



Wroclaw, dn. 14.11.2021 r.

dr hab. inż. Marcin Nyk, prof. PWr  
Politechnika Wroclawska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych  
Wyb. Wyspiańskiego 27  
50-370 Wroclaw  
[marcin.nyk@pwr.edu.pl](mailto:marcin.nyk@pwr.edu.pl)

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. SARY TARGOŃSKIEJ

pt.: „*Otrzymywanie i badanie układów biokompozytów na bazie biopolimerów i*

*nanomateriałów domieszkowanych jonami ziem rzadkich*”

wykonanej pod opieką naukową prof. dr hab. Rafała Wiglusza

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w Oddziale Fizykochemii Biomedycznej oraz Oddziale Spektroskopii Optycznej. Niniejsza dysertacja doktorska została napisana w formie zbioru pięciu tematycznie spójnych opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych. Wszystkie publikacje jednotematycznego cyklu prac zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach anglojęzycznych o zasięgu międzynarodowym o wysokiej renomie wśród czasopism w obszarach chemii i nauki o materiałach (współczynnik oddziaływania czasopism w roku publikacji wynosi od 3,5 do 5,1). Wśród artykułów są prace opublikowane w czasopismach jak *Dalton Transactions*, *ACS Biomaterials Science &*



*Engineering, Nanomaterials* czy *ACS Omega*. Pod względem formalnym recenzowana praca liczy 145 strony tekstu, wliczając w to rysunki, tabele, kopie publikacji wchodzących w skład pracy doktorskiej oraz bibliografię (101 pozycji) i podzielona została na kilka rozdziałów obejmujących zagadnienia wstępne, opis teoretyczny, eksperyment, rezultaty badań oraz wnioski końcowe. Analizując przedłożony do oceny doktorat można stwierdzić, że mgr SARA TARGOŃSKA dobrze opanowała wiedzę literaturową w obszarze swych zainteresowań naukowych, o czym świadczą liczne i aktualne prace przytoczone w cytowanym piśmiennictwie. Znajomość aktualnej wiedzy jest warunkiem poprawnego postawienia celów rozprawy oraz dyskusji otrzymanych wyników i w przypadku recenzowanej pracy stanowi niewątpliwą zaletę. Według *Scopus* na dzień 14.11.2021 roku Doktorantka opublikowała 19 recenzowanych prac z tzw. listy *Filadelfijskiej* o zasięgu międzynarodowym, które były dotychczas niezależnie cytowane 69 razy. Indeks *Hirscha* mgr TARGOŃSKIEJ wg tego samego źródła wynosi 6. Ponadto Doktorantka 6 razy prezentowała otrzymane wyniki na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Jest również współautorem dwóch zgłoszeń patentowych.

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy głównie kompleksowych badań właściwości strukturalnych, morfologicznych i optycznych zsyntezowanych chemicznie fosforanowo-wapniowych apatytytów oraz polimerowych biokompozytów wytworzonych na ich bazie. Hydroksyapatyty charakteryzują się brakiem toksyczności, wysoką czułością, specyficnością, długim czasem przechowywania i przydatności, a także możliwością detekcji substancji w obecności innych związków. Biorąc pod uwagę powyższą charakterystykę, apatyty naturalne bądź syntetyczne stanowią jeden z najbardziej obiecujących materiałów do zastosowań w medycynie. Dzięki rozwojowi nauk chemicznych i materiałowych otrzymywanie syntetycznego hydroksyapatytu nie stanowi dziś problemu. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu metody chemii mokrej. Syntezę hydroksyapatytu prowadzi się wówczas w roztworach lub zawiesinach, a substratami są zwykle kwasy i zasady lub też sole wapniowe i fosforanowe. W ten sposób otrzymuje się głównie amorficzny hydroksyapatyt. Natomiast stosując jak to zaproponowała Doktorantka wyższe temperatury i parę wodną pod ciśnieniem (tzw. metoda hydrotermalna)



można uzyskać hydroksyapatyt o dużym stopniu krystaliczności. Uzyskany w ten sposób proszek hydroksyapatytu może być w tej postaci bezpośrednio wykorzystany jako składnik mas stomatologicznych, cementów kostnych czy materiałów kompozytowych. Aktualnie uzyskiwanie czystego fazowo krystalicznego apatytu o wymiarach nano, który charakteryzuje się dużym stopniem krystaliczności i funkcjonalności stanowi wciąż ważny problem dla światowej nauki. Dlatego też mgr TARGOŃSKA podjęła się próby syntezy i charakteryzacji nanohydroksyapatytów oraz fluoroapatytów o poszerzonych funkcjonalnościach fizykochemicznych. Cele pracy są jasno i precyzyjnie sformułowane. Autorka skupia się na wyjaśnieniu procesów krystalizacji i emisji podstawionych krzemem związków o strukturze hydroksyapatetu domieszkowanych jonami pierwiastków ziem rzadkich. Do analizy widm emisji wykorzystuje niezwykle cenną teorię *Judda-Ofelta*, która określa ilościowy opis przejść f-f elektronowych dla jonów lantanowców w ciele stałym.

Jako najważniejsze osiągnięcia opisane w rozprawie mogę wskazać:

- (i) syntezę i charakterystykę nanorozmiarowych podstawionych krzemem związków o strukturze hydroksyapatytu;
- (ii) wzmocnienie stopnia biokompatybilności apatytów krzemianowych za pomocą domieszkowania ich jonami strontu(II);
- (iii) zbadanie wpływu domieszkowania krzemianowo-fosforanowych związków apatytu bizmutem(III) na wpływ obsadzenia pozycji  $Ca_1$  przez jony europu(III);
- (iv) zastosowanie nanoapatytów z jonami srebra(I) jako wypełniacza dla komercyjnych biopolimerów i wytworzenie funkcjonalnych kompozytów wykazujących działanie hamujące rozwoju bakterii;
- (v) wytworzenie polimerowych nanoapatytów domieszkowanych jonami europu(III) o potencjalnym znaczeniu teranostycznym (z ang. *theranostic* = *therapeutic and diagnostic*), a więc łączącymi cechy terapeutyczne i diagnostyczne.



Moje uwagi, pytania i komentarze wynikające z czytania rozprawy są następujące:

Na stronie nr 11, Autorka w opinii recenzenta błędnie formułuje definicję nanomateriałów. Mianowicie oprócz koniecznego warunku wymiarowości powinien znaleźć się dodatkowy warunek nowych właściwości nanomateriału w porównaniu do materiału litego.

Na stronie 12, Autorka błędnie napisała, że źródłem przesunięcia emisji dla większy kropek kwantowych w kierunku fal elektromagnetycznych o mniejszej energii (tzw. z ang. red-shift) jest zwiększenie się ilości defektów na powierzchni, a nie dobrze znany półprzewodnikowy efekt rozmiarowy wynikający z kwantyzacji ruchu nośników ładunku w półprzewodnikach w których przestrzeń dostępna dla nośników ładunku jest ograniczona w jednym, dwóch lub trzech wymiarach do obszaru o rozmiarach rzędu kilku/kilkunastu nanometrów.

Czy prawdziwe jest stwierdzenie napisane na stronie 38, gdzie Autorka pisze: „Wraz ze wzrostem stężenia jonów domieszki zaobserwowano skracanie średnich czasów zaniku luminescencji” a następnie że „Szacowany parametr wydajności kwantowej (ang. quantum efficiency -  $\eta$  %) przyjmował wyższe wartości wraz ze wzrostem stężenia jonu optycznie aktywnego. Wygaszanie emisji dla próbek o wyższej zawartości jonów europu(III) tłumaczy się przez wyższe prawdopodobieństwo niepromienistych przejść między atomami domieszki.” W związku z powyższymi stwierdzeniami rodzi się pytanie czy aby na pewno prawdziwa jest interpretacja, że jeżeli czas życia luminescencji maleje to wydajność powinna wzrastać?

W swoich pracach mgr TARGOŃSKA na podstawie uproszczonej teorii Judd'a-Ofelt'a wyznacza dla nanoapatytów domieszkowanych jonami europu wydajności kwantowe dochodzące nawet do poziomu ok. 90% (praca D1). W pracy Alberto Escudero i in. (*Langmuir* 2013, 29, 1985–1994), zmierzona eksperymentalnie wydajność kwantowa dla podobnych materiałów nie przekraczała 10%. W związku z tym zachodzi pytanie czy wyliczone wysokie teoretyczne wartości wydajności kwantowej były w jakikolwiek sposób odniesione do istniejących danych literaturowych i czy Doktorantka próbowała walidować je eksperymentalnie np. poprzez pomiar porównawczy luminescencji na znany standard lub też za pomocą sfery całkującej. Dodatkowo w



pracy D2 monotematycznego cyklu publikacji parametr wydajności kwantowej został oznaczony (tabela 1) literą  $h$  zamiast  $\eta$ .

W pracach D1 oraz D2 Doktorantka bada podstawionym krzemem struktury hydroksyapatytu domieszkowanych europem(III) lub współdomieszkowanych zarówno jonami europu(III) oraz strontu(II). W pracy D2 we wnioskach końcowych stwierdza, nie wiadomo na jakiej podstawie, że próbka z 1%mol domieszką  $Eu^{3+}$  charakteryzuje się najwyższą jak dotąd znaną wydajnością kwantową (która wyznaczona teoretycznie wynosi 40%). Natomiast we wcześniejszej pracy P1 dla tego samego materiału domieszkowanego również 1%mol domieszką  $Eu^{3+}$  wyznaczona teoretyczna wydajność kwantowa wynosiła prawie 80%, a dla próbki domieszkowanej 5%mol prawie 90%. Skąd wynika tak duża różnica w wartościach? Wyjaśnienia wymaga również fakt, że wyższą wydajność kwantową w pracy D1 uzyskuje się przy znacznie wyższym parametrze asymetrii  $R$ , w porównaniu do pracy D2. Na jakiej podstawie ustalane były optymalne i maksymalne wartości stężenia domieszki jonów  $Eu^{3+}$ ?

Podczas syntezy związków apatytów w celu strukturyzacji poddawane są wysokotemperaturowej obróbce termicznej w zakresie temperatur od 600 do 1000°C. To powoduje, że otrzymane w wysokiej temperaturze nanokrystality są zrośnięte na granicy ziaren i próba przeprowadzenia ich do rozdypergowanego koloidalnego roztworu nie jest pewnie możliwa. W związku z tym czy jest techniczna możliwość rozbicia zrośniętych nanoziarem i wytworzenie w pełni koloidalnego stabilnego roztworu z nanohydroksyapatytu?

W przypadku naturalnych apatytów mamy „złoty” - stechiometrycznych stosunek ilościowy poszczególnych pierwiastków w cząsteczce, gdzie na przykład na każdy atom fosforu przypada 1,67 atomu wapnia. Apatyty syntetyczne lub jak w szczególności opisywane w tej dysertacji apatyty domieszkowane różnymi jonami pierwiastków mają zaburzony stosunek Ca/P. Dlatego też, jak i na jakie najbardziej właściwości fizyko-chemiczne syntetyzowanych przez Doktorantkę apatytów wpływa zaburzenie stechiometrii pierwiastków Ca i P?



Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić również uwagę na nieliczne błędy edytorskie:

- w pracy wielokrotnie Autorka używa angielskiego skrótu „et al.” zamiast jego polskiego odpowiednika „i in.”; w opinii recenzenta w pracy zabrakło również przydatnego spisu używanych wszystkich skrótów;
- na stronie nr 136 niegramatycznie napisano zdanie „Z przeprowadzonych badan można wyciągnąć następujących wniosków:”;
- w pracy D2 (str. 13 - wnioski końcowe); co oznacza stwierdzenie „most optically efficient materials”?;
- Doktorantka zdecydowała się na formę rozprawy, którą stanowi jednotematyczny cykl publikacji. Jednakże w ocenie recenzenta zabrakło w niej bardziej ogólnego i całościowego podsumowania i porównania ze sobą wszystkich otrzymanych materiałów;
- przy opisie cyklu prac D1 do D5 niepotrzebnie powtarzano opis zastosowanych podobnych technik badawczych wykorzystywanych w badaniach.

Podsumowując, uzyskane wyniki wskazują, że Doktorantka jest sprawną eksperymentatorką, potrafiącą prawidłowo dobrać zestaw fizykochemicznych technik badawczych dla rzetelnego pełnego scharakteryzowania badanych i własnoręcznie zsyntezowanych materiałów chemicznych. Efektem badań Autorki jest 19 publikacji (w tym 5 wchodzących w rozprawę doktorską) w międzynarodowych czasopismach o dobrym współczynniku oddziaływania. Poruszana w dysertacji tematyka badawcza niewątpliwie wpisuje się w aktualne trendy światowej nauki o materiałach i co ważne jest dziedziną stosunkowo mało poznaną, z czego wnosić można, że publikowane przez Doktorantkę prace będą często cytowane. Nie ulega wątpliwości, że przedstawiona praca mgr SARY TARGOŃSKIEJ spełnia ustawowe oraz zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Dlatego też **wnioskuję o dopuszczenie magister inżynier SARY TARGOŃSKIEJ** do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Dodatkowo uwzględniając wysoki poziom naukowy rozprawy, znaczny



Dorobek Autorki oraz szczególnie: syntezę wielu nowych nanostrukturalnych apatytów i nowych kompozytów biopolimerowych zawierających nanoapatyty o poszerzonych funkcjonalnościach w tym właściwościach teranostycznych, **wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.**

*Marek M. G.*