

Rada Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne  
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

Warszawa, 21 września 2024

## Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Niny Tarnowicz-Staniak pt. „Gold Nanoparticles as Components of Advanced Hybrid Materials Employing Light to Control the Course of Chemical Processes”

Recenzowana rozprawa doktorska napisana przez mgr inż. Ninę Tarnowicz-Staniak, opisuje właściwości materiałów hybrydowych opartych na połączeniu nanocząstek złota i nanocelulozy. Prace eksperymentalne stanowiące podstawę rozprawy zostały wykonane w Instytucie Materiałów Zaawansowanych, Wydziału Chemicznego, Politechniki Wrocławskiej. Promotorem pracy była prof. dr hab. inż. Katarzyna Matczyszyn i drugim promotorem był dr Marek Grzelczak, Centro de Fisica de Materiales, z San Sebastian w Hiszpanii. Część pracy została opublikowana w jednym recenzowanym artykule naukowym oraz w preprincie na portalu ChemRxiv. Zostały one również zaprezentowane na wielu międzynarodowych konferencjach, a doktorantka została wielokrotnie wyróżniona za swoją pracę i prezentacje.

Rozprawa napisana jest w formie monografii o tradycyjnej strukturze, z rozdziałem wstępnym przedstawiającym cel i motywację pracy, następnie obszernym przeglądem literatury, opisem prac eksperymentalnych, wynikami i dyskusją, a na końcu rozdziałem podsumowującym rozprawę. W rozdziale wstępnym przedstawiono cel rozprawy doktorskiej, którym jest opracowanie zaawansowanego materiału hybrydowego opartego na nanostrukturach złota, który zachowa stabilność przez długi czas i w różnych warunkach. Aby zrealizować ten cel, doktorantka postanowiła połączyć cząstki złota z nanocelulozą, która może stabilizować cząstki plazmoneczne, a także umożliwić dalszą funkcjonalizację powierzchni. Takie materiały hybrydowe oparte na związkach fotochromowych typu azobenzenu wykorzystano do badań efektu fotochromowego. Doktorantka przedstawia cele swojej pracy w postaci 4 zadań, które chce zrealizować w swojej pracy doktorskiej, a na ich poparcie formułuje siedem roboczych hipotez. Co niewiarygodne, wszystkie postawione cele zostały osiągnięte, a wszystkie hipotezy zweryfikowane!

Biorąc pod uwagę cele pracy, przegląd literatury, opisujący właściwości i syntezę

cząstek plazmowych, głównie złota; właściwości nanocelulozy; cząsteczki fotochromowe; oraz wcześniejsze badania nad fotochromowymi-plazmowymi materiałami hybrydowymi, doskonale pokrywa odpowiednie dziedziny badane w rozprawie. Dodatkowo, każda z sekcji eksperymentalnych rozpoczyna się własnym wstępem literaturowym. Stanowi to znaczną ilość materiału literaturowego, popartego niezwykłą ilością cytowanej literatury - 475 pozycji w bibliografii! Podsumowując, część literaturowa jest dobrze napisana i obejmuje dziedziny istotne dla rozprawy doktorskiej, nie odbiegając za daleko w obszerny materiał literaturowy.

Efekty termiczne cząstek plazmowych są opisane za pomocą wzorów matematycznych wybranych na podstawie kilku publikacji. Powoduje to, że rozdział jest stosunkowo trudny do przeczytania, ponieważ kroki pośrednie, w których opisane są ważne definicje i warunki, są pominięte, co powoduje, że nawet sama autorka czasami się gubi. Na stronie 42, komentując równanie 13, autorka pisze, że “[ $T$ ] is proportional to the second power of the size of the nanostructure, which is governed by the heat transfer (proportional to the nanoparticle’s surface area) and total heat generation rate (proportional to the volume of the nanoparticle).<sup>157</sup>”. Gdyby jednak tak było, proporcjonalność powinna odnosić się do promienia, a nie jego kwadratu. Pominiętą część można znaleźć w odnośniku 157. Podobnie nie wspomniano o warunku, który wskazuje, że równanie 14 jest ważne tylko wtedy, gdy  $r > R_{NP}$ . Moim zdaniem ten podrozdział jest niepotrzebnie szczegółowy, biorąc pod uwagę, że żadne z wielu równań w sekcji nie jest dalej wykorzystywane.

Rozdział poświęcony celulozie i jej różnym formom jest również bardzo trudny do zrozumienia bez odwoływania się do oryginalnych źródeł. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że autorka jest zbyt zaznajomiona z tematem i zapomina, że czytelnicy mogą nie być tak dobrze poinformowani o terminologii. Opis materiałów hybrydowych NP/celuloza jest bardzo dobry, a doktorantka rozsądnie odrzuca pomysł bezpośredniej syntezy NP z celulozą ze względu na trudność kontrolowania warunków procesu.

Rozprawa jest napisana w języku angielskim i ogólnie jest dobrze sformułowana i łatwa do zrozumienia. Jednak autorka pisze z typowym słowiańskim lekceważeniem rodzajników, co sprawia, że niektóre sformułowania są trudne do zrozumienia i zmuszają czytelnika niesłowiańskiego do ponownego przeczytania niektórych części, aby zrozumieć ich znaczenie. Istnieją pewne specyficzne idiosynkrazje, takie jak konsekwentne używanie wyrażenia „could have been” zamiast „is” lub „was” (tłumaczy się to jako *mógłby być*), ale w większości język jest całkowicie akceptowalny.

Pierwszy rozdział w eksperymentalnej części rozprawy jest ściśle wzorowany na artykule opublikowanym przez doktorantkę i współautorów, który ukazał się w ACS Applied Materials & Interfaces, wraz z własnym wstępem. Jak można się spodziewać po

artykule, który przeszedł już proces recenzji, eksperymenty są poprawnie opisane, a wnioski w większości dobrze poparte danymi. Rozdział opisuje kilka bardzo ciekawych eksperymentów dotyczących dehydrogenacji kwasu mrówkowego wraz z bezpośrednią redukcją  $\text{NAD}^+$  katalizowanych przez nanopręty złota powlekane Pt i osadzone na nanowłóknach celulozowych. Nasuwa mi się w tym miejscu pytanie, w jaki sposób autorka doszła do wniosku, że jest to spowodowane „efektem plazmonicznym” katalizatora, w przeciwieństwie do fotokatalizy nie opartej na plazmonie. Autorka pisze również, że zmiany w paśmie L-SPR są spowodowane „both slight material losses after each cycle and changes in material structure”. Czy istnieje sposób na oddzielenie tych dwóch efektów? Niefortunne sformułowanie pojawia się na stronie 90 dotyczące Rys. 53, gdzie autorka pisze, że „for the decreasing CNFs concentration and the increasing CTAB concentration [...] stable colloidal solution was formed”, gdy powinno być „...for low CNF concentrations and high CTAB concentrations...”. Istnieje kilka innych drobnych uwag, ale nie mają one większego wpływu na odbiór tekstu. Kluczowym komentarzem do tego rozdziału jest to, że jest on oparty na artykule wielu autorów i bardzo ściśle go odwzorowuje. Prezentowana jest rozprawa doktorska powinna opierać się na pracy *doktorantki*, a nigdzie zarówno w tym rozdziale, jak i w opublikowanej pracy, nie jest wyszczególnione, kto wykonał które części przedstawionej pracy.

Rozdziały 4-6 są częściowo oparte na preprincie zamieszczonym na ChemRxiv. Rozdział 4, który opisuje syntezę materiałów hybrydowych AuNR-CNF, jest bardzo ładnie napisany, a metody opracowane przy użyciu prekompozytu AuNR-CNF są bardzo wartościowe. Niemnie jednak kilka poniższych uwag powinno zostać wyjaśnionych przez doktorantkę:

- Na stronie 126 napisano: „This emphasises crucial role of AuNPs, that weight down and presumably stiffen the structure of fibres”. Co oznacza tutaj obciążanie? Z pewnością nie spowodowane przez wysoką gęstość złota!

- Również na stronie 126 stwierdzono, że „Cellulose nanofibres do not contribute to the extinction of the composite, only to its scattering”. Jednak ekstynkcja jest zwykle definiowana jako suma absorpcji i rozpraszania.

- Opis rys. 81 nie jest dobry. Obraz wyraźnie pokazuje 2-punktowe skorygowane tło, ale opis mówi tylko o jednym punkcie. Ponadto, jeśli rozpraszanie z CNF nie jest znaczące powyżej 600 nm, to z czego wynika to podniesione tło?

- Na rys. 81b brakuje również słupków błędów. Czy ten eksperyment został przeprowadzony tylko raz? Krzywa, która została dopasowana(?) do danych, prawdopodobnie nie reprezentuje rzeczywistego trendu w zależności od stężenia. Nie widzę powodu, dla którego powinno w tym przypadku występować plateau.

- Na s. 129 napisano, że pomiar stałych szybkości izomeryzacji nie był możliwy z

ligandem AzoSH. Dlaczego nie? Krzywe na Rys. 8oc wyglądają całkiem ładnie.

Rozdział 5 opisuje eksperymenty z fotoprzełączaniem hybrydowych materiałów AzoGly. Również w tym przypadku opisy eksperymentów i wprowadzenie są całkiem dobrze wyjaśnione, ale mam poważne wątpliwości co do dyskusji wyników. W całym rozdziale dane eksperymentalne konsekwentnie pozbawione są słupków błędów. Aby określić, czy wynik jest znaczący, wariancja eksperymentalna musi być znana. Nigdzie nie ma informacji o tym, ile powtórzeń eksperymentów przeprowadzono i jak powtarzalne są te dane. Na stronie 158 znajduje się dyskusja na temat wyników na rys. 104, które pochodzą z dopasowania danych na rys. 103. Czy dobrze rozumiem, że słupki błędów na rys. 104 wynikają wyłącznie z procesu dopasowania, bez uwzględnienia niepewności danych bazowych? Czy przeprowadzono jakieś testy statystyczne w celu ustalenia, czy te różnice są znaczące? Jeśli nie, to wszelkie dyskusje na temat przyczyn tych różnic są bezcelowe.

Wyjaśnienie na stronie 163 dotyczące przesunięcia pasma l-LSPR jest niezwykle wątpliwe. Sugestia, że nanoprety złota są „wytrawiane” przez transfer elektronów, a następnie odtwarzane w dokładnie tej samej formie wiele minut później, jest sprzeczna z logiką. Opisany wcześniej mechanizm katalitycznego przeniesienia elektronów opiera się na przeniesieniu elektronu pomiędzy dwoma formami AzoGly. Jeśli złoto zostało „wytrawione”, to gdzie się ono podziało? Jeśli uległo utlenieniu do kationu, co jest wtedy zredukowane? I odwrotnie, co jest utleniane w procesie redukcji jonów w celu odtworzenia preatów? Bardziej prawdopodobne wydaje się, że izomeryzacja zmienia właściwości elektromagnetyczne materiału wokół AuNR, albo poprzez zmianę w samych AzoGly, albo w CNF lub pozostałych CTAB.

Podobne obawy jak powyżej dotyczą dyskusji na temat relaksacji termicznej w ciemności. Obliczone (lub dopasowane) wartości w tabeli 3 mają bardzo duże wartości niepewności. Tak duże, że w większości przypadków nie można mówić o jakiegokolwiek różnicy między różnymi próbkami. Zapewnienie autorki, że duże błędy “not compromise the validity of the presented values” jest po prostu nieprawdziwe. Te duże błędy absolutnie podważają ich ważność. Nie rozumiem również źródła tej niepewności. Dane wyjściowe, jak widać np. na rys. 112, wyglądają rozsądnie. Chociaż bardzo gładkie krzywe sprawiają, że zastanawiam się, czy są to surowe dane, czy po zastosowaniu wygładzania / dopasowywania. W każdym razie jest tu coś bardzo dziwnego. Albo niepewności w danych są poważnie przeszacowane (ale w takim przypadku, jaka jest rzeczywista niepewność), albo wnioski są błędne. Jak podano, nie ma znaczącej różnicy między stałymi szybkości i prawdopodobnie nie występuję ona między energiami aktywacji (czy było to sprawdzane?), więc cała dyskusja, poszukająca wyjaśnienia, jest bezcelowa. Nie

rozumiem też zupełnie sensu rysunku 115. Niektóre parametry próbki mają duże różnice między próbkami, a zmienne utworzone przy użyciu tych parametrów próbki również mają duże różnice. Czy to zaskakujące? Czy coś mi tu umknęło?

Jeszcze kilka drobnych uwag dotyczących wolnego samego AzoGly:

- Na stronie 172 autorka zaprzecza sobie w ciągu jednego zdania. Napisała, że „Although such a significant destabilization of the Z-isomer upon change of the solvent is not unusual, it can be postulated that it may also originate from CNFs-AzoGly interactions.” Jeśli nie jest to nic niezwykłego, to po co postulować nowe wyjaśnienie?

- Na stronie 174, po długiej dyskusji na temat tego, jak zmiana ilości CNF dramatycznie zmienia czas życia stanu Z, autorka pisze, że rozdział 6 dostarczy „additional proofs for the inert character of the nanofibres”. Co autorka rozumie przez „inert” w tym kontekście?

Szósty rozdział poświęcony jest w szczególności wpływowi plazmonów na proces izomeryzacji. Rozpoczyna się od porównania szybkości izomeryzacji wolnego AzoGly z AzoGly z dodatkiem CNFs lub AuNR-CNFs. Znaczącą różnicę stwierdzono po dodaniu AuNR, zarówno w ciemnej relaksacji, jak i przy oświetleniu czerwonym światłem. To bardzo ciekawy wynik. To, czego nie rozumiem, to przekształcenie tego efektu katalitycznego w „wirtualną temperaturę”. Kataliza jest ogólnie opisywana jako obniżenie energii aktywacji procesu. Ponieważ  $E_a$  i  $T$  występują razem w równaniu Arrheniusa, obniżenie energii aktywacji można równie dobrze opisać jako zmianę pewnej „efektywnej temperatury”. Nie jestem tylko pewien, co można dzięki temu zyskać. Co więcej, konkretne wartości, które są wyodrębniane, opierają się na założeniu, że  $E_a$  i współczynnik przedwykładniczy są takie same dla wolnego samego AzoGly, jak dla roztworu z dodatkiem AuNR-CNF. Nie widzę powodu, dlaczego tak powinno być, a autorka nie przedstawia żadnych argumentów na poparcie tego założenia.

Chciałbym również uzyskać wyjaśnienie dotyczącego rys. 126. Dla jakich próbek zmierzone są wartości  $k$  i które próbki są uśredniane w celu uzyskania „ $k$  average”? Jeśli są to różne próbki, dlaczego uśrednianie wartości  $k$  jest właściwym postępowaniem. Żadna z tych kwestii nie została wyjaśniona w bardzo krótkim opisie przedstawionym na stronach 190-191.

Ostatnia część rozdziału dotyczy izomeryzacji Z-E materiału hybrydowego AzoGly-CNF, z AuNR i bez AuNR. Wprowadzono tu nowy model statystyczny do analizy danych dotyczących szybkości relaksacji w ciemności i przy oświetleniu czerwonym światłem. Opis modelu jest dość trudny do zrozumienia i nie jest dla mnie jasne, w jaki sposób wyodrębniony „ramp effect” można przełożyć na rzeczywistą różnicę w szybkości reakcji. Wniosek jest taki, że istnieje statystycznie istotna różnica między

szybkością reakcji w świetle czerwonym i ciemnym tylko wtedy, gdy obecne są AuNR. Jest to bardzo ważny wynik, ale niestety wielkość tego efektu nie została omówiona w rozprawie.

Pytanie, które dręczyło mnie przez cały czas czytania, dotyczyło tego, że postęp reakcji był monitorowany przez zmiany wartości ekstynkcji pasma Azo ππ. Sugeruje to, że próbka musi być oświetlona światłem o krótkiej długości fali, również podczas pomiarów „w ciemności”. W jakim stopniu to oświetlenie wpływa na pomiary? W jaki sposób zostało to oszacowane i skompensowane?

Ogólne wrażenie z recenzowanej rozprawy doktorskiej jest takie, że pani Tarnowicz-Staniak wykonała chwalebna pracę, opracowując metody syntezy zarówno wysokiej jakości nanostruktur, jak i bardzo interesujących hybrydowych materiałów funkcjonalnych na ich bazie. Następnie wykorzystała ten materiał do zbadania otwartych kwestii dotyczących oddziaływania wzbudzonych plazmonów na właściwości katalityczne tych materiałów hybrydowych. Rozprawa w mistrzowski sposób przedstawia kontekst prowadzonych badań wraz z obszernym tłem literaturowym. Nie zgadzam się ze wszystkimi interpretacjami danych i uważam, że przy dokładniejszej analizie wnioski byłyby lepiej uzasadnione i bardziej wpływowe. Nie ulega jednak wątpliwości, że jest to ważny dodatek do dziedziny plazmoniki i procesów chemicznych sterowanych światłem i nie ma wątpliwości, że rozprawa zatytułowana „Gold Nanoparticles as Components of Advanced Hybrid Materials Employing Light to Control the Course of Chemical Processes” napisana przez mgr inż. Ninę Tarnowicz-Staniak spełnia wszystkie wymagania dotyczące rozpraw doktorskich wymienione w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 ze zm.).

Martin Jönsson-Niedziółka