

Prof. dr hab. Halina Kaczmarek
Em. prac. Katedry Chemii Biomedycznej i Polimerów,
Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: halina@umk.pl

Toruń, 22.08.2024

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Niny Tarnowicz-Staniak zatytułowanej
“Gold Nanoparticles as Components of Advanced Hybrid Materials Employing Light
to Control the Course of Chemical Processes”
 (“Nanocząstki złota jako komponenty zaawansowanych materiałów hybrydowych
wykorzystujących światło do kontroli przebiegu procesów chemicznych”)**

Uwagi ogólne i cel rozprawy doktorskiej

Mgr inż. Nina Tarnowicz-Staniak zrealizowała pracę doktorską pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Katarzyny Matczyszyn w grupie zajmującej się nano-biofotoniką (obecnie jest to Instytut Materiałów Zaawansowanych) na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, a ko-promotorem był dr Marek Grzelczak z Centro de Física de Materiales, w San Sebastian w Hiszpanii.

Autorka sformułowała bardzo ambitne cele biorąc pod uwagę zalecenia UE dotyczące nowych, przyszłościowych materiałów oraz rozwoju współczesnej nauki i technologii. Sprecyzowała też szczegółowe hipotezy, klarownie przedstawione w postaci graficznej (Schemat 1, str. 15).

Celem Jej pracy było projektowanie, otrzymywanie i charakterystyka wielofunkcyjnych układów fotoaktywnych (plazmoniczno-fotochromowych) oraz ich wykorzystanie do kontroli procesów chemicznych. Materiałami wybranymi jako przedmiot badań są zarówno pochodne azobenzenu (Azo) jako substancje fotochromowe (znane jako fotoprzełączniki), plazmonowe nanocząstki złota o specyficznej (prętopodobnej lub sferycznej) geometrii oraz nanowłókna celulozowe (CNF) pełniące rolę nośników substancji aktywnych.

Aby zrealizować postawione cele, należało wyjaśnić zjawiska zachodzące pod wpływem światła w badanych układach, możliwe interakcje między składnikami oraz określić czułość optyczną nanocząstek złota osadzonych na włóknach celulozy oraz ich wpływ na właściwości chromoforów azowych. Z punktu widzenia konkretnych zastosowań konieczna jest stabilność otrzymanych materiałów w różnych warunkach, co również było przedmiotem badań.

W rezultacie powstała interdyscyplinarna, wielowątkowa praca z zakresu nauk chemicznych/fotochemicznych, inżynierii materiałowej i nanotechnologii.

Efektom zrealizowanej rozprawy są dwie publikacje w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym: pierwsza w *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020 i druga – aktualnie w ponownej recenzji w czasopiśmie *Small*, Wiley (dostępna w *ChemRxiv*). Dwa kolejne artykuły są w przygotowaniu.

Należy podkreślić, że nanocząstki metali szlachetnych ze względu na swoje unikalne właściwości optyczne, powierzchniowe i biologiczne są obiektem współczesnych trendów badawczych i znajdują już zastosowania np. w elektronice, katalizie, czy biomedycynie. Również związki fotochromowe, które można zaliczyć do klasy materiałów inteligentnych, od wielu lat cieszą się niesłabnącym powodzeniem. Mimo dużego postępu w badaniach nad

tego typu materiałami, uzyskanie innowacyjnych, wielofunkcyjnych układów przeznaczonych do konkretnych zastosowań oraz pełny opis zachodzących w nich zjawisk nie należy do zadań trywialnych. Zatem wybór tematyki i postawione cele uważam za trafne.

Charakterystyka i ocena merytoryczna rozprawy

Po przedstawieniu motywacji i celu badań, Autorka zamieściła obszernie wprowadzenie składające się z 4 podrozdziałów ściśle związanych tematycznie z Jej badaniami. Poczynając od wprowadzenia pojęć podstawowych (nanocząstki, plazmony i efekty rezonansowe), szczegółowo opisano tu m. in. syntezę nanocząstek Au, zjawiska obserwowane pod wpływem działania plazmonów (lokalne wzmocnienie natężenia pola elektrycznego, wysokoenergetyczne nośniki ładunku, mechanizmy fotokatalizy, efekty termiczne) - zilustrowane odpowiednimi przykładami; scharakteryzowano strukturę i właściwości celulozy, jej modyfikacje oraz nanokompozyty celulozy ze złotem i barwnikami, a także hybrydowe układy związków azobenzenowych z nanocząstkami Au.

Rozdziały te, w oparciu o przegląd współczesnej literatury, w sposób wyczerpujący ujmują omawiane zagadnienia i stanowią dobre wprowadzenie do części eksperymentalnej. Warto dodać, że w związku z lawinową ilością pojawiających się na ten temat publikacji, problemem jest często nadmiar informacji, wobec czego Doktorantka musiała dokonać odpowiedniego wyboru prac cytowanych. Bibliografia jest jednak bardzo obszerna, w sumie liczy aż 475 pozycji (są to głównie oryginalne artykuły naukowe z ostatnich lat ale też monografie i informacje internetowe), co świadczy o pracowitości Doktorantki i dużej skrupulatności w studiowaniu tematu. Stanowi też zbiór materiałów do ewentualnej pracy przeglądowej. Moim zdaniem, cenne jest zestawienie prac dotyczących materiałów hybrydowych na bazie azozwiązków i nanocząstek Au (przedstawione w Tabeli 1, str. 75), które pozwoliło Doktorantce sprecyzować kierunki badań własnych.

Część eksperymentalna zatytułowana *Results, discussion, and methodology* składa się z 4 kompletnych rozdziałów. Każdy z nich rozpoczyna się od ponownego podania uściślonego celu (*Motivation*), po czym opisane są materiały i techniki, a następnie wyniki z dyskusją i wnioski. Przy takiej strukturze nie udało się uniknąć pewnych powtórzeń, jednak nie uważam tego za wadę. Każdy rozdział stanowi odrębną publikację ale łączy je wspólna, stopniowo rozwijana tematyka.

Pierwsza część (*Chapter 3. Cellulose as a Robust Scaffold for the Stabilization of Gold Nanorods in the Photocatalytic Regeneration of Cofactor Molecules*) prezentuje wyniki dotyczące celulozy zawierającej plazmonowe nanopręty Au/Pd. Ten układ wykorzystano jako fotokatalizator modelowej reakcji - regeneracji utlenionej formy dinukleotydu nikotynamidoadeninowego (NAD^+) w obecności mrówczanu sodu. Jest to reakcja redoks, która zachodzi w organizmach żywych. Forma utleniona (NAD^+) i zredukowana (NADH) tego kofaktora różni się absorpcją w zakresie widzialnym, co wykorzystano do ich detekcji i monitorowania przebiegu reakcji.

Synteza nanoprętów Au/Pd oraz nanokompozytów z celulozą została wykonana w odpowiednim reżimie, ponieważ bardzo wiele czynników ma wpływ na finalne właściwości struktur plazmonowych, czego Autorka jest w pełni świadoma. W pierwszym etapie otrzymano nanocząstki Au (AuNRs) metodą redukcji kwasu tetrachlorozłotowego(III), HAuCl_4 , a następnie w ich obecności zredukowano tetrachloroplatynian(II) potasu, K_2PdCl_4 . Uzyskano układ Ag/Pd o różnej zawartości Pd (10, 25 i 41 % mol.), który stabilizowano za pomocą środka powierzchniowo czynnego - bromku cetylotrimetyloamoniowego, CTAB.

W zależności od stężenia CNF i CTAB powstawały kompozycje o różnej lepkości (roztwory jednorodne, z podziałem faz lub w postaci żelu).

Konieczność stabilizacji nanocząstek plazmonowych w taki sposób, aby nie pogarszać właściwości katalitycznych wymagała doboru odpowiedniego czynnika. Takie stabilizujące działanie wykazały nanowłókna celulozowe, które jednocześnie pełniły rolę rusztowania. W szczegółowym opisie otrzymywania tych układów użyto słowa *titrated* („each nanoparticles dispersion was titrated”, str. 87, podobnie dalej). Chyba raczej chodzi o wkraplanie (dozowanie) i mieszanie roztworów, a nie miareczkowanie? A może było to miareczkowanie strąceniowe?

Wskutek modyfikacji zarówno nanowłókien celulozy jak i nanocząstek metalicznych, uzyskano kompozyt, w którym występują silne oddziaływania elektrostatyczne dzięki przeciwnym ładunkom na obu składnikach.

Szczegółowe badania przeprowadzono na próbkach AuPdNR-CNF otrzymanych z wyodrębnionej frakcji stałej pojawiającej się podczas podziału fazowego. Analiza spektroskopowa pozwoliła na wyznaczenie optymalnego (z punktu widzenia właściwości plazmonowych) stężenia nanocelulozy, CTAB i nanocząstek Au. Cenną cechą otrzymanych nanokompozytów jest niezależność od pH tj. ich trwałość zarówno w środowisku kwaśnym jak i alkalicznym.

Kolejne eksperymenty potwierdziły możliwość wykorzystania tych nanokompozytów jako fotokatalizatorów do odzysku koenzymu NADH w reakcji redoks ($\text{NAD}^+ \rightarrow \text{NADH}$). Wykazano, że konieczne jest użycie Pd w tym procesie i że ze wzrostem jego zawartości rośnie wydajność reakcji. Kolejnymi czynnikami wpływającymi na wydajność były: stężenie plazmonowych cząstek Au oraz pH. Udowodniono też, że w tych warunkach nanoceluloza jest nieaktywna, natomiast działanie katalityczne powoduje dehydrogenację mrówczanu sodu. Ciekawą obserwacją jest to, że światło indukuje reakcję redoks, która dalej jest kontynuowana nawet w ciemności, chociaż obecność fotokatalizatora jest niezbędna. Kolejne etapy badań dotyczyły ustalenia wpływu temperatury i obecności CTAB na fotokatalizę oraz zmian aktywności katalitycznej przy kilkukrotnym wykorzystaniu kompozytu AuPdNR-CNF. Jak widać, Doktorantka dołożyła starań, żeby uwzględnić różnorodne czynniki wpływające na ten proces. W efekcie uzyskała kompleksowy obraz badanej fotokatalizy.

Druga część pracy (*Chapter 4. Plasmonic-Photochromic Hybrid Materials Exhibiting Water-Functionality*) dotyczy układów nanocząstek Au z monopodstawionymi pochodnymi azobenzenu (zawierającymi różne podstawniki, w tym końcowe grupy tiolowe - AzoSH, cykliczne disiarczkowe - AzoSS, glicynę - AzoGly), które posłużyły do otrzymania kompozytów na bazie celulozy. Szczegółowe cele bardzo przejrzyście przedstawiono w postaci graficznej (rys. 70, str. 110).

Nanocząstki złota o kształcie sferycznym (AuNS) lub prętów (AuNR), osadzone w matrycy nanocelulozy, stanowiły substrat (*pre-composite*) do wytworzenia finalnego kompozytu z dodatkiem związków Azo.

Stworzono stabilne, nieagregujące układy o właściwościach fotochromowych i plazmonowych, które, co ważne, można zdyspergować w wodzie, eliminując rozpuszczalniki organiczne. Stwierdzono, że w tym przypadku, CNF wykazuje działanie stabilizujące zarówno w stosunku do nanoAu jak i związków Azo. Wyjaśniono naturę oddziaływań między składnikami i rolę CTAB, który zapewnia immobilizację nanocząstek Au na nanowłóknach celulozy podczas tworzenia pre-kompozytu (z tego powodu został nazwany „klejem molekularnym”).

Równoczesne śledzenie właściwości plazmonicznych i fotochromowych tego złożonego układu jest bardzo trudne z powodu występowania pasm absorpcyjnych (Au i Azo)

w widmie UV-Vis w podobnym zakresie. Doktorantka wykazała się pomysłowością, aby rozseparować te pasma. Opracowała procedurę wykorzystującą początkowo etanol do zdyspergowania AuNS-CFN, a następnie zmieszała tę dyspersję z roztworem AzoSH w THF. Ostatecznie wytrącony kompozyt został zdyspergowany w wodzie. Pozwoliło to na obserwację słabych efektów fotochromowych, które można wzmocnić stosując wielokrotny nadmiar związku Azo ale to jeszcze nie satysfakcjonowało Autorki.

W trakcie czytania tej części, nasunęła mi się pewna wątpliwość. Jak podano na str. 119 (równanie 19), do oznaczania stężenia Au stosuje się ekstynkcję przy 400 nm (wg lit.), podczas gdy w uzyskanym widmie, maksimum pasma plazmonowego występuje przy ponad 500 nm (rys. 78a na str. 120 i 79b na str. 122). Domyślam się, że obliczenia wykonano dla rzeczywiście obserwowanego maksimum absorpcji?

Kolejne podejście uzyskania hybrydowych materiałów o pożądanых właściwościach optycznych polegało na wykorzystaniu pochodnej Azo z jonowym zakończeniem glicynowym z grupą amonową $-NH_3^+$, zubożoną anionem trifluorooctanowym (CF_3COO^-). Rozpuszczalnikiem był etanol, który jak wykazała Doktorantka, ma tu kluczową rolę. Szczególną uwagę zwrócono na proces oczyszczania kompozytów z niepożądanych pozostałości odczynników. Pierwotnie badano układ AzoGly-CNF, co pozwoliło na zaobserwowanie oddziaływań między tymi dwoma składnikami, a następnie kompozyt trójskładnikowy AzoGly-AuNS-CNF. W tym przypadku w widmach UV-Vis obserwowano dobrze rozdzielone pasma absorpcyjne charakterystyczne dla plazmonów i fotochromów. Umożliwiło to monitorowanie izomeryzacji Azo pod wpływem światła i oszacowanie parametrów kinetycznych tej reakcji. Spektroskopia IR ujawniła oddziaływania między cząsteczkami CNF i AzoGly. Aby zapewnić stałość struktury i właściwości należy przestrzegać warunków otrzymywania kompozytów, opisanych szczegółowo w opracowanych przez Autorkę protokołach. Moje uznanie budzi skrupulatność w tym zakresie i uwzględnienie wielorakich czynników wpływających na finalne właściwości zaprojektowanych układów.

Następne dwie części (*Chapter 5. Catalytic Influence of Gold Nanorods on Azobenzene Isomerization* i *Chapter 6. Plasmon-Assisted Isomerization of Azobenzene and Its Control via Plasmon-Related Effects*) poświęcono procesom izomeryzacji wyróżnionego związku fotochromowego - AzoGly w nanokompozycie z Au/CNF. Są to zagadnienia ważne zarówno z poznawczego jak i praktycznego punktu widzenia.

Do zbadania katalitycznego wpływu Au na proces fotoizomeryzacji Azo przygotowano 3 kompozyty, w których nanocząstki złota różniły się parametrami geometrycznymi i położeniem maksimum absorpcyjnego w widmie UV-Vis. Układy te poddano działaniu promieniowania UV i Vis, bądź relaksacji termicznej. Stwierdzono efektywne działanie katalityczne AuNR w procesie fotoizomeryzacji (fotoprzełączania) i wzrost stałych szybkości tej reakcji. Jednocześnie udowodniono, że zaproponowane układy hybrydowe są stabilne nawet po wielu powtarzanych cyklach naświetlania (co najmniej 10). Obserwowano jedynie niewielkie przesunięcie pasm plazmonowych w widmach UV/Vis/NIR, co wyjaśniono procesem przeniesienia elektronów.

Kolejnego dowodu katalitycznego wpływu Au na fotoizomeryzację AzoGly w kompozycie celulozowym dostarczają badania relaksacji termicznej (w zakresie 20-35°C). Wszystkie materiały zawierające Au charakteryzują się niższą energią aktywacji procesów relaksacji termicznej (o ok. 20 kJ/mol) w porównaniu do analogicznych układów AzoGly-CNFs bez dodatku złota. Stwierdzono też wpływ geometrii (*aspect ratio*) nanoprętów Au oraz stopnia rozwinięcia powierzchni (*surface-volume ratio*) na szybkość tej reakcji.

Relaksację termiczną AzoGly (bez Au) zbadano też przy zmiennej ilości celulozy. Ze wzrostem zawartości CNF obserwowano wzrost stałej szybkości izomeryzacji. Eksperyment przeprowadzony dla AzoGly/CNF w etanolu wykazał prawdopodobne oddziaływania celulozy i azozwiązku. Połowiczny czas życia izomeru Z zmalał znacząco w obecności CNF, co jak wyjaśnia Autorka, może być spowodowane ograniczeniem swobody rotacji Azo immobilizowanego na włóknach celulozy.

W rozdziale 6 opisano wpływ plazmonów na możliwość sterowania izomeryzacją Z-E azobenzenu pod wpływem promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni NIR (650-1100 nm), która jest nieabsorbowana przez związek fotochromowy. Warto podkreślić, że jest to zakres korzystny z biomedycznego punktu widzenia. Ten wybór zakresu promieniowania pozwolił na monitorowanie zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (1-LSPR AuNR) bez wzbudzenia chromoforów AzoGly. Eksperyment obejmował izomeryzację niezwiązanego fotochromu w obecności prekompozytu w etanolu oraz izomeryzację w hybrydowym materiale AzoGly-AuNR-CNF w wodzie. W obecności AuNR uzyskano znaczny wzrost szybkości izomeryzacji azozwiązku (zarówno w ciemności jak i pod wpływem NIR) wskutek efektu termoplazmonowego. Zmiany kinetyczne wykorzystano do oceny temperatury próbki w nanoskali wywołane efektem termoplazmonicznym i zaproponowano oryginalne wykorzystanie fotochromów azowych jako termometrów molekularnych.

W badaniach nad izomeryzacją azobenzenu Doktorantka wykorzystowała dodatkowo modelowanie statystyczne wyników (we współpracy z mgr M. Staniakiem z Instytutu Matematyki Uniwersytetu Wrocławskiego), co pozwoliło uwypuklić trendy obserwowanych zmian pod wpływem fotokatalizatora Au.

Wybór technik eksperymentalnych jest prawidłowy. Zastosowano spektroskopię absorpcyjną UV-Vis-NIR, FTIR, skaningową mikroskopię elektronową (S/TEM), spektroskopię z dyspersją energii (EDS) i rentgenowską spektroskopię fotoelektronową (XPS). Poza tym do analizy zsyntezowanych pochodnych azobenzenu wykorzystano spektroskopię NMR (^1H i ^{13}C) i wysokorozdzielczą spektrometrię mas (ESI-MS). Należy podkreślić, że otrzymywanie nanokompozytów CNF z nanocząstkami Au i związkami azowymi było procesem pracochłonnym, złożonym z wielu etapów, a uzyskane próbki wymagały starannego oczyszczania.

W ostatnim rozdziale (*Chapter 7*), zawierającym wnioski i perspektywy dalszych badań, przedstawiono weryfikację hipotez naukowych i udowodniono zrealizowanie postawionych celów badawczych. Zaproponowano też potencjalne wykorzystanie zaprojektowanych układów.

Pod względem formalnym rozprawa nie budzi zastrzeżeń. Zredagowana jest bardzo starannie i estetycznie, zawiera barwne ilustracje, przejrzyste schematy i wykresy. Napisana została w języku angielskim i jest bardzo obszerna ale czyta się ją z zainteresowaniem. Przyjęto koncepcję przedstawiania wyników w postaci odrębnych rozdziałów, które zostały już częściowo opublikowane.

Nie znalazłam istotnych uchybień. Mogę wymienić literówkę na str. 110 - w nagłówku tabeli powinno być *challenges*. Szkoda też, że nie podano pełnych nazw chemicznych podstawników w stosowanych związkach azobenzenowych. Na rys. 86, str. 135, pojawił się skrót ABGly-AuNRs-CNFs, a wg przyjętych oznaczeń powinno być chyba AzoGly-AuNRs-CNFs. Z podpisu rys. 67b (zaczepniętego z literatury), str. 107, nie wiadomo jaka jest różnica

między środkowymi a dolnymi widmami. Zaskoczyło mnie sformułowanie „...dramatyczny wzrost szybkości izomeryzacji...” (str. 200, 206 oraz streszczenie w j. pol i ang.) - duży wzrost jest tu przecież zaletą.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki uważam:

- Otrzymanie innowacyjnych hybrydowych, stabilnych materiałów na bazie nanocelulozy zawierającej nanopręty Au/Pd. Wyjaśnienie struktury i rodzaju oddziaływań między składnikami tych nanokompozytów.
- Wykazanie efektywnego działania fotokatalitycznego AuPdNR-CNF na przykładzie wybranej reakcji chemicznej (redukcji NAD^+ do NADH), określenie czynników wpływających na wydajność tego procesu oraz wyjaśnienie mechanizmów obserwowanych reakcji.
- Uzyskanie oryginalnego układu trójskładnikowego (Azo-AuNR-CNF) o właściwościach zarówno plazmonicznych jak i fotochromowych, dyspergowalnego w wodzie (środowisko wodne jest ważne w przypadku zastosowań biomedycznych). Opracowanie szczegółowej procedury otrzymywania tego kompozytu prowadzącej do optymalnych właściwości.
- Wyjaśnienie roli środka powierzchniowo czynnego (CTAB) w formowaniu trwałych kompozytów hybrydowych.
- Dogłębna analiza procesów relaksacji termicznej AzoGly w badanych materiałach i wyznaczenie parametrów kinetycznych i termodynamicznych tego procesu.
- Udokumentowanie możliwości sterowania procesem fotoprzełączania pochodnych azobenzenu za pomocą plazmonów AuNR z wykorzystaniem promieniowania NIR.

Doktorantka konsekwentnie realizowała plan i cele pracy poszukując wielofunkcyjnego hybrydowego materiału o zaplanowanych, cennych właściwościach fizykochemicznych (optycznych, fotochemicznych, katalitycznych). Opracowała szereg kolejnych procedur otrzymywania kompozytów dążąc do jak najlepszych, satysfakcjonujących rezultatów, kolejno eliminując czynniki osłabiające efekty plazmonowe i fotochromowe.

Po lekturze rozprawy nasunęły mi się pewne pytania i sugestie:

- Czy charakteryzowano stosowane nanowłókna celulozy? Podano tylko, że była to celuloza utleniana TEMPO, produkcji kanadyjskiej (CelluForce). Jak słusznie Autorka napisała we wstępie, właściwości tego biopolimeru zależą od wielu czynników. Czy wiadomo jakiego pochodzenia była ta celuloza? Jaki był stopień krystaliczności, rozmiar nanowłókien, ilość wprowadzonych podczas modyfikacji grup funkcyjnych?
- Jaka jest powtarzalność syntezy nanocząstek Au (kształtu, wielkości i właściwości)? Czy i jak można kontrolować otrzymywanie materiałów hybrydowych, aby uzyskać identyczne właściwości?
- Czy powstawanie żelu (rys. 53, str. 89) jest procesem odwracalnym?
- W pierwszej części pracy eksperymentalnej (*Chapter 3*) jako materiał plazmonowy stosowano nanopręty Au. Czy i jak zmieniłyby się właściwości katalityczne układów hybrydowych na bazie celulozy z nanocząstkami Au o innej geometrii np. sferycznymi? Zastosowano tu katalizator w formie nanocząstek 2 metali: Au i Pd. Co zdecydowało o takim wyborze kokatalizatora?

- Ponieważ oddziaływania między składnikami nanokompozytów zależą m.in. od ich właściwości powierzchniowych, może warto dodatkowo wyznaczyć ich swobodną energię powierzchniową?
- Badano stabilność układów pod wpływem różnych czynników takich jak promieniowanie elektromagnetyczne, zmienna temperatura, czy pH ale czy dyspersje nanokompozytów są trwałe w czasie przechowywania w warunkach pokojowych? Jak wspominała Autorka, ulegają sedymentacji, co może prowadzić do agregacji nanocząstek i utraty pożądanych właściwości.
- Mam też pytanie dotyczące widm ATR-IR (str. 138, 141). Jak wynika z opisu, mierzono widma próbek zdyspergowanych w wodzie lub etanolu. W takim przypadku rozpuszczalnik bardzo przesłania pasma absorpcyjne składników kompozytu. Czy nie warto zrobić widm IR próbek stałych (po odparowaniu rozpuszczalnika), żeby lepiej opisać ich strukturę chemiczną? Porównanie takich widm z tymi zamieszczonymi w rozprawie pozwoliłoby na wskazanie wpływu rozpuszczalnika na oddziaływania międzycząsteczkowe.

Dorobek naukowy Doktorantki

Na końcu mgr inż. Nina Tarnowicz-Staniak zamieściła swój dorobek naukowy, na który składają się 2 publikacje ściśle związane z tematem rozprawy (w których jest pierwszą autorką), 3 inne artykuły związane z azozwiązkami lub nanocząstkami złota, praca w drukowanych materiałach pokonferencyjnych. Należy podkreślić, że czasopisma, w których już zostały opublikowane artykuły, charakteryzują się wysokim współczynnikiem oddziaływania: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **IF=8,3**; *RSC Adv.* **IF=3,9** (2 prace); *J. Phys. Chem. C* **IF=3,7** (wszystkie w otwartym dostępie *Open Access*).

Do Jej istotnych osiągnięć należy zaliczyć uzyskanie grantu NCN Preludium 20 i grantu MEiN. Poza tym była wykonawcą w grantie NCN OPUS 18 kierowanym przez prof. K. Matczyszyn.

Doktorantka uczestniczyła też w licznych konferencjach zarówno krajowych (10) jak i zagranicznych (15) prezentując wyniki swoich badań w postaci posterów i komunikatów wygłaszanych (20). Odbyla trzy naukowe staże zagraniczne, w tym dwa w Hiszpanii (Centro de Física de Materiales, Donostia/San Sebastián) pod opieką drugiego promotora oraz we Francji (Claude Bernard University, Lyon) pod kierunkiem prof. Pierra-François Brevet'a.

Mgr inż. Nina Tarnowicz-Staniak jest trzykrotną laureatką konkursów stypendialnych: Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wyróżniających się studentów (2017/2018); Fundacji Politechniki Wrocławskiej (stypendium specjalne dla najlepszych doktorantów, 2021) i w programie BioTechNan (stypendium stażowe, 2021). W latach 2017-2023 była też wielokrotnie nagradzana (m.in. nagroda dla najlepszego absolwenta, nagrody za najlepsze prace dyplomowe, nagrody za wygłoszone komunikaty na konferencjach naukowych, czy nagrody za najlepsze fotografie naukowe). Jej sukcesy budzą duże uznanie.

Podsumowanie

Rozprawa wpisuje się w aktualne trendy światowej nauki, jest wielowątkowa i nowatorska. Zawiera szczegółowy opis bardzo obszernych, ambitnych badań z prawidłową, wnikliwą interpretacją wyników i wnioski sugerujące postęp w rozwoju przyszłościowych materiałów. Stanowi zatem istotny wkład do współczesnej wiedzy w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne. Świadczy też o zdobyciu przez Doktorantkę umiejętności eksperymentalnych i wiedzy z kilku zazębiających się obszarów

(nauka o materiałach i nanostrukturach, chemia, fotochemia, plazmonika). Uważam, że Doktorantka potrafi formułować aktualne problemy badawcze i rozwiązywać je stosując nowoczesne narzędzia instrumentalne, zatem jest dobrze przygotowana do dalszej, samodzielnej pracy naukowej.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa, którą oceniam bardzo dobrze, spełnia warunki zwyczajowe i formalne określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. W związku z tym wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Niny Tarnowicz-Staniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Doceniając innowacyjność oraz wysoki poziom merytoryczny tej pracy i biorąc pod uwagę szeroki zakres zrealizowanych badań, dogłębną analizę wyników i uzyskane cenne rezultaty - zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie.

H. Kaczmarek