfologii wraz z identyfikacją metalu szlachetnego na podstawie dyfrakcji elektronowej (FFT, IFFT) nanokompozytów: RGO/Al₂O₃(40%wag.)-Ag(1 %wag.) a), RGO/Al₂O₃(40%wag.)-Au(1 %wag.) b), RGO/Al₂O₃(40%wag.)-Pd(1 %wag.) c), wytworzonych uproszczoną metodą zol-żel [H6].

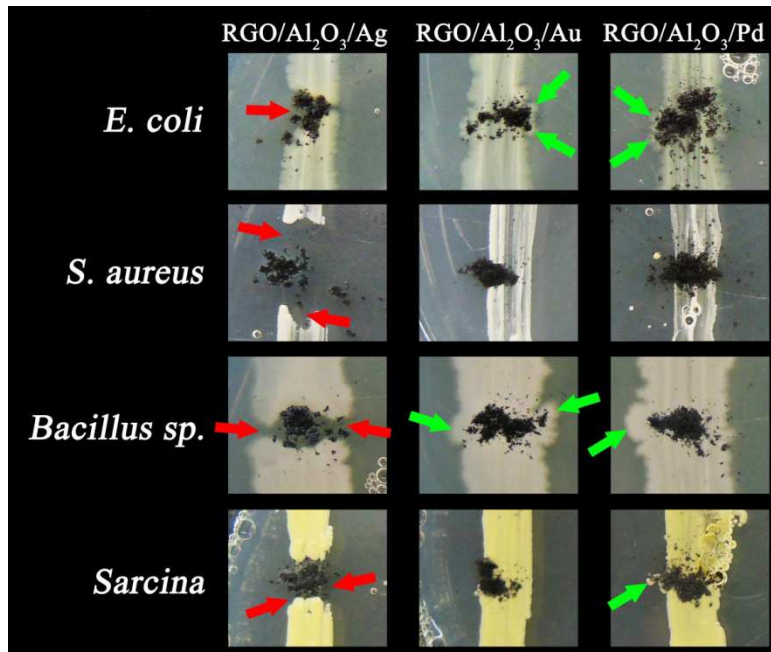
Na podstawie wyników uzyskanych metodą ESCA-XPS zaproponowano w pracy [H6] prawdopodobny mechanizm modyfikacji powierzchni RGO nanocząstkami Al₂O₃-Me, który zaprezentowano na rysunku 25. Również i w tym przypadku zaobserwowano znaczną redukcję sygnałów na widmie XPS, pochodzących od grup C-OH. Wyniki XPS pokazały także, że tlenek glinu występował głównie w formie amorficznej (Al-O_x) we wszystkich badanych próbkach. Otrzymane wyniki pozwoliły na udowodnienie przebiegu redukcji in situ GO do RGO w wyniku reakcji z prekursorem tlenku glinu tj. triizopropoksyglinem. Nanocząstki metali szlachetnych (Ag, Au i Pd) były natomiast współosadzane z Al₂O₃ na powierzchni RGO.



Rys. 25 Schematyczne przedstawienie prawdopodobnego mechanizmu przebiegu procesu kowalencyjnej modyfikacji powierzchni GO nanocząstkami Al₂O₃-Me i wytworzenia nanohybrydowego układu kompozytowego RGO/Al₂O₃-Me z wykorzystaniem uproszczonej metody zol-żel [H6].

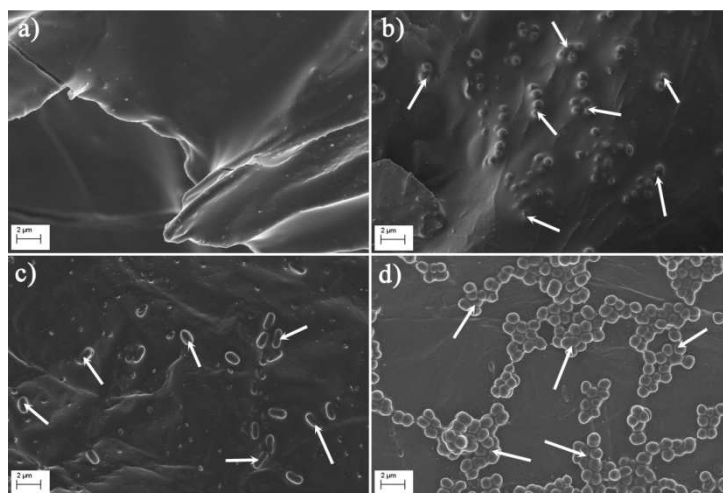
Niewątpliwym osiągnięciem pracy [H6] jest także opis wpływu obecności tlenu grafenu na właściwości bioaktywne wytworzonych nanokompozytów. Analizę stref zahamowania wzrostu bakterii, w wyniku oddziaływania z opracowanymi nanokompozytami RGO/Al₂O₃(40 wt%)-Me(1 wt%), przedstawiono na rysunku 26. Wykazała ona działanie antybakteryjne nanokompozytów tylko w przypadku, gdy w składzie nanokompozytów znajdowały się nanocząstki Ag. Efekt antybakteryjny obserwowano zarówno dla cząstek Al₂O₃-Ag jak i płatków nanokompozytowych o składzie RGO/Al₂O₃-Ag. W przypadku układu RGO/Al₂O₃-Ag stwierdzono bardziej widoczne działanie antybakteryjne przeciwko bakterii *S. aureus*. W przypadku obecności innych metali szlachetnych (zwłaszcza Pd) stwierdzono niewielkie właściwości stymulujące wzrost niektórych szczepów bakteryjnych. W artykule [H6] udowodniono więc, że obecność Ag w składzie materiału jest niezbędna do

otrzymania właściwości biobójczych nanokompozytów grafenowych, zawierających w składzie Al_2O_3 .

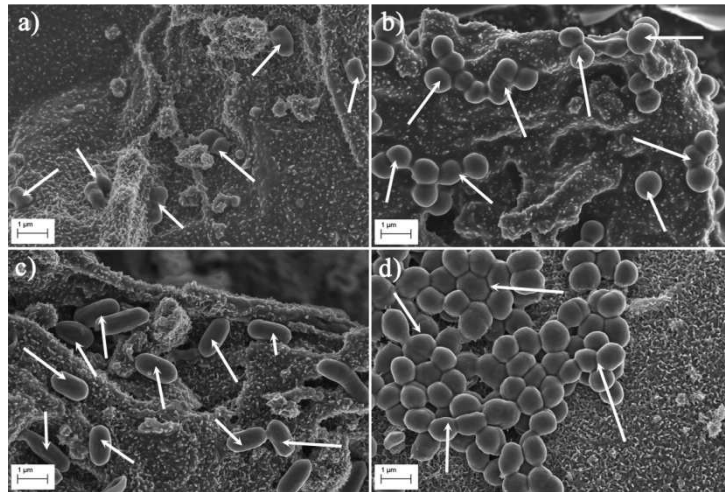


Rys. 26 Zdjęcia wybranych obszarów płytek Petriego, zawierających posiew liniowy poszczególnych szczepów bakterii w obecności nanokompozytów z układu: RGO/Al₂O₃(40%wag.)-ME(1 %wag.) [H6].

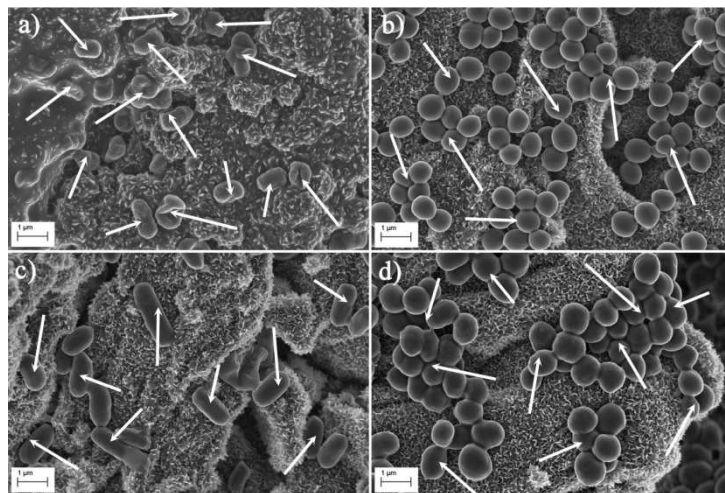
Następnym etapem były badania aplikacyjne nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me. W pracy [H1] wykonano badania właściwości biosorpcyjnych nanokompozytów RGO/Al₂O₃-ME w stosunku do różnych szczepów bakterii tj. *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus sp.*, oraz *Sarcina sp.*. Badania SEM (Rys. 27-30) wykazały, że układ z dodatkiem nanozłota charakteryzował się najlepszymi właściwościami biosorpcyjnymi.



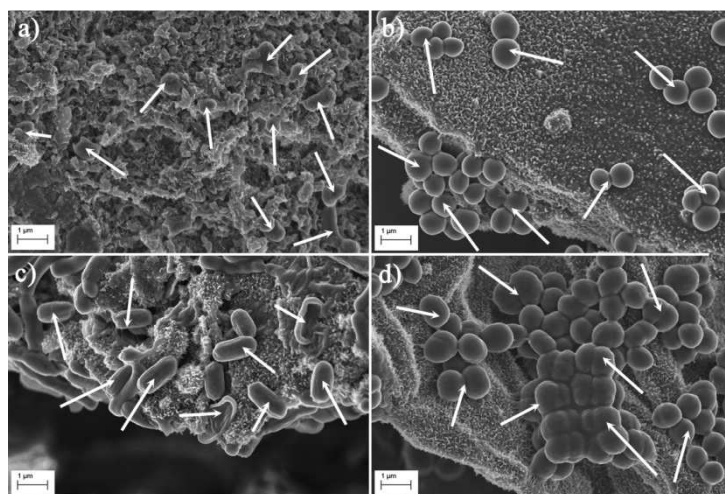
Rys. 27 Zdjęcia SEM powierzchni płatków GO z zaadsorbowanymi komórkami *E. coli* a), *S. aureus* b), *Bacillus sp.* c) i *Sarcina* d). Strzałkami zaznaczono komórki bakteryjne [H1].



Rys. 28 Zdjęcia SEM powierzchni nanokompozytu RGO/Al₂O₃-Ag z zaadsorbowanymi komórkami *E. coli* a), *S. aureus* b), *Bacillus sp.* c) i *Sarcina* d). Strzałkami zaznaczono komórki bakteryjne [H1].

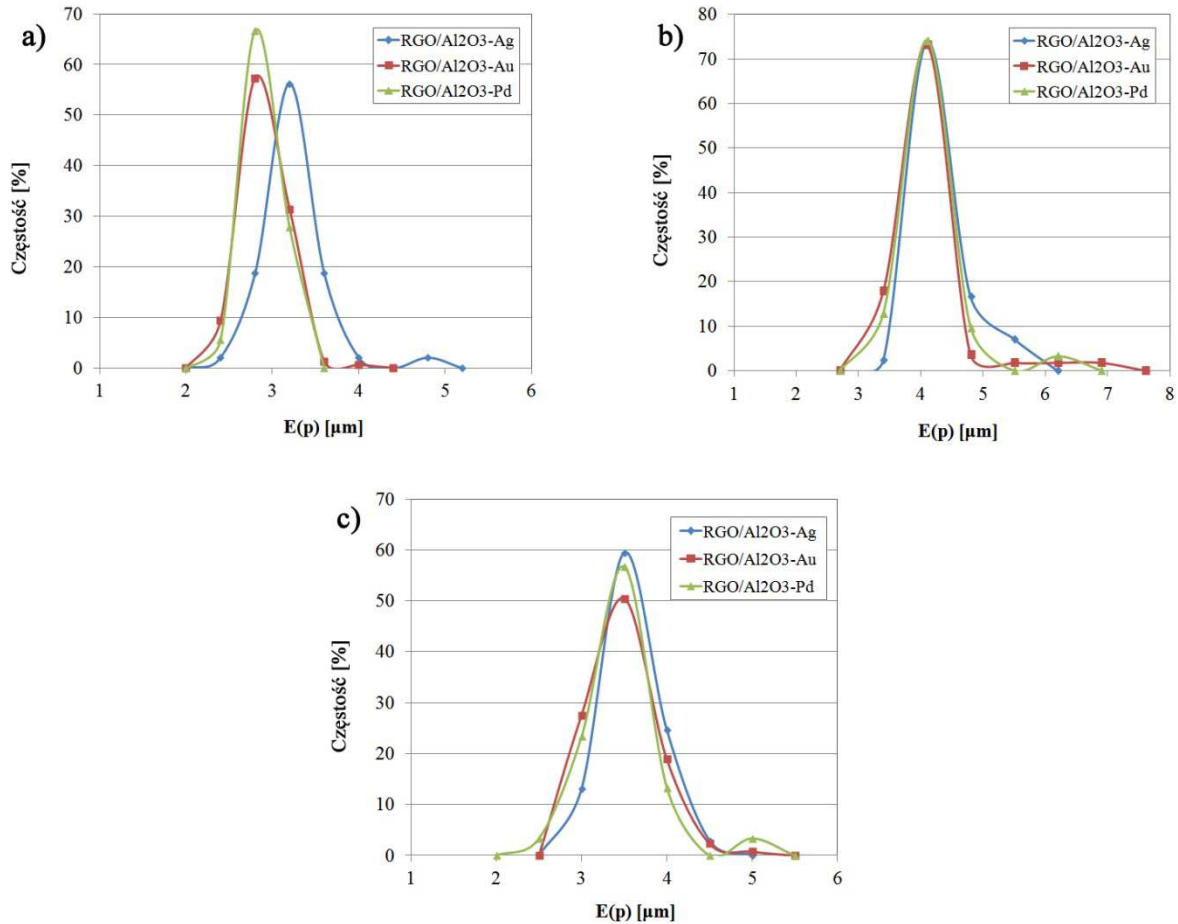


Rys. 29 Zdjęcia SEM powierzchni nanokompozytu RGO/Al₂O₃-Au z zaadsorbowanymi komórkami *E. coli* a), *S. aureus* b), *Bacillus sp.* c) i *Sarcina* d). Strzałkami zaznaczono komórki bakteryjne [H1].



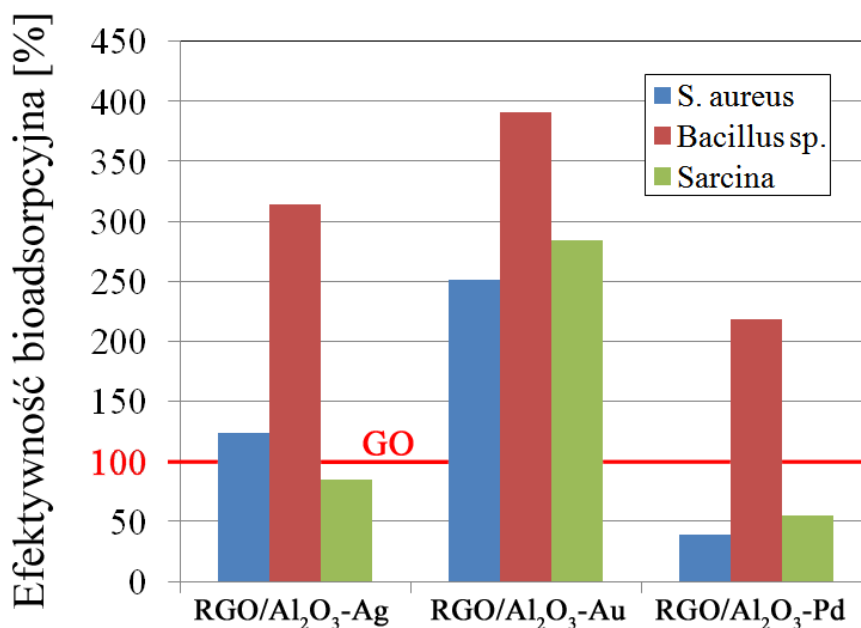
Rys. 30 Zdjęcia SEM powierzchni nanokompozytu RGO/Al₂O₃-Pd z zaadsorbowanymi komórkami *E. coli* a), *S. aureus* b), *Bacillus sp.* c) i *Sarcina* d). Strzałkami zaznaczono komórki bakteryjne [H1].

Wysoką wartością naukową i oryginalnością charakteryzują się badania dotyczące ilościowej analizy morfologii komórek bakteryjnych, zaadsorbowanych na powierzchni nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me, które przeprowadzono w ramach pracy [H1]. W tym celu opracowano metodę analizy morfologii komórek na podstawie ich obrazów binarnych, wygenerowanych z wykorzystaniem zdjęć SEM. Do przeprowadzenia analizy ilościowej zaadaptowano metodykę stosowaną w ilościowej analizie mikrostruktury materiałów tj. analizie stereologicznej, opisaną np. w pracach [H6], czy [H7]. Spośród szerokiej gamy parametrów stereologicznych, do analizy i graficznej prezentacji zmian w morfologii pojedynczych komórek bakteryjnych, w wyniku oddziaływania z powierzchnią nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me, wybrano parametr $E(p)$, opisujący rzeczywisty obwód komórki bakteryjnej. Przeprowadzenie analizy wymagało wykonania ręcznej korekty granic ściany komórkowej. Analizę ilościową morfologii komórek przeprowadzono dla szczepów *S. aureus*, *Bacillus sp.* oraz *Sarcina*. Dla tych bakterii wyznaczono rozkłady wartości $E(p)$, które zaprezentowano na rysunku 31. Kształt rozkładów wartości $E(p)$, wyznaczonych dla komórek *S. aureus* (Rys. 31 a), zaadsorbowanych na powierzchni RGO/Al₂O₃-Au i RGO/Al₂O₃-Pd, był bardzo zbliżony, co sugerowało brak zmian w morfologii komórek. Natomiast krzywa wyznaczona dla komórek po adsorpcji na powierzchni nanokompozytu RGO/Al₂O₃-Ag była przesunięta w stronę wyższych wartości $E(p)$. Taki wynik sugeruje zwiększenie wartości obwodu rzeczywistego komórek, związane z pojawieniem się zmian w morfologii (więcej nierówności na powierzchni ściany komórkowej lub pęcznienie/zapadanie się powierzchni komórek). Zaobserwowany efekt był związany z obecnością biobójczego srebra w strukturze powierzchniowej nanokompozytu RGO/Al₂O₃-Ag. Wykorzystując opracowaną metodę analizy ilościowej morfologii komórek udało się wykryć bardzo drobne zmiany w skrajnych wartościach $E(p)$ szczepów *Bacillus sp.* (Rys. 31 b) i *Sarcina* (Rys. 31 c), zaadsorbowanych na powierzchni RGO/Al₂O₃-Ag. Należy zauważyć, że metodyka stereologiczna została po raz pierwszy wykorzystana w pracy [H1] w celu ilościowej analizy morfologii komórek bakteryjnych. Tak przeprowadzona analiza umożliwia opisanie i wykrywanie bardzo drobnych zmian w morfologii komórek, pojawiających się w wyniku adsorpcji na badanej powierzchni, które są praktycznie niezauważalne na zdjęciach mikroskopowych.



Rys. 31 Rozkłady wartości obwodu rzeczywistego komórek tj. $E(p)$, wyznaczone dla szczepów *S. aureus* a), *Bacillus sp.* b), oraz *Sarcina* c), zaadsorbowanych na powierzchni nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me [H1].

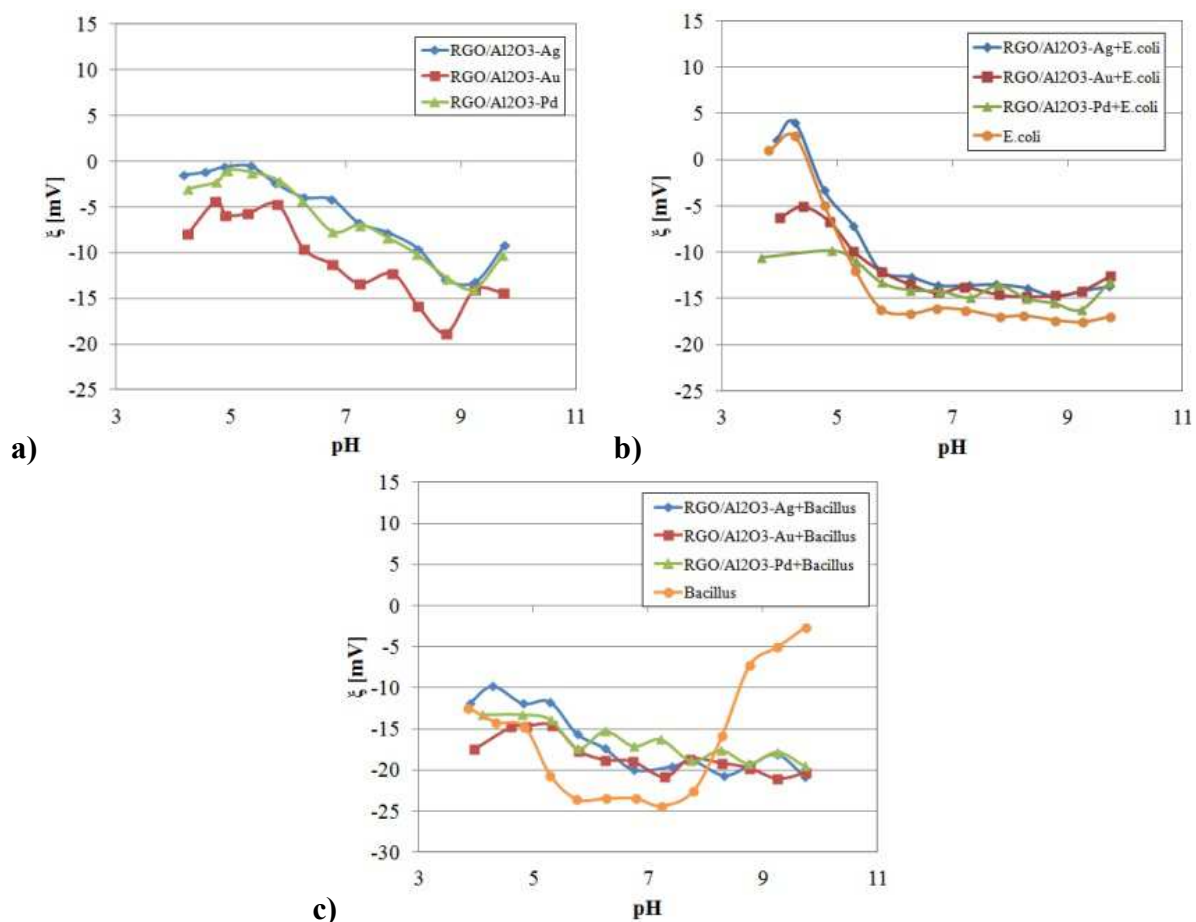
Ważnym wynikiem aplikacyjnych pracy [H1] jest także analiza efektywności biosorpcyjnej nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me. Otrzymane wyniki zaprezentowano na rysunku 32. Analiza ilościowa polegała na określaniu liczby zaadsorbowanych bakterii na jednostkę powierzchni nanokompozytu, w odniesieniu do płatków GO (próbka referencyjna dla której założono 100% efektywność adsorpcyjną). W pracy [H1] wykazano, że nanokompozyt RGO/Al₂O₃-Au charakteryzował się największą efektywnością biosorpcyjną dla *S. aureus* (6.1 komórek/10 μm²), *Bacillus sp.* (1.9 komórek/10 μm²), oraz *Sarcina* (13.1 komórek/10 μm²). Nanokompozyt RGO/Al₂O₃-Ag posiadał natomiast pośrednią efektywność biosorpcyjną. Dla nanokompozytu RGO/Al₂O₃-Pd otrzymano natomiast najgorszy efekt biosorpcyjny.



Rys. 32 Efektywność adsorpcji bakterii nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me, w odniesieniu do płatków GO, dla których założono 100% efektywność [H1].

Dużą oryginalnością w pracy [H1] charakteryzują się badania właściwości biosorpcyjnych nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me (gdzie Me = Ag, Au lub Pd), zaprezentowane w pracy [H1]. Analizę potencjału zeta wykonano w wodnych układach rzeczywistych tj. wykorzystujących żywe komórki bakteryjne, zaadsorbowane na powierzchni RGO/Al₂O₃-Me. Otrzymane wyniki zaprezentowano na rysunku 33. Badania potencjału zeta wykazały, że wszystkie badane układy nanokompozytowe wykazywały dobre właściwości biosorpcyjne w stosunku do komórek *E. coli* oraz *Bacillus sp.*, w zakresie pH bliskim obojętnemu. Analiza potencjału zeta wskazała, że układ RGO/Al₂O₃-Ag posiadał najbardziej efektywne właściwości biosorpcyjne w stosunku do bakterii *E. coli*, w całym badanym zakresie pH. W przypadku tego szczepu zaobserwowano występowanie punktu izoelektrycznego (ang. isoelectric point - IEP) wynoszącego 4,43 (Rys. 33 b). W przypadku zawiesiny RGO/Al₂O₃-Ag w obecności komórek *E. coli* punkt IEP wynosił 4,54, a więc był bardzo zbliżony dla wartości otrzymanej dla samych komórek *E. coli*.

W pracy [H1] wykonano także wnikliwą analizę uzyskanych wyników o charakterze aplikacyjnym, w odniesieniu do stanu wiedzy, dotyczącego właściwości elektrostatycznych ściany komórkowej badanych szczepów bakterii, oraz prawdopodobnych interakcji pomiędzy bakteriami a badanymi układami nanokompozytowymi. Na uwagę zasługuje również fakt, że badania potencjału zeta przeprowadzono w środowisku wody pitnej, a więc w układzie wodnym, najbardziej zbliżonym do rzeczywistego tj. związanego z zakładaną aplikacją w filtracji wody pitnej.



Rys. 33 Krzywe potencjał zeta w funkcji pH, otrzymane dla nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me a) zawieszonych w wodzie pitnej; nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me w obecności komórek *E. coli* b) oraz *Bacillus Sp.* c), w zakresie pH od 4 do 10 [H1].

W toku pracy badawczej wykazano, że opracowane nanokompozyty z układu RGO/Al₂O₃-Me charakteryzowały się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi wobec *Bacillus sp.* oraz bakterii *E. coli* w zakresie pH bliskim neutralnego, co potwierdziło ich przydatność do filtracji wody pitnej. Nanokompozyt o składzie RGO/Al₂O₃-Ag uznano jednak za najbardziej efektywny materiał, ponieważ posiadał zarówno właściwości biosorpcyjne jak i biobójcze. Ta ostatnia właściwość była związana z zawartością nanosrebra. Połączenie tych dwóch walorów aplikacyjnych pozwoliło na skuteczne przyciąganie komórek bakteryjnych na powierzchnię nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Ag a następnie ich całkowitą dezaktywację.

W zakresie wiedzy dotyczącej nanokompozytów z układu RGO/tlenek metalu-Ag moim istotnym wkładem było wykonanie analizy porównawczej morfologii i właściwości bioaktywnych układów stanowiących RGO modyfikowany Al₂O₃, TiO₂, ZnO₂, SiO₂ a także nanocząstkami Ag. Przeprowadzona analiza pozwoliła na ukierunkowanie dalszych prac na rozwój układów RGO/TiO₂-Me oraz RGO/Al₂O₃-Me.

W zakresie wiedzy dotyczącej nanokompozytów z układu RGO/TiO₂-Me, mój przeważający wkład dotyczył opracowania metody syntezy oraz przeprowadzenia analizy wyników badań metodą XPS, potwierdzających zajście procesu współosadzania nanocząstek Me wraz z nanocząstkami TiO₂. Na tej podstawie zaproponowałam mechanizm

wytwarzania nanokompozytów RGO/TiO₂-Me. Przeprowadziłam także analizę morfologii i struktury kompozytów z wykorzystaniem SEM i TEM a także badania składu chemicznego powierzchni z wykorzystaniem XPS i EDS.

W zakresie wiedzy dotyczącej nanokompozytów z układu RGO/Al₂O₃-Me, również potwierdziłam analitycznie zajście procesu współosadzania nanocząstek Me wraz z nanocząstkami Al₂O₃, zbadalam morfologię i strukturę opracowanych nanokompozytów. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowałam mechanizm wytwarzania nanokompozytów RGO/TiO₂-Me.

Uzyskane wyniki pozwoliły na opracowanie dwóch zgłoszeń patentowych, dotyczących nanokompozytów RGO/TiO₂-Me, RGO/Al₂O₃-Me oraz metod ich wytwarzania. W tych patentach opracowałam stan wiedzy, przeprowadziłam analizę braku barier w prawach własności intelektualnej, przygotowałam opisy dotyczące metody wytwarzania płatków nanokompozytowych i opisałam wyniki badań. Zaproponowałam też wersję roboczą listy zastrzeżeń patentowych.

Mój przeważający i nowatorski wkład dotyczył także przeprowadzenia ilościowych badań morfologii komórek bakteryjnych, zaadsorbowanych na powierzchni nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Ag. Opracowałam metodę analizy morfologii komórek na podstawie ich obrazów binarnych, wygenerowanych z wykorzystaniem zdjęć SEM. Do przeprowadzenia analizy ilościowej zaadaptowałam metodykę stosowaną w ilościowej analizie mikrostruktury materiałów tj. analizie stereologicznej. Tak przeprowadzona analiza umożliwia opisanie i wykrywanie bardzo drobnych zmian w morfologii komórek, pojawiających się w wyniku adsorpcji na badanej powierzchni, które są praktycznie niezauważalne na zdjęciach mikroskopowych. Zbadalam także efektywność bioadsorpcyjną nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me z wykorzystaniem SEM a także przeprowadziłam nowatorskie badania potencjału zeta nanokompozytów, w rzeczywistym środowisku wody pitnej, w obecności komórek bakteryjnych. Otrzymane wyniki badań pozwoliły na ocenę walorów aplikacyjnych opracowanych nanokompozytów i wybór układów najefektywniejszych w filtracji wody pitnej.

PODSUMOWANIE

Badania nad wytwarzaniem nanohybrydowych układów bioaktywnych i biosorpcyjnych rozpoczęto od przeprowadzenia analizy stanu wiedzy dotyczącej możliwości i szans wykorzystania grafenu do zastosowań biologicznych. To zagadnienie zostało opisane w pracy [H15]. Uzyskano szereg danych dotyczących rodziny materiałów grafenowych (ang. Graphene Family Materials – GFMs), ich właściwości toksycznych w stosunku do różnych organizmów oraz wpływu ewentualnych modyfikacji powierzchni na efekt toksyczny. Najistotniejsze w tym zakresie były dane dotyczące toksyczności materiałów grafenowych w stosunku do komórek bakteryjnych. Najciekawszym materiałem pod tym względem okazał się być tlenek grafenu (GO). Jednak informacje zawarte w stanie wiedzy wskazywały na sprzeczne wyniki badań potencjalnych właściwości bakteriobójczych GO. Nie uzyskano jednoznacznej odpowiedzi, czy GO będzie niszczył komórki bakteryjne. Dlatego też, konieczne było zbadanie właściwości bakteriobójczych różnych przedstawicieli grupy GFMs.

W pracy założono, że aby wytworzone materiały były przydatne do zastosowania w filtracji wody pitnej, powinny wykazywać w stosunku do komórek bakteryjnych zarówno właściwości biobójcze, jak i biosorpcyjne. W ramach publikacji [H2] przeprowadzono porównanie potencjalnych właściwości biobójczych oraz biosorpcyjnych trzech przedstawicieli GFMs tj. grafenu płatkowego, tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu (RGO). Uzyskane wyniki pokazały, że efektywność biosorpcyjna każdego z badanych GFMs była różna, w zależności od badanego szczepu bakterii. Nie ulegało natomiast wątpliwości, że badane GFMs nie posiadały właściwości biobójczych w stosunku do badanych komórek bakteryjnych. Właściwości biosorpcyjne porównano natomiast z nanotlenkiem glinu (nano- Al_2O_3). Wykazywał on bardzo dobre właściwości biosorpcyjne, często lepsze w odniesieniu do badanych GFMs. Pojawił się więc pomysł modyfikacji GFMs nanocząstkami Al_2O_3 . Celem było otrzymanie materiałów łączących korzystne właściwości GFMs i nano- Al_2O_3 . Na podstawie analizy literatury, zdecydowano się na wybór tlenku grafenu, jako podłoża dla modyfikacji nanocząstkami Al_2O_3 . Przeanalizowano możliwości kowalencyjnej modyfikacji GO celem otrzymania dobrego połączenia pomiędzy podłożem a nanocząstkami. Tlenek grafenu oferował w tym aspekcie największe szanse, z uwagi na obecność powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających tlen.

W ramach pracy [H13] wykonano pierwszą syntezę układu w postaci tlenku grafenu kowalencyjnie zmodyfikowanego nanocząstkami tlenku glinu. Przeprowadzona charakteryzacja materiału wykazała, że tlenowe grupy funkcyjne, występujące na powierzchni GO, uległy reakcji z prekursorem Al_2O_3 . W efekcie, GO uległ redukcji *in situ* do RGO w trakcie procesu modyfikacji GO nanocząstkami Al_2O_3 . Nanocząstki Al_2O_3 pokryły jednolicie powierzchnię RGO, co było zgodne z założeniem poczynionym w pracy. Jednocześnie, uzyskano patent [H14] na metodę wytwarzania oraz nanokompozyty RGO/ Al_2O_3 , przedstawione w pracy [H13]. Opracowana „sucha” (w środowisku nie zawierającym wody ani tlenu) metoda zol-żel syntezy nanokompozytu RGO/ Al_2O_3 okazała się jednak uciążliwa z uwagi na dużą reaktywność prekursora Al_2O_3 i konieczność prowadzenia procesu w atmosferze obojętnej z uwagi na potencjalne niebezpieczeństwo wybuchu czy samozapłonu

substratów reakcji. Konieczne stało się więc opracowanie łagodniejszej i bezpieczniejszej metody wytwarzania nanokompozytów RGO/Al₂O₃. Temu zagadnieniu poświęcona jest praca [H8]. Przeprowadzono proces modyfikacji RGO nanocząstkami Al₂O₃, z wykorzystaniem mniej reaktywnych odczynników a opracowaną metodę nazwano uproszczoną metodą zol-żel. Nowa metoda syntezy nanokompozytów RGO/Al₂O₃ pozwoliła na uzyskanie równie zadowalających wyników, w porównaniu do pracy [H13]. Uzyskano dobre pokrycie powierzchni RGO nanocząstkami oraz udowodniono zajście procesu kowalencyjnej modyfikacji powierzchni grafenu nanocząstkami. Patent [H14] objął także nową metodę wytwarzania nanokompozytów RGO/Al₂O₃, przedstawionych w pracy [H8]. Pojawił się jednak problem optymalizacji procesu i konieczność wyboru parametrów najkorzystniejszych dla syntezy nanokompozytów RGO/Al₂O₃. W ramach pracy [H5] przeprowadzono więc proces optymalizacji. Zbadano i porównano różne warianty syntezy i porównano właściwości nanokompozytów RGO/Al₂O₃ wytworzonych metodami opisanymi w pracach [H13] i [H8]. Dogłębnie przeanalizowano również możliwy przebieg reakcji i na tej podstawie określono najbardziej prawdopodobny mechanizm procesu. Na tym etapie badawczym, niezbędne było również określenie potencjalnych zagrożeń, związanych z produkcją nanokompozytów RGO/Al₂O₃ w przemyśle. W pracy [H12] przeanalizowano więc najbardziej prawdopodobne ścieżki dystrybucji RGO/Al₂O₃ w środowisku naturalnym i związane z tym zagrożenia dla poszczególnych ekosystemów.

Jednocześnie ciekawe pod względem możliwości zastosowania w filtracji wody pitnej wydawały się być układy z dodatkiem innych tlenków metali. W ramach dalszych prac badano właściwości bioaktywne układu RGO/TiO₂, którego metoda wytwarzania została zastrzeżona w ramach patentu [H10]. Następnie, w pracy [H7] zaprezentowano opracowaną uproszczoną metodę zol-żel wytwarzania nanokompozytów RGO/TiO₂ i wykazano zajście procesu kowalencyjnej modyfikacji powierzchni RGO nanocząstkami TiO₂. Wytworzony materiał nie wykazywał jednak właściwości biobójczych. Posiadał natomiast ciekawe właściwości elektrostatyczne w układach wodnych. Badania potencjału zeta wykazały, że obecność RGO modyfikowała właściwości elektrostatyczne układu RGO/TiO₂, z wartości ujemnych w stronę wartości dodatnich, co było najlepiej widoczne w roztworze NaCl. Następnie, w pracy [H3] układ RGO/TiO₂ rozszerzono o dodatek nanocząstek metali szlachetnych (Ag, Au, Pd). Opracowano oraz zastrzeżono w ramach patentu [H9] metodę wytwarzania nanohybrydowych sorbentów grafenowych z układu RGO/TiO₂-Me, gdzie M=Ag, Au lub Pd oraz zaproponowano prawdopodobny mechanizm modyfikacji powierzchni RGO nanocząstkami. Wytworzone materiały posiadały właściwości stymulujące wzrost bakterii, co pokazało ich potencjalną przydatność jako podłoża dla hodowli bakteryjnych. W przeciwieństwie do układów RGO/Al₂O₃-Me, otrzymane materiały nie wykazywały natomiast właściwości antibakteryjnych, co ostatecznie wykluczyło nanokompozyty z układu RGO/TiO₂-Me do zastosowań w filtracji wody pitnej. W dalszej pracy [H4] skoncentrowano się na porównaniu właściwości bioaktywnych układów stanowiących RGO modyfikowany nanocząstkami Al₂O₃, TiO₂, ZnO₂, SiO₂ a także nanocząstkami Ag. Otrzymane wyniki potwierdziły największą przydatność układu RGO/Al₂O₃-Ag do zastosowań biobójczych. RGO modyfikowany innymi tlenkami metali oraz nano-Ag wykazywał dużą aglomerację. Na podstawie wyników badań uzyskanych w pracach [H3, H4] zdecydowano się na kontynuację

prac nad układami RGO/Al₂O₃, modyfikowanymi dodatkiem nanocząstek metali szlachetnych.

Kolejnym krokiem było wytworzenie nanokompozytów wykazujących właściwości biobójcze. Na podstawie doświadczeń zdobytych w ramach wcześniejszych prac badawczych, zaproponowano włączenie do badanego układu RGO/Al₂O₃ nanocząstek o właściwościach bioaktywnych i wytworzenie układu nanohybrydowego tj. RGO/Al₂O₃-Me (gdzie: Me=metal szlachetny). W pracy [H6] opracowano metodę wytwarzania nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me (Me=Ag, Au lub Pd) oraz zaproponowano mechanizm modyfikacji powierzchni nanocząstkami. Jednocześnie, uzyskano patent [H11] na metodę wytwarzania oraz nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me, przedstawionych w pracy [H6 i H1]. Opisano także wpływ obecności tlenku grafenu na właściwości bioaktywne wytworzonych. Analiza właściwości antybakteryjnych wykazała działanie antybakteryjne nanokompozytów tylko w przypadku, gdy w składzie nanokompozytów znajdowały się nanocząstki Ag. Efekt antybakteryjny obserwowano dla płytek nanokompozytowych o składzie RGO/Al₂O₃-Ag. W przypadku układu RGO/Al₂O₃-Ag stwierdzono najbardziej widoczne działanie antybakteryjne przeciwko bakterii *Staphylococcus aureus*. W przypadku obecności innych metali szlachetnych (zwłaszcza Pd) stwierdzono niewielkie właściwości stymulujące wzrost niektórych szczepów bakteryjnych. W artykule udowodniono, że obecność Ag w składzie materiału jest niezbędna do otrzymania właściwości biobójczych nanokompozytów grafenowych. W ramach kolejnych prac, zbadano układ RGO/Al₂O₃-Me pod względem potencjalnych właściwości biosorpcyjnych oraz opracowano metodologię badania adsorpcji komórek bakteryjnych w wodnym układzie rzeczywistym, zawierającym żywe organizmy. W pracy [H1] wykonano badania właściwości biosorpcyjnych nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Me w stosunku do różnych szczepów bakterii tj. *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus sp.*, oraz *Sarcina sp.*. W artykule wykazano, że wszystkie wytworzone płytki nanokompozytowe charakteryzowały się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi wobec *Bacillus sp.* oraz bakterii *E. coli* w zakresie pH bliskim neutralnego, co potwierdziło ich przydatność do filtracji wody pitnej. Badania wykazały, że układ z dodatkiem nanosrebra charakteryzował się najlepszą bioadsorpcją. Analiza potencjału zeta ponadto wykazała, że układ RGO/Al₂O₃-Ag posiadał najbardziej efektywne właściwości adsorpcyjne w stosunku do bakterii *E. coli*, w całym badanym zakresie pH. Badania przeprowadzone w pracy [H1] wykazały ponadto przydatność parametru o nazwie potencjał zeta w badaniu wspomnianego procesu bioadsorpcji. Pokazano także złożoność problemu bioadsorpcji w sytuacji związanej z zastosowaniem nanomateriału o złożonej strukturze nanokompozytowej jako biosorbenta. Nanokompozyt o składzie RGO/Al₂O₃-Ag uznano także za najbardziej efektywny materiał, ponieważ posiadał zarówno właściwości bioadsorpcyjne jak i biobójcze. Ta ostatnia właściwość była związana z zawartością nanosrebra. Połączenie tych dwóch właściwości pozwoliło na skuteczne przyciąganie komórek bakteryjnych na powierzchnię nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Ag a następnie ich całkowitą dezaktywację.

Opracowanie nanohybrydowych układów bioaktywnych i biosorpcyjnych, wytworzonych metodą kowalencyjnej modyfikacji powierzchni grafenu nanocząstkami wymagało uzyskania szeregu danych, niedostępnych w literaturze przedmiotu, ich krytyczną analizę, syntezę oraz wykorzystanie na kolejnych etapach badawczych. W pracy założono, że aby wytworzone materiały były przydatne do zastosowania w filtracji wody pitnej, powinny wykazywać w stosunku do komórek bakteryjnych zarówno właściwości biobójcze, jak i biosorpcyjne.

Celem naukowym prowadzonych badań było opracowanie nanohybrydowych układów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem grafenu, wytworzonych metodą kowalencyjnej modyfikacji powierzchni grafenu nanocząstkami. Tematyka pracy habilitacyjnej dotyczyła modyfikacji materiałów grafenowych z wykorzystaniem nanocząstek oraz badaniami ich potencjału zeta, bioaktywności i związanego z nią zjawiska biosorpcji.

Do szczególnych osiągnięć autorki w tym obszarze zaliczyć można:

1. Zaprojektowanie struktury i składu chemicznego nanokompozytowych układów z udziałem materiałów grafenowych tj. układów RGO/tlenek metalu (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnO_2), RGO/ TiO_2 -Me a także układów RGO/ Al_2O_3 -Me, charakteryzujących się właściwościami bioaktywnymi i biosorpcyjnymi.

2. Opracowanie innowacyjnych metod kowalencyjnej modyfikacji materiałów grafenowych nanocząstkami (tj. metody „suchej” i „uproszczonej” zol-żel) oraz wykonanie optymalizacji parametrów syntezy. Uzyskane wyniki pozwoliły na opracowanie zgłoszeń patentowych, dotyczących wytwarzania nanokompozytu RGO/ Al_2O_3 dwiema metodami, oraz nanokompozytów RGO/ TiO_2 , RGO/ TiO_2 -Me i RGO/ Al_2O_3 -Me.

3. Potwierdzenie istnienia kowalencyjnego połączenia pomiędzy powierzchnią materiału grafenowego a nanocząstkami, oraz zaproponowanie mechanizmu wytwarzania nanokompozytowych układów RGO/ TiO_2 , RGO/ TiO_2 -Me oraz RGO/ Al_2O_3 i RGO/ Al_2O_3 -Me, związanego z redukcją *in situ* GO do RGO.

4. Wykonanie kompleksowej i wnikliwej charakteryzacji morfologii, struktury oraz właściwości fizykochemicznych wytworzonych nanokompozytowych układów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem materiałów grafenowych.

5. Zbudowanie unikatowego warsztatu badawczego, pozwalającego na analizę właściwości bioaktywnych oraz biosorpcyjnych układów nanokompozytowych z udziałem grafenu, opartego na doświadczeniu i nowatorskiej metodyce badawczej.

Celem aplikacyjnym prowadzonych badań było potwierdzenie zakładanych właściwości, o charakterze aplikacyjnym, nanokompozytowych układów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem grafenu, w aspekcie oczyszczania wody pitnej. ***Do szczególnych osiągnięć autorki w tym obszarze zaliczyć można:***

1. Wykazanie właściwości biobójczych dla układu nanokompozytowego, stanowiącego RGO modyfikowany nanocząstkami Al_2O_3 -Ag, SiO_2 -Ag oraz ZnO_2 -Ag.

2. Wykazanie efektywnych właściwości biosorpcyjnych dla układu nanokompozytowego, stanowiącego RGO modyfikowany nanocząstkami Al_2O_3 -Au oraz Al_2O_3 -Ag.

3. Wybór nanokompozytu o składzie RGO/Al₂O₃-Ag jako najbardziej efektywnego materiału pod względem zakładanych właściwości bioadsorpcyjnych jak i biobójczych. Połączenie tych dwóch parametrów pozwoliło na skuteczne przyciąganie komórek bakteryjnych na powierzchnię nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Ag a następnie ich całkowitą dezaktywację.

Wytworzone materiały zbadano w kompleksowy i wnikliwy sposób, co pozwoliło na potwierdzenie założonych właściwości aplikacyjnych i wybór spośród badanej grupy układów, charakteryzujących się optymalnymi właściwościami bioaktywnymi i biosorpcyjnymi. Tym samym, potwierdzono zasadność zastosowania nanokompozytowych układów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem grafenu, w filtracji wody. Wykazano ich walory aplikacyjne w zastosowaniu do oczyszczania wody z mikroorganizmów.

Wyniki prac wymienionych w tym opracowaniu tworzą spójny i logiczny ciąg tematyczny, w którym na drodze do opracowania nanohybrydowych materiałów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem grafenu, stworzono nową wiedzę oraz unikatowy warsztat badawczy, pozwalające na: zaprojektowanie wymaganej struktury nanokompozytowej i składu chemicznego, opracowanie nowych metod kowalencyjnej modyfikacji powierzchni grafenu nanocząstkami oraz ich optymalizację, a także analizę mechanizmów odpowiedzialnych za kowalencyjną modyfikację powierzchni.

Przedstawione wyniki badań związane są z oryginalnymi osiągnięciami naukowymi autorki i stanowią znaczący wkład do stanu wiedzy, dotyczącego materiałów bioaktywnych i biosorpcyjnych z udziałem materiałów grafenowych. Należy zauważyć że tematyka pracy habilitacyjnej nie pokrywa się z tematyką pracy doktorskiej, w której badano właściwości biobójcze nanomateriałów nie zawierających dodatku grafenu.

Należy również zaznaczyć, że istotny wkład autorki w powstanie wszystkich prac składających się na serię monotematyczną polegał także na opracowaniu koncepcji i założeń przedstawionych artykułów, koordynację prowadzonych badań oraz procesu publikacyjnego w roli autora korespondencyjnego.

Wszystkie prace wchodzące w skład dzieła powstały w wyniku realizacji projektu Sonata pt. *Zaawansowane techniki badania in situ zjawiska sorpcji bakterii na powierzchni nowych nanohybrydowych sorbentów grafenowych w układach wodnych* (UMO-2013/09/D/ST8/04001), finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, w którym autorka pełniła rolę Kierownika.

6. Literatura

- [1] Neto AC, Guinea F, Peres NM (2006) *Drawing conclusions from graphene*. Phys. World 19:33–37.
- [2] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA (2004) *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Sci. 306:666–669.
- [2] Sanchez VC, Jachak A, Hurt RH, Kane AB (2011) *Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review*. Chem. Res. Tox. 25:15–34.
- [3, H15] Jastrzębska AM, Kurtycz P, Olszyna AR (2012) *Recent advances in Graphene Family Materials toxicity investigations*. J. Nanopart. Res. 14 (12):1-21.**
- [4] Castro Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK (2009) *The electronic properties of graphene*. Rev. Mod. Phys. 81:109-162.
- [5] Frank IW, Tanenbaum DM, van der Zande AM, McEuen PL (2007) *Mechanical properties of suspended graphene sheets*. J. Vac. Sci. Technol. B 25:2558-2561.
- [6] Ominato Y, Koshino M (2013) *Orbital magnetism of graphene nanostructures*. Solid State Commun. 175-176:51-56.
- [7] Pallecchi E, Lafont F., Cavaliere V, Schpfer F, Mailly D, Poirier W, Ouerghi A (2014) *High Electron Mobility in Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) via post-growth annealing under hydrogen*. Sci. Reports 4:4558, doi: 10.1038/srep04558.
- [8] Pop E, Varshney V, Roy AK (2012) *Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications*. MRS Bull. 37:1273-1281.
- [9] Zhang Y, Mo G, Li X, Zhang W, Zhang J, Ye J, Huang X, Yu C (2011) *A graphene modified anode to improve the performance of microbial fuel cells*. J. Power Sources 196:5402-5407.
- [10] Petrone N, Meric I, Hone J, Shepard KL (2013) *Graphene Field-Effect Transistors with Gigahertz-Frequency Power Gain on Flexible Substrates*. Nano Lett. 13:121-125.
- [11] Yin Z, Zhu J, He Q, Cao X, Tan C, Chen H, Yan Q, Zhang H (2014) *Graphene-Based Materials for Solar Cell Applications*. Adv. Energy Mater. 4 (1300574):1-19.
- [12] Shao Y, Wang J, Wu H, Liu J, Aksay IA, Lin Y (2010) *Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review*. Electroanal. 22:1027-1036.
- [13] Kucinskis G, Bajars G, Kleperis J (2013) *Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review*. J. Power Sources 240:66-79.
- [14] Garg B, Bisht T, Ling Y-C (2014) *Graphene-Based Nanomaterials as Heterogeneous Acid Catalysts: A Comprehensive Perspective*. Molecules 19:14582-14614.
- [15] BBS Research (2013) *Graphene: Technologies, Applications and Markets, BBC Research. Market Forecasting*, September 2013, www.bbcresearch.com.
- [16] Radic S, Geitner NK, Podila R, Käkinen A, Chen P, Ke PC, Ding F (2013) *Competitive Binding of Natural Amphiphiles with Graphene Derivatives*. Sci. Rep. 3:1-8.

- [17] Akhavan O, Ghaderi E (2010) *Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria*, ACS Nano 10(4):5731-5736.
- [18] Hu W, Peng C, Luo W, Lv M, Li X, Li D, Huang Q, Fan C (2010) *Graphene-based antibacterial paper*. ACS Nano 7(4):4317–4323.
- [19] Liu S, Zeng TH, Hofmann M, Burcombe E, Wei J, Jiang R, Kong J, Chen Y (2011) *Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress*. ACS Nano 5(9): 6971–6980.
- [20] Wang G, Qian F, Saltikov CW, Jiao Y, Li Y (2011) *Microbial reduction of graphene oxide by Shewanella*. Nano Res. 6(4):563–570.
- [21] Akhavan O, Ghaderia E (2012) *Escherichia coli bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner*. Carbon 50:1853–1860.
- [22] Kurantowicz N, Sawosz E, Jaworski S, Kutwin M, Strojny B, Wierzbicki M, Szeliga J, Hotowy A, Lipińska L, Koziński R, Jagiełło J, Chwalibog A (2015) *Interaction of graphene Family materials with Listeria monocytogenes and Salmonella enterica*. Nanoscale. Res. Lett. 10(23), doi: 10.1186/s11671-015-0749-y.
- [23, H2] Jastrzębska AM, Karwowska E, Kostecki M, Olszyna AR (2017) Bacterial adsorption with graphene family materials compared to nano-alumina, Main Group Chem. 16:175-190.**
- [24] Li Y-H, Ding J, Luan ZK, Di ZC, Zhu YF, Xu CL, Wu DH, Wei BQ (2003) *Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes*. Carbon 41(14):2787-2792.
- [25] Li QL, Yuan DX, Lin QM (2004) *Evaluation of multiwalled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples*. J. Chromatogr. 1026:283-288.
- [26] Peng X, Luan Z, Ding J, Di Z, Li Y, Tian B (2005) *Ceria nanoparticles supported nanotubes for the removal of arsenate from water*, Mater. Lett. 59:399-403.
- [27] Mangun CL, Yue ZR, Economy J, Maloney S, Kemme P, Cropek D (2001) *Adsorption of organic contaminants from water using tailored ACFs*. Carbon. Chem. Mater. 13:2356-2360.
- [28] Yantasee W, Lin Y, Fryxell GE, Busche BJ, Birnbaum JC (2003) *Removal of heavy metals from aqueous solution using novel nanoengineered sorbents: Self-assembled carbamoylphosphonic acids on mesoporous silica*. Separ. Sci. Technol. 38(15):3809-3825.
- [29] Marshall KC, Stout R, Mitchell R (1971) *Mechanisms of the initial events in the sorption of marine bacteria to surfaces*. J. Gen. Microbiol. 68:337-48.
- [30] Mozes N, Marcha F, Hermesse MP, Van Haecht JL, Reuliaux I, Leonard AJ, Rouxhet PG (1987) *Immobilization of microorganisms by adhesion: interplay of electrostatic and non-electrostatic interactions*. Biotechnol. Bioeng. 30:439-50.

- [31] Daniels SL, *Mechanisms involved in sorption of microorganisms to solid surfaces*, Ed: Bitton G, Marshall KC, *Adsorption of microorganisms to surfaces*, New York, NY, Wiley, 1980, 7-58.
- [32] Martinez-Martinez L, Pascual A, Perea EJ (1991) *Kinetics of adherence of mucoid and non-mucoid Pseudomonasaeruginosa to plastic catheters*. J. Med. Microbiol. 34:7-12.
- [33] Marshall KC (1992) *Biofilm: an overview of bacterial adhesion, activity and control at surfaces*. ASM News 58:202-207.
- [34] Gannon JT, Tan Y, Baveye P, Alexander M (1991) *Effect of Sodium chloride on transport of bacteria in a saturated aquifer material*. Appl. Environ. Microbiol. 57:2497-2501.
- [35] Ellwood DC, Keevil CW, Marsh PD, Brown CM, Wardell JN (1982) *Surface-associated growth*. Philos. Trans. R. Soc. London. 297:517-532.
- [36] Scholl MA, Mills AL, Herman JS, Hornberger GM (1990) *The influence of mineralogy and solution chemistry on the attachment of bacteria to representative aquifer materials*. J. Contam. Hydrol. 6:321-336.
- [37] Krekeler C, Ziehr H, Klein J (1991) *Influence of physicochemical bacterial surface properties on adsorption to inorganic porous supports*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 35:484-490.
- [38] Huysman F, Verstraete W (1993) *Water-facilitated transport of bacteria in unsaturated soil columns: influence of cell surface hydrophobicity and soil properties*. Soil. Biol. Biochem. 25:83-90.
- [39] Fletcher M, Loeb GI (1979) *Influence of substratum characteristics on the attachment of a marine pseudomonas to soil surfaces*. Appl. Environ. Microbiol. 37:67-72.
- [40] Kłodzińska E, Szunski M, Dziubakiewicz E, Hrynkiewicz K, Skwarek E, Janusz W, Buszewski B (2010) *Effect of zeta potential value on bacterial behavior during electrophoretic separation*. Electrophoresis 31:1590-1596.
- [41] van Loosdrecht MCM, Lyklema J, Norde W, Schraa G, Zehnder AJB (1987) *Electrophoretic mobility and hydrophobicity as a measure to predict the initial steps of bacterial adhesion*. Appl. Environ. Microbiol. 53:1898-1901.
- [42] Dikusar MM (1940) *Adsorption of bacteria and its effect on microbial processes*. Mikrobiologiya 9:895-908.
- [43] Santoro T, Stotzky G (1968) *Sorption between microorganisms and clay minerals as determined by the electrical sensing zone particle analyzer*. Can. J. Microbiol. 14:299-307.
- [44] Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GC (2008) *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*. Nat Nanotechnol 3:101-105.
- [45] Fonte ES, Amado AM, Meirelles-Pereira F, Esteves FA, Rosado AS, Farjalla VF (2013) *The combination of Different Carbon Sources Enhances Bacterial Growth Efficiency in Aquatic Ecosystems*. Microb. Ecol. 66(4):871-878.

- [46] Soni KA, Balasubramanian AK, Beskok A, Pillai SD (2008) *Zeta Potential of Selected Bacteria in Drinking Water When Dead, Starved, or Exposed to Minimal and Rich Culture Media*. *Current Microbiol.* 56:93-97.
- [47] Bruinsma GM, Rustema-Abbing M, van der Mei HC, Busscher HJ (2001) *Effects of cell surface damage on surface properties and adhesion of Pseudomonas aeruginosa*. *J. Microbiol. Methods* 45:95-101.
- [48, H12] Jastrzębska AM, Olszyna AR (2015) *The ecotoxicity of Graphene Family Materials: current status, knowledge gaps and future needs*. *J. Nanopart. Res.* 17(1):1-21.**
- [49] Shen X, Wu J, Bai S, Zhou H (2010) *One-pot solvothermal syntheses and magnetic properties of graphene-based magnetic nanocomposites*. *J. Alloys Comp.* 506:136-140.
- [50] Wu J, Shen X, Jiang L, Wang K, Chen K, *Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-line graphene/ZnO nanocomposites* (2010) *Appl. Surf. Sci.* 256:2826-2830l.
- [51] Zhang Y, Tang Z-R, Fu X, Xu Y-J (2010) *TiO₂-Graphene Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is TiO₂-Graphene Truly Different from Other TiO₂-Carbon Composite Materials?*. *ACS Nano* 4(12):7303-7314.
- [52] Watcharotone S, Dikin DA, Stankovich S, Piner R, Jung I, Dommett GHB (2007) *Graphene-silica composite thin films as transparent conductors*. *Nano Lett* 7(7):1888-1892.
- [53] Tian J, Liu Y, Tian S, Liu D, Liu C (2015) *Fabrication of alumina/graphene composite and its catalytic application property in the selective hydrodesulfurization of fcc gasoline oil*. www.paper.edu.cn/en_releaspaper/downPaper/201203-189.html.
- [54, H13] Jastrzębska AM, Olszyna AR, Jureczko J, Kunicki AR (2015) *New reduced graphene oxide/alumina (RGO/Al₂O₃) nanocomposite: innovative method of synthesis and characterization*. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12(3):522-528.**
- [55, H14] Kunicki A, Olszyna A, Jastrzębska A, Jureczko J, Kurtycz P, zgłoszenie P.400553, data zgłoszenia: 30.08.2012, numer prawa wyłącznego: PAT.225568, tytuł: *Sposób otrzymania modyfikowanych płatków grafenu, ochrona na terenie Polski, ochrony udzielił Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej***
- [56, H8] Jastrzębska AM, Karcz J, Letmanowski R, Zabost D, Ciecierska E, Zdunek J, Karwowska E, Siekierski M, Olszyna A, Kunicki A (2016) *Synthesis of the RGO/Al₂O₃ core-shell nanocomposite flakes and characterization of their unique electrostatic properties using zeta potential measurements*. *Appl. Surf. Sci.* 362:577-594.
- [57, H5] Jastrzębska AM, Jureczko J, Karcz J, Kunicki A, Ziemkowska W, Olszyna A (2017) *Controlled synthesis of graphene oxide/alumina nanocomposites using a new dry sol-gel method of synthesis*. *Chem. Pap.* 71:579-595.
- [58] Wang S, Chia PJ, Chua LL, Zhao LH, Png RQ, Sivaramakrishnan (2008) *Band-like transport in surface-functionalized highly solution-processable graphene nanosheets*. *Adv. Mater.* 20(18):3440-3446.

- [59] Keller A, Wang H, Zhou D, Lenihan HS, Cherr G, Cardinale BJ, Miller R, Ji Z (2010) *Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices*. Environ. Sci. Technol. 44:1962-1967.
- [60] Stankovich S, Piner RD, Chen XQ, Wu NQ, Nguyen ST, Ruoff RS (2006) *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide on the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)*. J. Mat. Chem. 16:155-158.
- [61] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y (2007) *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon 45:1558-1565.
- [62] Mikolajczyk A, Gajewicz A, Rasulev B, Schaeublin N, Maurer-Gardner E, Hussain S, Leszczynski J, Puzyn T (2015) *Zeta Potential for Metal Oxide Nanoparticles: A Predictive Model Developed by a Nano-Quantitative Structure–Property Relationship Approach*. Chem. Mater. 27(7):2400-2407.
- [63] Peter A, Mihaly-Cozmuta L, Mihaly-Cozmuta A, Nicula C, Jastrzębska A, Kurtycz P, Olszyna A (2015) *Morphology, structure, and photoactivity of two types of graphene oxide/TiO₂ composites*. Chem. Pap. 69:839-855.
- [64] Liang Y, Wang H, Sanchez Casalongue H, Chen Z, Dai H (2010) *TiO₂ nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials*. Nano Res. 3(10):701-705.
- [65] Zhang H, Shuang S, Wang G, Guo Y, Tong X, Yang P, Chen A, Dong C, Qin Y (2015) *TiO₂-graphene hybrid nanostructures by atomic layer deposition with enhanced electrochemical performance for Pb(II) and Cd (II) detection*. RSC Adv. 5:4343-4349.
- [66] Zhang H, Xu P, Du G, Chen Z, Oh K, Pan D, Jiao Z (2011) *A facile one-step synthesis of TiO₂/graphene composites for photodegradation of methyl orange*. Nano Res. 4:274-283.
- [67] Chang BYS, Huang NM, An'amt MN, Marlinda AR, Norazriena Y, Muhamad MR (2012) *Facile hydrothermal preparation of titanium dioxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite*. Int. J. Nanomed. 7:3379-3387.
- [68] Fan W, Lai Q, Zhang Q, Wang Y (2011) *Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution*. J. Phys. Chem. C 115:10694-10701.
- [69] Guo J, Zhu S, Chen Z, Li Y, Yu Z, Liu Q, Zhang D (2011) *Sonochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles on graphene for use as photocatalyst*. Ultrason. Sonochem. 18:1082-1090.
- [70] Zhang YH, Tang ZR, Fu XY, Xu YJ (2010) *TiO₂-graphene nanocomposites for gasphase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂- graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials?*. ACS Nano 4:7303-7314.
- [71] Williams G, Seger B, Kamat PV (2008) *TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide*. ACS Nano 2:1487-1491.
- [72, H7] Jastrzębska AM, Karcz J, Letmanowski R, Zabost D, Ciecierska E, Siekierski M, Olszyna A (2016) *Synthesis of RGO/TiO₂ nanocomposite flakes and characterization of*

their unique electrostatic properties using zeta potential measurements. J. Alloy. Compd. 679:470-484.

[73, H10] Jureczko J, Kunicki A, Jastrzębska A, Olszyna A, zgłoszenie P.411393, data zgłoszenia: 26.02.2015, numer prawa wyłącznego: PAT.226568, tytuł: *Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu*, ochrona na terenie Polski, ochrony udzielił Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

[74] Xu C, Wang X, Zhu JW (2008) *Graphene-Metal Particle Nanocomposites*, J. Phys. Chem. C 112:19841-19845.

[75] Xu C, Wang X, Zhu JW (2008) *Graphene-Metal Particle Nanocomposites*, J. Phys. Chem. C 112:19841-19845.

[76] Muszynski R, Seger B, Kamat PV (2008) *Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles*. J. Phys. Chem. C 112(14):5263-5266.

[77] Wang G, Wang B, Wang X, Park J, Dou S, Ahn H., Kim K (2009) *Sn/graphene nanocomposite with 3D architecture for enhanced reversible lithium storage in lithium ion batteries*. J. Mater. Chem. 19:8378-8384.

[78] Chook SW, Chia CH, Sarani Z, Ayob MK, Chee KL, Neoh HM, Huang NM (364) *Silver Nanoparticles - Graphene Oxide Nanocomposite for Antibacterial Purpose*. Adv. Mater. Res. 364:439-443.

[79] Liu L, Bai H, Liu J, Sun DD (2013) *Multifunctional graphene oxide-TiO₂-Ag nanocomposites for high performance water disinfection and decontamination under solar irradiation*. J. Hazard Mat. 261:214-223.

[80] Yang X, Quin J, Jiang Y, Chen K, Yan X, Zhang D, Li R, Tang H (2015) *Fabrication of P25/Ag₃PO₄/graphene oxide heterostructures for enhanced solar photocatalytic degradation of organic pollutants and bacteria*. Appl. Catal. B: Environ. 166-167:231-240.

[81] Vasilaki E, Georgaki I, Vernardou D, Vamvakaki M, Katsarakis N (2015) *Ag-loaded TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic activity*. Appl. Surf. Sci. 353:865-872.

[82, H4] Jastrzębska AM, Derecka A, Karwowska E, Płasek A, Wojciechowski T, Ziemkowska W, Olszyna A (2017) *Comparative Assessment of Biocidal Activity of Different RGO/Ceramic Oxide-Ag Nanocomposites*. J. Nano Res. 47:89-95.

[83, H3] Jastrzębska AM, Karcz J, Karwowska E, Fiedorczuk A, Olszyna A (2017) *Synthesis and Bioactivity of RGO/TiO₂-Noble Metal Nanocomposite Flakes*. J. Nano Res. 47:33-48.

[84, H9] Jureczko J, Kunicki A, Jastrzębska A, Olszyna A, zgłoszenie P.411401, data zgłoszenia: 26.02.2015, numer prawa wyłącznego: PAT.227753, tytuł: *Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu oraz modyfikowane powierzchniowo płatki grafenu*, ochrona na terenie Polski, ochrony udzielił Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej.

[85, H6] Jastrzębska AM, Karcz J, Karwowska E, Fiedorczuk A, Olszyna A (2016) *Synthesis and Bioactivity of Reduced Graphene Oxide/Alumina-Noble Metal Nanocomposite Flakes*. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 13(5)856-870.

[86, H11] Jureczko J, Kunicki A, Jastrzębska A, Olszyna A, zgłoszenie P.411404, data zgłoszenia: 26.02.2015, numer prawa wyłącznego: PAT.227754, tytuł: *Sposób otrzymywania modyfikowanych płatków grafenu oraz modyfikowane powierzchniowo płatki grafenu*, ochrona na terenie Polski, ochrony udzielił Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

[87, H1] Jastrzębska AM, Karcz J, Karwowska E, Fiedorczuk A, Olszyna A (2017) *Biosorption properties of the RGO/Al₂O₃ nanocomposite flakes modified with Ag, Au and Pd for water purification*. J. Alloy. Compd. 724:869-878.

7. Przyszłe cele badawcze

Wyniki uzyskane w ramach mojej dotychczasowej pracy badawczej skłaniają mnie do kontynuowania tematyki związanej z materiałami o strukturze 2D w Zakładzie Materiałów Ceramicznych i Polimerowych, Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W ramach przyszłych prac będę koncentrować się nad badaniami kryształów dwuwymiarowych faz MXenes, tj. karbidków i azotków lekkich metali przejściowych. W dalszym ciągu będę koordynować przebieg prac nad optymalizacją metody ekspandowania faz MAX do MXenes a także ich delaminacji do kryształów 2D, przy współpracy z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej (zespół Dr hab. inż. Wandy Ziemkowskiej, Prof. PW) oraz Akademią Górniczo-Hutniczą w Krakowie (zespół Dr inż. Leszka Chlubnego). Będę również prowadzić prace nad różnymi parametrami delaminacji kryształów 2D ze struktur ekspandowanych faz MXenes, celem osiągnięcia kontroli nad ich morfologią i strukturą. Planuję także rozwijać dalszą współpracę z Wydziałem Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska (zespół Prof. Dr hab. Ewy Karwowskiej) oraz Wydziałem Chemicznym (zespół Dr hab. inż. Michała Chudego, Prof. PW) w zakresie badań biologicznych wytwarzanych kryształów 2D faz MXenes. W ramach prac w zespole Prof. Dr hab. inż. Andrzeja Olszyny, będę także kontynuować badania nad modyfikacją materiałów 2D z wykorzystaniem metod chemicznych, do zastosowania w różnych dziedzinach nauki i techniki.

Dr inż. Agnieszka Jastrzębska