

Katowice, 28.02.2023 r.

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
Katowice
e-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

**Recenzja pracy doktorskiej
mgr Kamili Maciejewskiej**

**“Development of functional phosphate-based luminescent nanoparticles
for luminescence thermometry, thermal history and optical heating applications”
z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk
we Wrocławiu**

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Kamili Maciejewskiej pod tytułem „Development of functional phosphate-based luminescent nanoparticles for luminescence thermometry, thermal history and optical heating applications” została zrealizowana pod kierunkiem Pana dr hab. Łukasza Marciniaka prof. INTiBS, w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu.

Analizując pracę doktorską od strony formalnej stanowi ona zbiór dziewięciu tematycznie powiązanych artykułów opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych o wysokich współczynnikach wpływu takich jak *Journal of Physical Chemistry C*, *Nanoscale Advances*, *Journal of Materials Chemistry C*, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, *ACS Omega*, *Nanomaterials*, *Chemical Engineering Journal*, *Materials Research Bulletin* oraz *Journal of Alloys and Compounds*. We wszystkich artykułach Doktorantka jest pierwszym autorem; w trzech z nich jest autorem korespondującym wspólnie ze swoim Promotorem. Praca w całości została zredagowana w języku angielskim. Nie do końca jasna, moim zdaniem, jest motywacja Doktorantki do podjęcia takiej decyzji. Zwyczajowo przewodnik po

publikacjach redagowany jest w języku polskim, z wyjątkiem oczywistej sytuacji kiedy doktorant jest obcokrajowcem. Praca obejmuje łącznie 229 stron. Zawiera 10 głównych rozdziałów i kilkanaście podrozdziałów. Układem różni się nieco od klasycznych opracowań naukowych tego typu, które zazwyczaj rozpoczynają się od wprowadzających zagadnień teoretycznych, prowadzących i uzasadniających podjęcie danej tematyki, a następnie realizację badań eksperymentalnych. Doktorantka w pierwszym rozdziale przedstawiła krótko główne cele i założenia swojej pracy doktorskiej. Kolejny rozdział stanowi omówienie osiągnięć naukowych Autorki, obejmujących projekty naukowe, przebieg kształcenia i uzyskane nagrody oraz pełny wykaz wszystkich publikacji naukowych i patentów. Kolejny rozdział (3) to krótki abstrakt w języku angielskim i polskim. W kolejnym (4) rozdziale umieszczono wprowadzenie omawiające zagadnienia związane z nanonauką, nanocząstkami do zastosowań biologicznych, podstawowe zagadnienia spektroskopii luminescencyjnej lantanowców i metali przejściowych, właściwości optyczne jonów chromu (Cr^{3+}) i manganu (Mn^{2+}) oraz wybranych lantanowców Eu^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} i Er^{3+} oraz wpływu temperatury na ich właściwości luminescencyjne. Następne podrozdziały dotyczą termometrii luminescencyjnej, przetworników światła na ciepło i ich szczegółowej charakterystyki, omówienia znaczników pamięci termicznej i różnych metod chemicznych otrzymywania nanocząstek fosforanowych: jak współstrącenie, metoda zol-żel, mikroemulsji, hydrotermalna, solwotermalna oraz metoda Pechini'ego. Rozdział 6 rozpoczyna część eksperymentalną rozprawy, w którym omówiono wykorzystane procedury syntezy tj. użyte materiały, stosowane metody syntezy, otrzymane rezultaty oraz ich dyskusję (6.3). Rozdział 7 przedstawia wnioski podsumowujące badania eksperymentalne Autorki. W rozdziale 8 umieszczono kopie publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, a w następnym (9) kopie oświadczeń współautorów, określających ich udział w powstaniu wymienionych publikacji. W ostatnim 10 rozdziale znajduje się wykaz cytowanej literatury, obejmujący 204 anglojęzyczne pozycje literaturowe.

Bardzo aktualna tematyka rozprawy dotyczy związków fosforanowych z grupami fosforanowymi $(\text{PO}_4)^{3-}$ i $(\text{P}_5\text{O}_{14})^{3-}$, które są bardzo ciekawe z punktu widzenia zastosowań biologicznych. Ich interesujące właściwości takie jak wysoka trwałość, brak rozpuszczalności w wodzie, duża odporność na zmiany pH oraz wysoki współczynnik załamania światła sprawiają, że ich potencjał aplikacyjny jest bardzo duży. Odpowiednia modyfikacja składu i optymalizacja procesu syntezy nanocząstek ortofosforanów pozwala otrzymać wysoce stabilne układy koloidalne, co jest niezwykle istotne przy wykorzystaniu tych związków w termometrii luminescencyjnej w zastosowaniach biologicznych. Interdyscyplinarne badania prowadzone w tym obszarze są jednymi z najbardziej interesujących zagadnień nowoczesnej

chemii materiałów, która chętnie sięga po coraz bardziej zaawansowane techniki syntetyczne, pomiarowe oraz mikrobiologiczne, a czego doskonałym odzwierciedleniem jest ogromna liczba publikacji naukowych ukazujących się w najbardziej poczytnych i wysoko punktowanych międzynarodowych czasopismach naukowych. Rozprawa doktorska Pani mgr Kamili Maciejewskiej dobrze wpisuje się w tę aktualną tematykę badawczą.

Na początku pracy doktorskiej Pani mgr Kamila Maciejewska określiła najważniejsze cele pracy obejmujące otrzymanie nanocząstek na bazie fosforanów oraz weryfikację ich potencjału aplikacyjnego w zakresie termometrii luminescencyjnej, przetworników światła na ciepło oraz znaczników pamięci termicznej. Badania zogniskowały się na wykorzystaniu różnych metod syntetycznych do otrzymania nanocząstek ortofosforanów oraz dokonaniu szczegółowej charakterystyki ich właściwości strukturalnych oraz spektroskopowych. Zakres eksperymentalny pracy obejmował 1) syntezę nanocząstek ortofosforanów domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców: Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} oraz metali przejściowych: Cr^{3+} , Mn^{2+} przy użyciu metod współstrącania, hydrotermalnej oraz solwotermalnej, 2) zbadanie wpływu struktury krystalicznej nanocząstek ortofosforanów domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich na właściwości termometryczne termometrów luminescencyjnych, 3) porównanie różnych trybów odczytu temperatury na właściwości termometryczne, 4) określenie możliwości wprowadzenia jonów metali przejściowych do nanocząstek z grupami $-\text{PO}_4$ oraz $-\text{P}_5\text{O}_{14}$ i ich zastosowanie w termometrii luminescencyjnej, 5) zaproponowanie metod syntezy nanocząstek ortofosforanów i ultrafosforanów pozwalających na osiągnięcie stabilnych, odpornych na proces aglomeracji układów koloidalnych dla termometrii luminescencyjnej, 6) uzyskanie unikalnych właściwości strukturalnych nanocząstek REPO_4 dla znaczników pamięci termicznej i 7) zbadanie wydajności przetwarzania światła w ciepło w koloidalnym układzie $\text{YPO}_4:\text{Cr}^{3+}$. Zadania badawcze oraz szczegółowe cele rozprawy związane z obszernym zakresem zagadnień naukowych zostały precyzyjnie przedstawione przez Doktorantkę w początkowym rozdziale pracy.

Autorka w części eksperymentalnej dokonała optymalizacji procesu syntezy oraz szczegółowej charakterystyki otrzymanych materiałów. Wybór metod syntetycznych oraz metod badawczych został dokonany trafnie, a zastosowana metodyka badawcza pozwoliła na uzyskanie bardzo wielu interesujących i ważnych rezultatów. Zsyntezowane nanomateriały o ogólnym wzorze REPO_4 wykazywały różne właściwości strukturalne, jak na przykład odległości metal-metal, długość wiązań, czy liczba koordynacyjna. Szczególną uwagę Autorka zwróciła na wyjaśnienie wpływu składu chemicznego matrycy REPO_4 na właściwości spektroskopowe i termometryczne. Badała proces transferu energii w tej matrycy

domieszkowanej podwójnie jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$. Wykazała, że w badanym układzie GdPO_4 proces transferu energii wzbudzenia zachodzi również pomiędzy jonami metalu przejściowego Mn^{2+} oraz jonami Eu^{3+} . Innym bardzo istotnym zagadnieniem było zastosowanie nanocząstek $\text{YPO}_4:\text{Cr}^{3+}$ i $\text{Y}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ jako nanonagrzewaczy lub znaczników pamięci termicznej. Zmiany struktury krystalicznej fosforanów REPO_4 (gdzie RE: Y^{3+} , La^{3+}) domieszkowanych jonami europu, które były wynikiem ich wygrzewania w określonej temperaturze, dają możliwość zastosowania ich jako tzw. znaczników pamięci termicznej. Doktorantka wykorzystała znany fakt niezwyklej wrażliwości pasm emisyjnych europu na zmiany otoczenia krystalicznego wokół jonów domieszki optycznie aktywnej. Jony europu są wykorzystywane jako sonda spektroskopowa.

Jedną z najbardziej znaczących kwestii było znalezienie korelacji pomiędzy kowalencyjnością wiązania RE-O a właściwościami istotnymi w termometrii luminescencyjnej. Autorka wykazała również duży potencjał podwójnie domieszkowanych układów $\text{Nd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ jako termometrów luminescencyjnych działających w zakresie tak zwanego I i II okna terapeutycznego. Zaproponowała także termometry luminescencyjne oparte na nanocząstkach fosforanów domieszkowanych jonami metali przejściowych. Jedną z najważniejszych zalet takiego układu jest silna zależność intensywności emisji od zmian temperatury. Ciekawą alternatywą w tym wypadku dla matryc opartych na ortofosforanach są ultrafosforany (pentafosforany, $\text{REP}_5\text{O}_{14}$). Uzasadnieniem wyboru matryc na bazie ultrafosforanów domieszkowanych jonami ziem rzadkich i metali przejściowych była większa odległość pomiędzy jonami lantanowców (około $5\text{\AA}$), co może znacząco ograniczyć prawdopodobieństwo niekorzystnych oddziaływań między nimi. Ograniczeniem w wykorzystaniu tych matryc w zastosowaniach biologicznych może być ich morfologia. Doktorantka zaproponowała specjalną, dwustopniową modyfikację syntezy, która znacząco ograniczyła aglomerację nanocząsteczek. W ramach rozprawy został również potwierdzony, w oparciu o przeprowadzone systematyczne badania wydajności konwersji światła na ciepło dla układów domieszkowanych jonami Cr^{3+} , wysoki potencjał aplikacyjny zsyntezowanych konwerterów. Nanocząstki fosforanów REPO_4 są dobrymi kandydatami nowego typu znaczników pamięci termicznej, a przeprowadzone w ramach pracy badania mogą być źródłem cennych informacji dla projektowania w przyszłości tego rodzaju materiałów i optymalizacji parametrów istotnych z punktu widzenia różnych zastosowań.

W trakcie lektury rozprawy doktorskiej Pani mgr Kamili Maciejewskiej nasuwa się kilka pytań.

1. Doktorantka badała układy fosforanowe współdomieszkowane jonami lantanowców oraz współdomieszkowane jonami metali przejściowych i lantanowców. Jak Doktorantka ocenia układy podwójnie domieszkowane jonami metali przejściowych i lantanowców pod kątem zastosowań w termometrii luminescencyjnej w porównaniu do bardziej znanych i opisanych układów zawierających jedynie jony lantanowców? Czy wprowadzenie jonów metali przejściowych jako domieszki optycznie aktywnej do układów z jonami lantanowców korzystnie wpływa na właściwości termometryczne tych układów, w szczególności na czułość i rozdzielczość termometrów luminescencyjnych?
2. W pracach opublikowanych w *Nanomaterials* (P6) i *Chemical Engineering Journal* (P7) Autorka przedstawiła wyniki badań dla układów $\text{GdPO}_4:\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ oraz $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$. W obydwu układach fosforanowych zaobserwowała przeniesienie energii wzbudzenia od jonu metalu przejściowego do jonu lantanowca. Jaka była wydajność transferu energii wzbudzenia $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ i $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$?

Recenzowana praca doktorska Pani mgr Kamili Maciejewskiej spełnia w mojej ocenie wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę wysoki poziom prezentowanych i dyskutowanych w rozprawie wyników badań, które zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach o bardzo wysokim współczynniku wpływu (między innymi w *Journal of Materials Chemistry C* i *Chemical Engineering Journal*), udział w projektach naukowych, umiejętne wykorzystanie wielu metod badawczych do pełnej charakterystyki nanomateriałów fosforanowych oraz interpretację zachodzących w nich procesów związanych bezpośrednio z termometrią luminescencyjną wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Kamili Maciejewskiej.

