



dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postolek, prof. PK
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
k.matras@pk.edu.pl, tel. +48 126283059

23.01.2023 r., Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pani mgr inż. Patrycji Kowalik

pt. „*Układy hybrydowe zbudowane z nanokryształów stopowych $AgInS_2$ - ZnS i organicznych ligandów bioaktywnych do zastosowań biomedycznych*”

Podstawa opracowania

Podstawę formalną sporządzenia recenzji stanowi pismo Pana prof. dr hab. inż. Janusza Zachara, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej z dnia 24 listopada 2022 r. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej pod opieką dwóch promotorów dr hab. inż. Piotra Bujaka, prof. uczelni oraz prof. dr hab. Anny Marii Nowickiej z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Niniejsza dysertacja została wykonana w ramach następujących projektów naukowych: projektu Opus nr 2015/17/B/ST4/03837 pod tytułem: „*Trójskładnikowe i czteroskładnikowe nanokryształy półprzewodnikowe o małej przerwie energii wzbronionej: nowe metody syntezy, funkcjonalizacja powierzchni, nanokompozyty z półprzewodnikami organicznymi oraz zastosowania w konwersji energii*”, projektu Opus nr 2019/33/B/ST5/00582 pod tytułem: „*Nowe organiczne i hybrydowe (organiczno-nieorganiczne materiały i nanomateriały elektroaktywne o kontrolowanych właściwościach elektronowych, magnetycznych i optycznych*” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki oraz w ramach programu "Inicjatywa Doskonałości - Uczelnia Badawcza (IDUB)" finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.

Wybór tematyki badawczej, ocena pracy doktorskiej

Od wielu lat prowadzone są intensywnie badania nad zastosowaniem koloidalnych nanokryształów nieorganicznych półprzewodników w różnych obszarach techniki, m.in. w biologii jako znaczniki komórek nowotworowych lub nośniki leków, czy w optoelektronice



jako elementy diod elektroluminescencyjnych (QD-LED), ogniw fotowoltaicznych i sensorów. Swoją popularność nanokryształy nieorganicznych półprzewodników zawdzięczają możliwości kontroli podstawowego parametru, przerwy energetycznej poprzez zmianę rozmiaru, kształtu, składu i struktury rdzenia nieorganicznego. Istotny wpływ na właściwości aplikacyjne koloidalnych nanokryształów ma również rodzaj użytego ligandu do ich stabilizacji.

Jednym z pierwszych przebadanych nanomateriałów są nanokryształy selenku kadmu (CdSe), którego przerwa energetyczna, wynosząca dla postaci makrokryształicznej około 1,73 eV, może ulec zwiększeniu w wyniku zjawiska uwięzienia kwantowego. W efekcie, poprzez zmianę wielkości nanocząstek można modyfikować ich fotoluminescencję praktycznie w całym obszarze widma widzialnego. Co więcej, nanokryształy te wykazują wysoką wartości wydajności kwantowych fotoluminescencji w grupie półprzewodników nieorganicznych. Istotnym problemem ograniczającym bezpośrednio zastosowanie tego typu nanokryształów, szczególnie w zastosowaniach biomedycznych, jest jednak duża toksyczność kadmu, który może się uwalniać do organizmu.

Biorąc pod uwagę coraz bardziej rygorystyczne regulacje prawne w zakresie ekologii i ochrony zdrowia badacze zmuszeni są do poszukiwania innych, bezpieczniejszych i bardziej przyjaznych środowisku rozwiązań. Pierwszy trend badawczy dotyczy opracowania metod pokrycia powierzchni toksycznych nanocząstek CdSe innym materiałem, nie wykazującym toksyczności np. ZnS, poprzez utworzenie struktur typu rdzeń/otoczka np. CdSe/ZnS. W tym przypadku zadaniem takiej powłoki jest nie tylko zabezpieczenie przed uwalnianiem się toksycznych elementów ale również modyfikacja właściwości optycznych i elektrycznych otrzymanych nanokryształów, poprzez zmniejszenie zdefektowania powierzchni oraz ochronę przed wpływem środowiska zewnętrznego i utlenieniem. Drugi, obecnie dominujący trend badawczy w chemii nanomateriałów, dotyczy opracowania nowego typu półprzewodnikowych nanokryształów niezawierających toksycznych pierwiastków, a wykazujących zbliżone właściwości optoelektroniczne.

Recenzowana praca doktorska skupia się na tym właśnie drugim podejściu. Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Patrycji Kowalik jest pracą interdyscyplinarną z pogranicza chemii nanomateriałów, fizyki półprzewodników i biologii. Głównym celem pracy doktorskiej było opracowanie kontrolowanych metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ o określonych właściwościach optoelektronicznych jako potencjalnych

luminescencyjnych nanomateriałów do zastosowań biomedycznych. Celem pośrednim pracy, w mojej opinii również niezwykle istotnym z punktu widzenia dalszego rozwoju tego typu nanomateriałów, było określenie mechanizmu tworzenia wspomnianych wieloskładnikowych nanostruktur oraz opracowanie metod modyfikacji ich powierzchni. Biorąc pod uwagę dostępną literaturę, wybór rozpatrywanych nanomateriałów, zastosowanych technik ich syntezy, w tym metod pozwalających na ich otrzymanie, modyfikację powierzchni a także zastosowanie opracowanych nanostruktur jako nośników leków uważam za w pełni uzasadnione.

Wydana drukiem dysertacja licząca 315 stron ma klasyczny układ, składa się z wstępu, części literaturowej oraz z części badawczej zakończonej wykazem: stosowanych w trakcie badań odczynników, technik badawczych, opracowanych przepisów preparatywnych oraz widm NMR z dokładną ich interpretacją. We wstępie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Patrycja Kowalik przedstawiła logiczną argumentację, na podstawie której sformułowała założenia i cel pracy związany z opracowaniem metod otrzymywania i modyfikacji powierzchni koloidalnych nanokryształów stopowych $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ do zastosowań biomedycznych.

Część literaturowa jest bardzo obszerna (105 stron) co stanowi prawie 33% tekstu. W tej części Autorka rozprawy odniosła się do 341 pozycji literaturowych z ostatnich kilkudziesięciu lat, opracowując tym samym bardzo wartościowe studium podstawowej oraz najnowszej wiedzy na temat nanokryształów nieorganicznych półprzewodników, w tym stopowych nanomateriałów niezawierających toksycznych pierwiastków. Część literaturowa została podzielona na 3 główne rozdziały, z których pierwszy poświęcony jest najważniejszym zagadnieniom dotyczącym półprzewodnikowych kropek kwantowych m.in. budowy prostych i złożonych struktur typu rdzeń/otoczka, struktur stopowych, modyfikacji ich najważniejszych właściwości optoelektronicznych poprzez zmianę ich rozmiaru, składu, kształtu oraz modyfikacji ligandów powierzchniowych. Ostatnia część tego rozdziału opisuje mechanizmy wzrostu koloidalnych nanokryształów w zależności od użytej metody syntezy *hot-injection* lub *heating-up*. W kolejnym rozdziale części literaturowej został omówiony najnowszy stan wiedzy na temat metod otrzymywania i właściwości modelowych nanokryształów chalcogenków kadmu np. CdSe/ZnS , jak i niezawierających toksycznych pierwiastków nanokryształów fosforu indu oraz bardziej złożonych trój- i czteroskładnikowych struktur koloidalnych nanokryształów o budowie rdzeń/otoczka i układów stopowych np. CuInS_2 , CuInS/ZnS , AgInS_2 . Ostatni rozdział części literaturowej poświęcony został zastosowaniu opisanych



wcześniej nanomateriałów, w zależności od rodzaju użytego ligandu powierzchniowego, w optoelektronice lub w biomedycynie. Biorąc pod uwagę złożoność tematyki badawczej pracy z pogranicza dwóch dyscyplin naukowych, część literaturową pracy doktorskiej oceniam bardzo pozytywnie, gdyż jest to dobrze napisany, wartościowy tekst zapoznający czytelnika z najważniejszymi zagadnieniami dotyczącymi nanokryształów nieorganicznych półprzewodników. Na szczególną uwagę w tej części pracy zasługuje bardzo interesujący fragment poświęcony zagadnieniu zastosowania różnych technik analitycznych w celu charakteryzacji ligandów powierzchniowych za pomocą komplementarnych technik FT-IR, XPS, NMR oraz w przypadku ligandów elektroaktywnych techniki woltamperometrii cyklicznej. Te ostatnie dwie metody są szczególnie intensywnie rozwijane od kilku lat w zespole Pana dr hab. inż. Piotra Bujaka prof. PK oraz prof. dr hab. inż. Adama Pronia, co zostało również uwzględnione w przeglądzie literatury. Jedyna moja drobna uwaga dotyczy braku omówienia dodatkowo ogólnego mechanizmu LaMera wzrostu nanokryształów wraz z wykresem w części pracy dedykowanej procesom otrzymywania nanocząstek koloidalnych (rozdział 3.4). Na pewno wykres taki pomógłby dodatkowo zrozumieć dlaczego zmienia się mechanizm wzrostu nanokryształów w zależności od zastosowanej metody syntezy w przypadku metody *hot-injection* lub *heating-up*, co zostało przedstawione na rysunku nr 23.

Przechodząc do analizy części doświadczalnej, pragnę zwrócić uwagę, że praca wyróżnia się niezwykle systematycznością podjętych badań zarówno pod kątem zakresu prowadzonych doświadczeń jak i zastosowanych metod analitycznych wykorzystanych do charakterystyki opracowanych nanokryształów stopowych $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$. Na każdym etapie badań otrzymane nanomateriały były charakteryzowane przy wykorzystaniu zarówno metod rentgenostrukturalnych (XRD), spektroskopowych (UV-Vis-NIR, luminescencja, NMR, XPS) mikroskopowych (TEM z EDS), techniki DLS (średnica hydrodynamiczna nanocząstek) oraz woltamperometrii cyklicznej (właściwości elektrochemiczne elektroaktywnych ligandów). Dobór zastosowanych metod badawczych jest dobrze przemyślany, a ich wszechstronny i wzajemnie uzupełniający się charakter w mojej opinii pozwolił na zrealizowanie głównego celu rozprawy tj. opracowania wysokiej jakości, luminescencyjnych koloidalnych nanokryształów stopowych $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ oraz powiązania ich własności fizykochemicznych, w tym budowy struktury nanokryształ-ligand, z aktywnością biologiczną testowanych układów hybrydowych. Ponadto dzięki zastosowaniu komplementarnych technik oraz bardzo wnikliwej interpretacji ich wyników było możliwe określenie mechanizmu tworzenia opracowanych nanokryształów



stopowych AgInS₂-ZnS. W moim odczuciu jest to jedno z bardziej wartościowych osiągnięć tej pracy.

Część badawcza dysertacji składa się z dziewięciu części. Pierwsze trzy etapy badań dotyczyły opracowania nowych metod otrzymywania koloidalnych nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS o kontrolowanych właściwościach optycznych oraz wymianie ligandów pierwotnych na hydrofobowe ligandy elektroaktywne i ligandy hydrofilowe. Przy wykorzystaniu ligandu o budowie donor-akceptor-donor (D-A-D), otrzymano układ hybrydowy AgInS₂-ZnS/D-A-D, dla którego zaobserwowano radykalną zmianę koloru luminescencji z czerwonej, pochodzącej od nanokryształów stopowych, na zieloną pochodzącą od zastosowanego ligandu. Z kolei prowadząc proces wymiany przy wykorzystaniu hydrofilowych ligandów jak kwasu 11-merkaptoundekanowego, kwasu dihydroliponowego i L-cysteiny, otrzymano stabilne wodne dyspersje nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS, charakteryzujące się czerwoną i zieloną fotoluminescencją. W kolejnym etapie badań otrzymane wodne dyspersje nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS stabilizowane hydrofilowymi ligandami zostały wykorzystane do otrzymywania układów hybrydowych, pozwalających na przyłączenie cząsteczek leków przeciwnowotworowych bisakrydyny i doksorubicyny. Ponadto zaproponowane układy hybrydowe rozbudowano o cząsteczki kwasu foliowego, zdolne do rozpoznawania komórek nowotworowych, w tym komórek raka płuc, jelita grubego i prostaty. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano wyraźny wpływ zaprojektowanego układu hybrydowego, poprzez wprowadzenie kwasu foliowego, na transport leku doksorubicyny do komórek nowotworowych. Ponadto, praktycznie dla wszystkich zaproponowanych układów hybrydowych zaobserwowano zahamowanie wzrostu i migracji komórek nowotworowych raka płuc.

W kolejnym etapie badań po raz pierwszy opracowano metodę otrzymywania koloidalnych nanokryształów Ag₂S i AgInS₂ w temperaturze pokojowej, bez konieczności stosowania atmosfery gazu obojętnego przy użyciu myjki ultradźwiękowej. Jednakże w tym procesie jako jeden z rozpuszczalników zaproponowano benzen, który jak wiadomo nie należy do bezpiecznych substancji. Chciałam w tym miejscu zapytać, jaka była motywacja wykorzystania właśnie takiej substancji jako rozpuszczalnik, czy istnieje jakaś alternatywa? Uwaga te nie stanowi krytyki, lecz raczej punkt wyjścia do dalszej dyskusji nad tymi jakże ciekawymi badaniami.



W kolejnym etapie badań opracowaną metodę otrzymywania nanokryształów w temperaturze pokojowej przeprowadzono w probówce NMR rejestrującej widma w trakcie syntezy, dzięki czemu określono mechanizm tworzenia luminescencyjnych nanokryształów trójskładnikowych AgInS_2 . Przeprowadzono również badania w zakresie określenia mechanizmu otrzymywania nanokryształów stopowych $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$, jednoznacznie wskazujące na istotną rolę prekursora srebra (AgNO_3) w zarodkowaniu, prowadzącym do nanostruktury stopowej. Ponadto, po raz pierwszy opracowano metodę otrzymywania nanokryształów stopowych $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ z zastosowaniem chlorku indu(II) (In_2Cl_4) jako prekursora. Pozwoliło to na kontrolę koloru luminescencji nanocząstek w zakresie od 528 nm do 731 nm przy wydajnościach kwantowych fotoluminescencji na poziomie 21-40%. Dodatkowo otrzymane nanokryształy $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ zawierające hydrofobowe ligandy pierwotne poddano po raz pierwszy wymianie na kwas 11-merkaptoundekanowy przy wykorzystaniu ultradźwiękowego homogenizatora. Jednym z ostatnich etapów pracy doktorskiej było wykazanie właściwości fotoaktywności otrzymanych hydrofobowych i hydrofilowych nanokryształów stopowych $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ w reakcji redukcji furfuralu. Na końcu pracy Pani Patrycja Kowalik przedstawiła obszernie podsumowanie wyników badań.

W mojej ocenie założony cel pracy doktorskiej został w pełni osiągnięty. Jestem przekonana, że przedstawiona do oceny rozprawa mgr inż. Patrycji Kowalik, stanowi bardzo wartościowy przyczynek do wiedzy o wytwarzaniu i mechanizmach powstawania hybrydowych nanokryształów stopowych $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ do zastosowań medycznych jako nośniki leków przeciwnowotworowych. Autorka umiejętnie zaplanowała badania i poprawnie zinterpretowała wyniki, które zostały opublikowane w 11 recenzowanych artykułach naukowych. Badania eksperymentalne zostały uzupełnione bardzo obszernym przeglądem literaturowym. Praca została przygotowana niezwykle starannie. Moje jedyne uwagi dotyczą braku odnośnika literaturowego do umieszczonego na stronie 45 rysunku nr 17 oraz braku skali lub słabo widocznej skali na wybranych zdjęciach TEM (rys. 29, rys. 105, rys. 74).

Warto również podkreślić, że praca doktorska wyróżnia się niezwykle systematycznością podjętych badań. W większości tego typu prac doktorskich badania skupiają się tylko na wybranym aspekcie np. na preparatyce nanomateriałów lub na opracowaniu mechanizmu ich syntezy, bądź zastosowaniu. Rzadko kiedy spotyka się tak szerokie, a zarazem tak kompleksowe podejście do badań nad półprzewodnikowymi nanokryształami. Doktorantka prowadząc badania w tak rozległym zakresie musiała się zapoznać z niespotkaną dla wielu

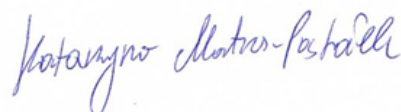


realizowanych prac doktorskich, liczbą technik obejmujących preparatykę nanomateriałów, ich charakterystykę, modyfikację ich powierzchni, a w końcu zastosowania w medycynie jako nośników leków. Różnorodność zastosowanych metod stanowi tylko potwierdzenie dużego doświadczenia i zaangażowania Doktorantki w pracę badawczą, jak również jest dowodem jej ogromnego potencjału w roli naukowca i eksperymentatora.

O wysokiej wartości naukowej prowadzonych przez Doktorantkę badań świadczy również ranga czasopism naukowych, w których zostały opublikowane wyniki badań. W latach 2019-2022 opracowane w ramach doktoratu wyniki stały się podstawą do przygotowania 11 recenzowanych prac opublikowanych w prestiżowych czasopismach ujętych w Journal Citation Reports, m.in. *Chemistry of Materials* (IF₂₀₂₁=10,508, 200 pkt. MEiN), *Journal of Materials Chemistry C* (IF₂₀₂₁=8,067), *Inorganic Chemistry Frontiers* (IF₂₀₂₁=7.779, 140 pkt. MEiN) czy *Cancer Nanotechnology* (IF₂₀₂₁ = 7,917, 140 pkt. MEiN), *Inorganic Chemistry* (IF₂₀₂₁= 5.436, 140 pkt. MEiN) i inne. Prace te były cytowane prawie 150 razy (zgodnie z bazą Scopus). Ponadto, pragnę tu zaznaczyć, że w publikacji *Chemistry of Materials* Doktorantka jest pierwszym autorem, a w publikacji wydanej w *Inorganic Chemistry* jest zarówno pierwszym jak i korespondencyjnym autorem. Świadczy to z pewnością o dużej samodzielności Kandydatki, która nie tylko musiała wykonać większość prac laboratoryjnych ale również uczestniczyła we wszystkich etapach procesu przygotowania publikacji naukowej.

Podsumowanie i wnioski końcowe

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Patrycji Kowalik stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Patrycji Kowalik do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z uwagi na wysoką wartość merytoryczną rozprawy, rzetelność prowadzonych badań, a także znakomity jak na tak wczesny etap kariery dorobek naukowy, wnioskuję o wyróżnienie ocenianej pracy.





dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postolek, prof. PK

23.01.2023 r., Kraków

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

k.matras@pk.edu.pl, tel. +48 126283059

Sz. P.

Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej

Prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Szanowny Panie Dziekanie,

nawiązując do mojej recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Patrycji Kowalik pt. „*Układy hybrydowe zbudowane z nanokryształów stopowych $AgInS_2-ZnS$ i organicznych ligandów bioaktywnych do zastosowań biomedycznych*” z dn. 23.01.2023 r., zwracam się z uprzejmą prośbą o jej wyróżnienie.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Patrycji Kowalik stanowi spójne i oryginalne dzieło naukowe dotyczące sposobu wytwarzaniu oraz charakterystyki nowego typu koloidalnych nanokryształów stopowych $AgInS_2-ZnS$ o określonych właściwościach optoelektronicznych jako potencjalnych luminescencyjnych nanomateriałów do zastosowań biomedycznych. Wymiernym i ważnym efektem pracy badawczej Pani mgr inż. Patrycji Kowalik jest: (i) wyjaśnienie mechanizmów sposobu otrzymywania hybrydowych układów nanokryształów stopowych $AgInS_2-ZnS$ o kontrolowanych właściwościach optoelektronicznych; (ii) opracowanie metod syntezy i modyfikacji powierzchni nanokryształów stopowych $AgInS_2-ZnS$ zarówno stabilizatorami hydrofilowymi jak i hydrofobowymi bez utraty luminescencji; (iii) po raz pierwszy opracowanie syntezy stopowych $AgInS_2-ZnS$ w temperaturze pokojowej; (iv) wykazanie potencjalnego zastosowania wyżej wspomnianych układów hybrydowych w zastosowanych biomedycznych jako nośniki leków przeciwnowotworowych. Pani Patrycja Kowalik w niezwykle dojrzały sposób, poprzez zastosowanie wielu komplementarnych technik badawczych i wnikliwej ich interpretacji wykazała, że za pomocą modyfikacji powierzchni nanokryształów wpływamy na podstawowe właściwości optoelektronicznych nanomateriałów, a co za tym idzie na ich potencjalne zastosowanie w biologii lub optoelektronice. Osiągnięcie to jest istotne z punktu widzenia rozwoju kilku dziedzin nauki w tym fizyki półprzewodników, chemii nanomateriałów i biologii.

O wysokiej wartości naukowej prowadzonych przez Doktorantkę badań świadczy również ranga czasopism naukowych, w których zostały opublikowane wyniki badań. W latach 2019-2022 opracowane w ramach doktoratu wyniki stały się podstawą do przygotowania 11 recenzowanych prac opublikowanych w prestiżowych czasopismach ujętych w Journal Citation Reports, m.in. Chemistry of



Materials (IF2021=10,508, 200 pkt. MEiN), Journal of Materials Chemistry C (IF2021=8,067), Inorganic Chemistry Frontiers (IF2021=7.779, 140 pkt. MEiN) czy Cancer Nanotechnology (IF2021 = 7,917, 140 pkt. MEiN), Inorganic Chemistry (IF2021= 5.436, 140 pkt. MEiN) i inne. Prace te były cytowane prawie 150 razy (zgodnie z bazą Scopus). Ponadto, pragnę tu zaznaczyć, że w publikacji Chemistry of Materials Doktorantka jest pierwszym autorem, a w publikacji wydanej w Inorganic Chemistry jest zarówno pierwszym jak i korespondencyjnym autorem. Świadczy to z pewnością o dużej samodzielności Kandydatki, która nie tylko musiała wykonać większość prac laboratoryjnych ale również uczestniczyła we wszystkich etapach procesu przygotowania publikacji naukowej.

W podsumowaniu, po analizie wszystkich dokumentów dostarczonych mi do oceny oraz pracy doktorskiej uważam, że Doktorantka znacząco wykracza aktywnością oraz osiągnięciami naukowymi określonymi w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668).

W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Politechniki Warszawskiej wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Patrycji Kowalik.

Katarzyna Anton-Pastuch