

Prof. dr hab. Stefan Lis
Zakład Ziem Rzadkich

Poznań, 20.02.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Kamili Reginy Maciejewskiej
pt.: *Development of functional phosphate-based luminescent nanoparticles*
for luminescence thermometry, thermal history and optical heating applications

Informacje ogólne

Rozprawa doktorska Pani mgr Kamili Maciejewskiej została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, a jej promotorem jest prof. dr hab. Łukasz Marciniak.

Praca napisana jest w języku angielskim i stanowi cykl 9 spójnych tematycznie współautorskich publikacji, w których Pani mgr Kamila Maciejewska jest pierwszym autorem. Prace te (P1 – P9) ukazały się w renomowanych czasopismach o najwyższej randze naukowej, tzn.: **P1.** K. Maciejewska, A. Bednarkiewicz, A. Meijerink, L. Marciniak, J. Phys. Chem. C, 2021, 125, 4, 2659-2665; **P2.** K. Maciejewska, A. Bednarkiewicz, L. Marciniak, Nanoscale Advances, 2021, 3, 4918-4925; **P3.** K. Maciejewska, M. Szalkowski, A. Bednarkiewicz, L. Marciniak, J. Mater. Chem. C, 2021, 9, 15831; **P4.** K. Maciejewska, A. Bednarkiewicz, L. Marciniak, Physica B: Condensed Matter, 2021, 620, 413247; **P5.** 7. K. Maciejewska, L. Marciniak, ACS Omega, 2022, 7, 31466–31473; **P6.** K. Maciejewska, B. Poźniak, M. Tikhomirov, A. Kobylińska, L. Marciniak, Nanomaterials, 2020, 10, 3, 421; **P7.** K. Maciejewska, L. Marciniak, Chem. Eng. Journal, 2020, 402, 126197; **P8.** K. Maciejewska, A. Paściak, M. Szalkowski, M. Ptak, A. Bednarkiewicz, L. Marciniak, Mater. Res. Bull., 2023, 160, 0025-5408; **P9.** K. Maciejewska, P. Szklarz, A. Bednarkiewicz, M.D. Damićanin, L. Marciniak, J. Alloys Compd, 935, 2023, 168064. Doktorantka jest ponadto współautorką kolejnych ośmiu publikacji oraz dwóch patentów udzielonych przez Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej. Cały Jej dorobek oceniam jako wyróżniający się, znacząco przekraczający średnie standardy dla badaczy na tak wczesnym etapie kariery naukowej. Oceniana dysertacja składa się z: kompetentnie opracowanego komentarza, liczącego 68 stron, do cyklu publikacji (P1 - P9), załączonych kopii tych prac, po których następują oświadczenia autorów o ich udziałach w publikacjach wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej, oraz bogata lista cytowanej literatury, składająca się z 204 pozycji. Całość rozprawy zawarta jest na 229 stronach. Załączone oświadczenia jednoznacznie wskazują na wiodącą rolę Autorki rozprawy w stworzeniu tych publikacji, od określenia celów i koncepcji badań, przez ich realizację do końcowego przygotowania manuskryptów. Język rozprawy jest jasny i fachowy, co sprawia, że lektura rozprawy jest łatwa w śledzeniu toku myśli Autorki.

Ocena rozprawy

Doktorantka jako przedmiot cel swoich badań wybrała fosforany, których wysoki potencjał dla zastosowań biologicznych jest znany i dobrze udokumentowany. Fosforany mogą ulegać przekształcaniu w inne formy, zaliczane do grupy fosforanów skondensowanych, tworząc polifosforany i ultrafosforany. Badania wykonane w ramach niniejszej pracy doktorskiej obejmowały związki zawierające głównie grupy ortofosforanowe $(\text{PO}_4)^{3-}$, a także (w jednym przypadku) grupę ultrafosforanową (pentafluoranową $\text{P}_5\text{O}_{14})^{3-}$. Motywacją do wyboru związków fosforanowych, jako celu badań mgr K. Maciejewskiej, były ich korzystne fizykochemiczne właściwości, takie jak: wysoka trwałość, ograniczona nierozpuszczalność w wodzie, wysoka odporność na zmienne warunki pH, a także wykazują wysoki współczynnik załamania światła. Ponadto, ortofosforany umożliwiają skuteczną modyfikację i optymalizację syntezy ich nanocząstek w celu otrzymania stabilnych układów koloidalnych. Jest to zagadnienie kluczowe dla użycia tych związków do potencjalnych zastosowań biologicznych.

Badania mgr Kamili Maciejewskiej wpisują się właśnie w ten obszar zagadnień. Rozległe i ambitne cele Jej prac badawczych ogłoszonych w 9 publikacjach (P1 – P9) skupiają się na opracowaniu optymalnych metod syntezy nanocząstek fosforanów oraz dogłębnym scharakteryzowaniu ich właściwości strukturalnych i spektroskopowych. Najszerzej zakrojony zakres prac badawczych Doktorantki obejmuje układy ortofosforanowe domieszkowane jonami lantanowców (Ln), mniej natomiast badań skupia się, na dotychczas mało lub niebadanych związkach domieszkowanych jonami metali przejściowych (TM) oraz na układach ultrafosforanowych, zwłaszcza w skali nanometrycznej. Wykonane przez mgr Kamilę Maciejewską badania dotyczyły zaawansowanych procedur chemicznych, w wyniku których zaproponowała otrzymanie, w optymalnych warunkach syntezy, nanocząstek opartych o fosforany metali ziem rzadkich. Doktorantka, w celu zsyntetyzowania badanych matryc fosforanowych wykorzystwała metody syntezy: współstrącania, hydrotermalną w celu otrzymania nanocząstek w formie stabilnych układów koloidalnych w wodzie, oraz solwotermalną dla otrzymania nanocząstek o różnej morfologii, których specyficzne własności termometryczne zależą od uzyskanego kształtu. Dokonała również optymalizacji procedur otrzymywania fosforanów domieszkowanych jonami TM pod kątem uzyskania efektywnych materiałów luminescencyjnych. Autorka rozprawy przeprowadziła podstawowe analizy strukturalne i wykonała wszechstronne badania fotofizyczne oraz dokonała krytycznej oceny analizowanych materiałów, pod kątem ich użycia do badań biologicznych.

W ocenianej rozprawie wyróżnić można trzy kierunki badań, które tematycznie związane są z nanocząstkami fosforanowymi, występującymi w roli: (1) nanotermometrów luminescencyjnych, (2) czynników fototermicznych przekształcających światło na ciepło, oraz (3) innowacyjnych znaczników pamięci termicznej, wykazujących temperaturowo indukowane

strukturalne przejścia fazowe. Należy zaznaczyć, że prace badawcze Autorki dysertacji zrealizowane w tych obszarach nie są symetryczne biorąc pod uwagę zakres wykonanych pomiarów oraz uwzględniając ich pracochłonność i czasochłonność oraz liczbę zbadanych materiałów. Najliczniejszą i najszerzej zbadaną przez Doktorantkę stanowi grupa (1). Badania w tym zakresie skupiały się na opracowaniu nanotermometrów luminescencyjnych w oparciu o nanocząstki fosforanów ziem rzadkich (RE), typu REPO_4 , (RE = Lu, La, Y, Gd) tj. ortofosforanów domieszkowanych jonami Ln^{3+} (Nd, Er, Yb) (P1 – P5) i/lub jonami TM (Cr^{3+} , Mn^{2+}) (P6, P7) i ultrafosforanów $\text{REP}_5\text{O}_{14}$ (P7), oraz zweryfikowania ich potencjału aplikacyjnego w termometrii luminescencyjnej (P1-P7). Wykonane badania umożliwiły Autorce określenie wpływu składu matrycy typu: $\text{REPO}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} , oraz $\text{REPO}_4:\text{Yb}^{3+}$, Nd^{3+} na parametry termometryczne upkonwersyjnych termometrów luminescencyjnych oraz termometrów luminescencyjnych opartych o emisyjne czasy życia jonów Ln^{3+} . Doktorantka zweryfikowała zależności pomiędzy strukturą krystaliczną, kowalencyjnością wiązań metal-tlen, a czułością i rozdzielczością termiczną termometrów luminescencyjnych. Zrealizowane prace dotyczące obszaru (2) badań, tj. nad materiałami przekształcającymi światło na ciepło (nanogrzalkami) Doktorantka przedstawiła w pracy (P8). Badając fototermiczne właściwości koloidalnych nanocząstek $\text{YPO}_4:\text{Cr}^{3+}$ w funkcji stężenia Cr^{3+} wykazała ich wysoką skuteczność jako konwerterów światła na ciepło. Natomiast w publikacji (P9) Doktorantka zbadała zależne temperaturowo nieodwracalne strukturalne przemiany fazowych w nanokryształach ortofosforanów: LaPO_4 , $\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{PO}_4$ i YPO_4 aktywowanych Eu^{3+} oraz wykazała efektywność ich wykorzystania jako wskaźników pamięci (historii) termicznej w zakresie temp. 200°C - 1000°C .

Podczas realizacji swojej rozprawy doktorskiej mgr Kamila Maciejewska zgromadziła obszerny i wartościowy materiał badawczy, opublikowany w renomowanych czasopismach naukowych. Wyniki Jej badań i wnioski końcowe, które poparte są dojrzałą dyskusją w konfrontacji z licznymi danymi innych badaczy dostępnymi w literaturze, oceniam bardzo wysoko. Doktorantka uzyskała liczne innowacyjne wyniki badań, poszerzające stan wiedzy o materiałach wytworzonych na bazie fosforanów, ich efektywności i mechanizmach, oraz nowych rozwiązaniach dotyczących nanotermometrów luminescencyjnych, nanomateriałów konwertujących światło na ciepło oraz wskaźników pamięci termicznej.

Do najważniejszych osiągnięć ocenianej pracy doktorskiej zaliczam:

1. Opracowanie termometru luminescencyjnego, opartego o nanokrystaliczną matrycę LaPO_4 współdomieszkową jonami Er^{3+} i Nd^{3+} , działającego w zakresie NIR. Zbadanie parametrów termometrycznych tego luminoforu w funkcji stężenia domieszki Er^{3+} , wykazanie wpływu konfiguracji poziomów energii jonów Er^{3+} i Nd^{3+} oraz temperaturowo zależnego i wspomaganego fononowo transferu energii między tymi jonami na duży potencjał aplikacyjny nanomateriału do zdalnych pomiarów temperatury. Wyznaczenie względnej czułości $S_R = 1,15\%/K$ dla nanokryształów

- $\text{LaPO}_4:1\%\text{Nd}^{3+}, 20\%\text{Er}^{3+}$ (ratiometrycznie) i $S_R = 2,3\%/K$ dla $\text{LaPO}_4:1\%\text{Nd}^{3+}, 5\%\text{Er}^{3+}$ (pomiar czasów życia luminescencji).
2. Zsyntetyzowanie, w oparciu o oryginalną metodę syntezy (patent), oraz wykazanie, że nanocząsteczki typu $\text{GdPO}_4:1\%\text{Eu}^{3+}, 10\%\text{Mn}^{2+}$ charakteryzują się niezwykle wysoką sprawnością w bezkontaktowym pomiarze temp. (zakres fizjologiczny) z najwyższą uzyskaną dotychczas czułością względną ($S_R = 8,88\%/^\circ\text{C}$, temp. 32°C). Badania cytotoksyczności (dla $\text{GdPO}_4:15\%\text{Mn}^{2+}, 1\%\text{Eu}^{3+}$) potwierdziły biokompatybilność i możliwość bezpiecznego użycia tych nanocząstek w badaniach biologicznych.
 3. Zsyntetyzowanie (opatentowana oryginalna procedura syntezy), przeprowadzenie nowatorskich badań i opracowanie wszechstronnego wielozakresowego termometru luminescencyjnego, skutecznego w szerokim zakresie temperatury, na bazie nanokryształów $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ współdomieszkowanych Cr^{3+} i Nd^{3+} , o dużej dokładności ($\delta T \sim 0,15^\circ\text{C}$) odczytu temperatury. Podejście to umożliwia pomiar temp. w 3 różnych zakresach spektralnych, opartych o: emisję stokesowską Cr^{3+} i Nd^{3+} (tryb I), emisję stokesowską i antystokesowską (tryb II) oraz emisję antystokesowską (tryb III) Nd^{3+} .
 4. Zsyntetyzowanie i dogłębne scharakteryzowanie innowacyjnych środków fototermicznych opartych o nanocząstki koloidalne typu $\text{YPO}_4:\text{Cr}^{3+}$. Dokonanie oceny ich wydajności fototermicznej w funkcji stężenia jonów Cr^{3+} oraz wykazanie ich dużej skuteczności konwersji światła na ciepło. Wykazanie, że nanogrzzałki $\text{YPO}_4:\text{Cr}^{3+}$ oparte o emisję jonów Cr^{3+} (duży przekrój poprzeczny na absorpcję Cr^{3+}) umożliwiają uzyskanie przyrostów temperatury przy wzbudzeniu optycznym (mimo niewielkiej 15% sprawności konwersji dla CrPO_4) o 250% większej dla CrPO_4 niż dla nanogrzzałek NaNdF_4 o wyższej sprawności fototermicznej. Potwierdzenie wysokiego ich potencjału aplikacyjnego (eksperyment z dynamiczną foto-termopolimeryzacją MMA).
 5. Wykazanie, że indukowane termicznie nieodwracalne strukturalne przemiany fazowe w nanokryształach YPO_4 , $\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{PO}_4$ i LaPO_4 aktywowanych jonami Eu^{3+} mogą być wykorzystane do pomiarów pamięci termicznej. Opracowanie bardzo czułego znacznika pamięci termicznej na bazie $\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{PO}_4:2\%\text{Eu}^{3+}$, działającego w zakresie temp. $200^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$, z wysoką czułością względną: $0,8\%/^\circ\text{C}$ w temp. 1000°C .

Przechodząc do roli recenzenta polegającej wskazanie uchybień, elementów o charakterze polemicznym lub wymagających skomentowania, w ocenianej dysertacji są one nieliczne i mają znaczenie marginalne. Zacznę od kilku drobnych uwag:

- Autorka rozprawy nie przedstawiła nazwisk współautorów w dwóch prezentowanych zgłoszeniach patentowych;
- nie załączono też informacji o aktywności dotyczącej upowszechniania wyników badań przez Doktorantkę (udział w konferencjach naukowych, postery, wystąpienia ustne);

- streszczenia (ang. i pol.) Autorka potraktowała dość „ascetycznie” - odczuwam w nich brak pewnych ważnych informacji dotyczących nanotermometrów luminescencyjnych;
- w streszczeniu w języku polskim spotyka się pewne niefortunne sformułowania wynikające z tłumaczenia ich na j. polski (efekt kalki językowej), np. ...*związków o reszcie fosforanowej, czy przemianę struktury zaobserwowano poprzez badania*

Moje uwagi i pytania do Kandydatki do stopnia doktora, mają charakter dyskusyjny i odnoszą się do projektowanych materiałów i wykonanych badań:

- Ważny wpływ na parametry termometryczne nanotermometru (np. na bazie nanokryształów $\text{YPO}_4\text{:Nd}^{3+}$, Yb^{3+}) oprócz zoptymalizowanego składu matrycy i jonów domieszki (wzajemny stosunek) mają również morfologia (kształt i wielkość nanocząstek) oraz procesy agregacji. Jaka jest powtarzalność (odtwarzalność) wyników parametrów termometrycznych podczas kolejnych eksperymentów?
- Jaką motywacją kierowała się Doktorantka przy wyborze (bardzo trafnym) matrycy pentafosforanowej (ultrafosforanowej) dla jonów RE (przerwa energetyczna ~ 5 eV), oraz jonu Gd^{3+} dla matrycy $\text{REP}_5\text{O}_{14}$? Jaki wpływ mają jon Gd^{3+} oraz struktura sieciowa pentafosforanu na opracowanie skutecznego, wielozakresowego termometru luminescencyjnego opartego o nanokryształy $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$: domieszkowane jonami Cr^{3+} , Nd^{3+} ?
- Główna zaleta użycia jonu Mn^{2+} w matrycy GdPO_4 : Mn^{2+} , Eu^{3+} wynika z oddziaływań elektron-fonon (silne sprzężenie), które skutkuje termicznym wygaszaniem emisji. Zintegrowanie jonu Mn^{2+} z jonem Eu^{3+} (słabe sprzężenie, intensywność luminescencji niewrażliwa na zmiany temp.) w jednej matrycy skutkuje najwyższą bodaj czułością względną ($S_R = 8.88\%/^{\circ}\text{C}$ dla 32°C) i umożliwia zastosowania biomedyczne, są jednak ograniczone długością fali wzbudzenia. Uczulenie jonu Mn^{2+} w procesie upkonwersji (zakres NIR) mogłoby być skutecznym pokonaniem tego ograniczenia, czy rozważano takie podejście?
- Termometry luminescencyjne (np. oparte o matrycę $\text{LaPO}_4\text{:Er}^{3+}$, Nd^{3+}) mogą działać w trybach odczytu ratiometrycznego i opartego o czasy życia. Która strategia takich termometrów luminescencyjnych może być korzystniejsza w kontekście ich użycia do badań biologicznych?

Podsumowując osiągnięcia dysertacji doktorskiej mgr Kamili Maciejewskiej stwierdzam, że rozprawa jest przygotowana bardzo profesjonalnie. Sygnalizuje to duże kompetencje badawcze Doktorantki, poparte umiejętnością analizy i interpretacji uzyskanych wyników. Przedstawiona w dysertacji tematyka badawcza, o czym już wcześniej wspomniałem, wpisuje się w nowatorskie kierunki badań światowej nauki w dziedzinie nanomateriałów i termometrii luminescencyjnej do potencjalnych zastosowań biologicznych.

Dużym atutem ocenianej rozprawy jest wszechstronne i kompleksowe zbadanie właściwości fizyko-chemicznych licznych nanomateriałów fosforanowych samodzielnie wytworzonych przez Autorkę. Wyniki prezentowane w rozprawie ukazały się w formie 9 współautorskich artykułów w prestiżowych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu. Prace te zostały poddane wnikliwej, krytycznej ocenie zewnętrznych ekspertów. Dlatego recenzowana rozprawa nie ma słabych stron i prezentuje bardzo wysoki poziom naukowy. Chciałbym również podkreślić i z uznaniem wskazać na wartościowy i pokaźny całkowity dorobek naukowy Kandydatki do stopnia doktora, który składa się z 20 publikacji wysoko cenionych przez międzynarodowe środowisko naukowe, co potwierdzają indeks H = 9 oraz znacząca całkowita liczba cytowań (~250) tych prac. Ma w swoim dorobku również dwa zgłoszenia patentowe.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Kamili Maciejewskiej spełnia wszelkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim i znacząco je przekracza (określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. 2020 poz. 85 z późn. zm.). Rozprawę oceniam jako wyróżniającą się. Doktorantka z pełnym sukcesem wykonała nowatorskie badania, opracowała je swojej rozprawie doktorskiej w sposób bardzo dojrzały oraz wsparła merytoryczną dyskusją uzyskanych wyników. Zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o **dopuszczenie mgr Kamili Maciejewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego**. Jednocześnie doceniając wysoką wartość naukową pracy doktorskiej i profesjonalny poziom wykonanych badań o innowacyjnym charakterze oraz wysoko ceniąc ogromną ilość pracy włożonej w realizację tej rozprawy i wybitny dorobek naukowy Doktorantki, **zgłaszam do Rady Naukowej Instytutu wniosek o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej**.

