

AUTOREFERAT

dr Robert Pązik

**Badanie właściwości luminescencyjnych i magnetycznych nanocząstek
mieszanych tlenków metali otrzymanych w warunkach hydro i
niehydrolitycznych do zastosowań biologicznych**

**Zakład Spektroskopii Stanów Wzbudzonych
Instytut Niskich Temperatur i Badaw Strukturalnych im. Włodzimierza
Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu
Wrocław, 19 grudzień 2015**

Robert Pązik

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko **Robert Pązik**
Miejsce pracy Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk, Zakład Spektroskopii Stanów Wzbudzonych, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław
tel. 713954159, 602270053
e-mail: r.pazik@int.pan.wroc.pl

2. Stopnie naukowe i dyplomy

Magister chemii - 2002 r., *Synteza i optyczne badania wytworzonych metodą zol-żelową materiałów ferroelektrycznych domieszkowanych jonami europu(III)*, promotor Prof. Witold Waclawek, opiekun naukowy Prof. Wiesław Stręk, Uniwersytet Opolski, Wydział Matematyczno-Fizyczno-Chemiczny.

Doktor nauk chemicznych - 2008 r., *Synteza i zbadanie właściwości optycznych i elektrycznych nanokrystalicznych materiałów BaTiO_3 domieszkowanych jonami ziem rzadkich*, promotor Prof. Wiesław Stręk, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław.

3. Informacje o zatrudnieniu

01 grudnia 2008 do 30 listopada 2010 - Post-doktor SLU, Wydział Chemii, Uppsala, Szwecja,

16 grudzień 2010 do 15 grudzień 2013 - pracownik projektu POIG 01.01.02-02-006/09-00, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, im. W. Trzebiatowskiego, Polskiej Akademii Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

16 grudzień 2013 - 15 grudzień 2014 - asystent, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, im. W. Trzebiatowskiego, Polskiej Akademii Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

16 grudzień 2014 do obecnie - adiunkt, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, im. W. Trzebiatowskiego, Polskiej Akademii Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

4. Tytuł osiągnięcia naukowego

Wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

Badanie właściwości luminescencyjnych i magnetycznych nanocząstek mieszanych tlenków metali otrzymanych w warunkach hydro i niehydrolitycznych do zastosowań biologicznych

4.1. Wykaz publikacji będących osiągnięciem naukowym

- H1.** Tytuł: *Precursor and solvent effects in the nonhydrolytic synthesis of complex oxide nanoparticles for bioimaging applications by the ether elimination (Bradley) reaction*
Autorzy: **Robert Pązik**, Renata Tekoriute, Sebastian Håkansson, Rafał J. Wiglusz, Wiesław Stręk, Gulaim A. Seisenbaeva, Yurii K. Gun'ko, Vadim G. Kessler
Czasopismo: *Chemistry A European Journal* - 15 (2009) 6820-6826
DOI: 10.1002/chem.200900836, Cytowań: 31 (Web of Science), IF=5,731
- H2.** Tytuł: *Simple and efficient synthesis of a $\text{Nd}:\text{LaAlO}_3$ NIR nanophosphor from rare earth alkoxo-monoaluminates $\text{Ln}_2\text{Al}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{PrOH})_2$ single source precursors by Bradley reaction*
Autorzy: **Robert Pązik**, Gulaim A. Seisenbaeva, Suresh Gohil, Rafał J. Wiglusz, Leszek Kępiński, Wiesław Stręk, Vadim G. Kessler
Czasopismo: *Inorganic Chemistry* - 49 (2010) 2684-2691
DOI: 10.1021/ic902403f, Cytowań: 13 (Web of Science), IF=4,762
- H3.** Tytuł: *Surface functionalization of the metal oxide nanoparticles with biologically active molecules*

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

- containing phosphonate moieties. Case study of BaTiO₃*
Autorzy: **Robert Pązik**, Rolf Andersson, Leszek Kępiński, Jean-Marie Nedelec, Vadim G. Kessler, Gulaim A. Seisenbaeva
Czasopismo: The Journal of Physical Chemistry C - 115 (2011) 9850-9860
DOI: 10.1021/jp2000656, Cytowań: 16 (Web of Science), IF=4,772
- H4.** Tytuł: *Crystal structure and morphology evolution in the LaXO₃, X = Al,Ga,In nano-oxide series. Consequences for the synthesis of luminescent phosphors*
Autorzy: **Robert Pązik**, Gulaim A. Seisenbaeva, Rafał J. Wiglusz, Leszek Kępiński, Vadim G. Kessler
Czasopismo: Inorganic Chemistry - 50 (2011) 2966-2974
DOI: 10.1021/ic102386e, Cytowań: 13 (Web of Science), IF=4,762
- H5.** Tytuł: *Facile non-hydrolytic synthesis of highly water dispersible, surfactant free nanoparticles of synthetic MFe₂O₄ (M-Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺) ferrite spinel by a modified Bradley reaction*
Autorzy: **Robert Pązik**, Emilia Piasecka, Małgorzata Małecka; Vadim G. Kessler; Bogdan Idzikowski, Zbigniew Sniadecki, Rafał J. Wiglusz,
Czasopismo: RSC Advances - 3 (2013) 12230-12243
DOI: 10.1039/c3ra40763b, Cytowań: 14 (Web of Science), IF=3,840
ISSN: 2046-2069
- H6.** Tytuł: *Structure evolution and up-conversion studies of ZnX₂O₄:Er³⁺/Yb³⁺ (X = Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺) nanoparticles*
Autorzy: Rafał J. Wiglusz, Adam Watras, Małgorzata Małecka, Przemysław J. Dereń, **Robert Pązik**
Czasopismo: European Journal of Inorganic Chemistry - 2014, 1090-1101
DOI: 10.1002/ejic.201301351, Cytowań: 1 (Web of Science), IF=2,942 Tytuł
- H7.** Tytuł: *Preferential site substitution of Eu³⁺ ions in Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ nanoparticles obtained using a microwave stimulated wet chemistry technique*
Autorzy: **Robert Pązik**, Jean-Marie Nedelec, Rafał J. Wiglusz
Czasopismo: CrystEngComm - 16 (2014), 5308-5318
DOI: 10.1039/c4ce00197d, Cytowań: 2 (Web of Science), IF=4,034
- H8.** Tytuł: *Lanthanum molybdate nanoparticles from the Bradley reaction: factors influencing their composition, structure and functional characteristics as potential matrixes for luminescent phosphors*
Autorzy: Sarah Abtmeyer, **Robert Pązik**, Rafał J. Wiglusz, Małgorzata Małecka, Gulaim A. Seisenbaeva, Vadim G. Kessler
Czasopismo: Inorganic Chemistry - 53 (2014), 943-951
DOI: 10.1021/ic4023486, Cytowań: 6 (Web of Science), IF=4,762
- H9** Tytuł: *Synthesis, structural features, cytotoxicity and magnetic properties of colloidal ferrite spinel Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ (0.1<x<0.9) nanoparticles*
Autorzy: **Robert Pązik**, Aleksander Zięcina, Emilia Zachanowicz, Małgorzata Małecka, Błażej Poźniak, Julia Miller, Zbigniew Sniadecki, Natalia Pierunek, Bogdan Idzikowski, Lucyna Mrówczyńska, Anna Ekner-Grzyb, Rafał J. Wiglusz
Czasopismo: European Journal of Inorganic Chemistry - (2015), 4750-4760
DOI: 10.1002/ejic.201500668, Cytowań: 0 (from Web of Science), IF=2,942
ISSN: 1434-1948
- H10.** Tytuł: *Functional up-converting SrTiO₃:Er³⁺/Yb³⁺ nanoparticles: structural features, particle size colour tuning and in-vitro RBC cytotoxicity*
Autorzy: **Robert Pązik**, Mirosław Mączka, Małgorzata Małecka, Łukasz Marciniak, Anna Ekner-Grzyb, Lucyna Mrówczyńska, Rafał J. Wiglusz
Czasopismo: Dalton Transactions - 44 (2015), 10267-10280
DOI: 10.1039/c5dt00671f, Cytowań: 0 (Web of Science), IF=4,197
- H11.** Tytuł: *An up-converting HAP@beta-TCP nanocomposite activated with Er³⁺/Yb³⁺ ion pairs for bio-related applications*
Autorzy: Rafał J. Wiglusz, Błażej Poźniak, Katarzyna Zawisza, **Robert Pązik**
Czasopismo: RSC Advances - 5 (2015), 27610-27622
DOI: 10.1039/c5ra00675a, Cytowań: 1 (Web of Science), IF=3,840

Eda

H = 16 (Web of Science)

Oświadczenia Habilitanta oraz współautorów dotyczące ich wkładu w powstanie powyższych prac zostały umieszczone w **Załączniku nr 4**. W związku z przerwaniem kariery naukowej i brakiem kontaktu z panią dr Renatą Tekoriute jej wkład w powstawanie pracy **H1** został potwierdzony przez jej ówczesnego bezpośredniego przełożonego Prof. Yurii K. Gun'ko z CRANN Institute Trinity College w Dublinie w Irlandii (**Załącznik nr 4**).

4.2. Omówienie prac będących osiągnięciem naukowym

Badanie właściwości luminescencyjnych i magnetycznych nanocząstek mieszanych tlenków metali otrzymanych w warunkach hydro i niehydrolitycznych do zastosowań biologicznych

4.2.1. Wprowadzenie

Ciągły rozwój metod syntezy nanomateriałów do zastosowań biologicznych takich jak biosensory wymagają wykorzystania biokompatybilnych związków wykazujących wysoką foto-stabilność [1]. Jednymi z bardziej obiecujących substancji, z punktu widzenia aplikacji w obrazowaniu fluorescencyjnym (FI - *fluorescence imaging*), są kropki kwantowe (QD - *quantum dots*), które charakteryzują się wysoką absorpcją promieniowania elektromagnetycznego, dużą wydajnością kwantową i odpornością na degradację emisji w czasie (foto-wybielanie). Jednakże, z uwagi na ich skład pierwiastkowy bazujący na metalach ciężkich i łatwość degradacji pod wpływem czynników zewnętrznych (głównie pH) ich zastosowanie w układach biologicznych jest ograniczone i wymaga dodatkowych operacji związanych z modyfikacją ich powierzchni w celu ograniczenia ich bezpośredniego kontaktu z medium biologicznym. Z kolei zainteresowanie prostymi lub mieszanymi układami tlenków metali emitującymi w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR - *near infrared*), domieszkowanymi, dla przykładu jonami Nd^{3+} , spowodowane jest możliwościami wzbudzania ich za pomocą długości fali leżących w widzialnym zakresie spektralnym widma, które są mniej szkodliwe dla ekspozowanych tkanek niż zakres ultra-fioletu (UV - *ultraviolet*) [2]. Nie bez znaczenia jest również zdolność tychże materiałów do przekształcania promieniowania elektromagnetycznego w ciepło. Zjawisko to, może zostać wykorzystane do temperaturowego uwalniania leków przez odpowiednio zmodyfikowany nośnik funkcjonalny [3].

Materiały, które wykazują wysoką wydajność luminescencji są potencjalnie dobrymi kandydatami do zastosowań w obrazowaniu fluorescencyjnym. Wykazano, że nanomateriały nieorganiczne domieszkowane trój-dodatnimi kationami ziem rzadkich (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+}) mogą być stosowane jako biosensory ze względu na wysoką stabilność emisji. Jednakże ich zastosowanie ogranicza się do tzw. płytkiego obrazowania z powodu znaczącej absorpcji fali wzbudzającej przez tkanki [4,5]. Kolejną grupą funkcjonalnych związków nieorganicznych są materiały domieszkowane parami jonowymi $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ lub $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ charakteryzujące się zdolnością absorpcji w zakresie bliskiej podczerwieni, a których emisja rejestrowana jest w widzialnym zakresie widma (konwersja energii w górę). Zaletą takich materiałów jest to, że wiązka wzbudzająca, którą jest podczerwień, praktycznie nie jest absorbowana przez tkanki (optyczna bramka biologiczna). W związku z tym wzrost mocy lasera generującego wiązkę wykorzystywaną do pobudzenia materiału nie powoduje bezpośrednich uszkodzeń tkanki w przeciwieństwie do wysokoenergetycznego wzbudzenia z zakresu UV. Dodatkową zaletą wynikającą z wykorzystania optycznej bramki biologicznej i braku absorpcji tkanek jest możliwość realizacji głębokiego obrazowania tkanek [6].

*Red
n*

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

Oprócz metod obrazowania biologicznego opierających się na właściwościach optycznych nanomateriałów alternatywę stanowią nanomateriały nieorganiczne wykazujące właściwości magnetyczne, które mogą być i są stosowane jako kontrasty w magnetycznym rezonansie jądrowym (MRI - *magnetic resonance imaging*) [7]. Cząstki magnetyczne z powodzeniem znajdują również zastosowanie jako nośniki leków dla terapii celowanej [8] w szczególności leczeniu raka [9]. Ciekawym i obiecującym jest również zastosowanie superparamagnetyków w magnetycznym transporcie i uwalnianiu leków (MDT - *magnetic drug targeting*) [10] powiązane z jednoczesną funkcjonalizacją ich powierzchni molekułami o wysokim powinowactwie do komórek bądź/lub specyficznych wobec białek [11]. Spośród sporej liczby materiałów nanostrukturalnych spinele magnetyczne z rodziny ferrytów o ogólnym wzorze MFe_2O_4 ($M - Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) ze względu na swoje doskonałe właściwości superparamagnetyczne i stabilność chemiczną (z wyjątkiem Fe_3O_4 , który ulega łatwemu utlenieniu do Fe_2O_3 [12]) wydają się być jednymi z bardziej interesujących kandydatów do wyżej wymienionych zastosowań medycznych [13,14], konwerterów energii słonecznej [15], pamięci magnetycznych [16], cieczy magnetycznych (ferro fluids) [17], katalizatorów [18], czujników gazów [19] i wielu innych. Redukcja rozmiarów ziarna tychże materiałów pozwala na uzyskanie nanocząstek o wyjątkowych właściwościach magnetycznych silnie zależących od ich wymiarów. Nowe materiały magnetyczne typu szkielec spinowych czy też wykazujące właściwości superparamagnetyczne z powodzeniem mogą być wykorzystywane w terapii raka, śledzeniu i rozpoznawaniu komórek bądź też separacji białek [20].

Właściwości fizykochemiczne nanomateriałów nieorganicznych silnie zależą od metod ich otrzymywania. Do jednych z najbardziej powszechnie stosowanych technik uzyskiwania materiałów nanostrukturalnych należy zaliczyć następujące metody: zol-żelowe, dekompozycji termicznej, współstrącania, hydrotermalne, wykorzystujące matryce polimerowe, mikroemulsyjne, oparte o cieczy jonowe, sono-elektrochemiczne, mikrofalowe, solwotermalne z pobudzeniem mikrofalowym i inne. Spośród wszystkich procesów chemicznych prowadzonych w warunkach hydrolitycznych synteza hydrotermalna wykorzystująca pobudzenie mikrofalowe pozwala na otrzymanie różnego typu materiałów nanostrukturalnych o względnie niskim stopniu aglomeracji cząstek i wąskiej dystrybucji rozmiarów. Główną zaletą pobudzenia mikrofalowego jest zdecydowane skrócenie czasu syntezy, ograniczenie występowania reakcji pobocznych, zwiększenie wydajności reakcji oraz powtarzalność metody. Tworzenie nanocząstek bez wykorzystywania surfaktantów o ograniczonym stopniu aglomeracji i wąskiej dystrybucji rozmiarów pozwala na większą elastyczność w późniejszym procesie modyfikacji powierzchni za pomocą pożądaných substancji organicznych. Proces funkcjonalizacji powierzchni jest bardziej problematyczny gdy powierzchnia nanocząstek została już wcześniej zablokowana przez środek powierzchniowo aktywny. Główną wadą tej technik, oprócz najczęściej obecności fazy amorficznej, jest stosunkowo niski stopień krystalizacji końcowego produktu. Z tego też powodu, koniecznym jest zastosowanie dodatkowego etapu obróbki termicznej materiału w celu całkowitej jego krystalizacji. Wyrzutowanie wysokotemperaturowe wpływa na końcowy rozmiar ziarna, jego dystrybucję i może prowadzić do powstania dużych i spieczonych aglomeratów cząstek. Pewien problem stanowi również ograniczenie zakresu stosowanych temperatur w trakcie procesu, która ze względu na teflonowe wyściełanie wewnętrznych ścian reaktora nie może przekraczać $300^{\circ}C$. To samo dotyczy kolejnego ciśnienia które z powodów wytrzymałościowych teflonu nie może przekraczać 80 atm [21,22]. Stąd też, technika ta ograniczona jest do określonej grupy związków, których powstawanie wymaga łagodnych warunków prowadzenia syntezy.

Red n

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

Ciekawą i dużo łatwiejszą metodą pozwalającą na otrzymywanie ogromnej liczby nanomateriałów jest metoda Pechiniego [23]. Głównymi substratami w tej technice są nieorganiczne sole rozpuszczalne w wodzie, kwas cytrynowy oraz glikol etylenowy, te ostatnie używane w ściśle określonych proporcjach. Mieszania kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego ulega w temperaturze około 100°C polimeryzacji (poliestryfikacji) tworząc rozbudowaną, przestrzenną sieć polimerową zawierającą homogenicznie rozprowadzone stechiometryczne ilości kluczowych substratów. Następnie mieszaninę tą suszy się i poddaje wygrzewaniu w wysokich temperaturach. Stosunek molowy bądź wagowy kwasu cytrynowego, glikolu etylenowego do sumarycznej zawartości kationów metali pozwala na kontrolowanie rozmiaru ziarna (do pewnego stopnia). Wadą tej techniki jest właściwie brak możliwości kontrolowania dystrybucji cząstek i aglomeracji ze względu na konieczność prażenia materiału w wysokich temperaturach. Jedną z modyfikacji metody Pechiniego polegającą na całkowitej eliminacji glikolu etylenowego ze środowiska reakcji jest metoda cytrynianowa. W ten sposób można ograniczyć pozostałą ilość węgla do usunięcia. Właściwie preparatyka materiałów jest co do zasady identyczna jak w metodzie Pechiniego.

W 1956 roku D.C. Bradley [24] badając właściwości alkoholatów odkrył, że reakcja związana z usunięciem ligandów alkoholowych, tzw. Reakcja eliminacji eteru, prowadzi do powstawania eterów organicznych (symetrycznych bądź niesymetrycznych zależnie od rodzaju alkoholu metalu) oraz nieorganicznych tlenków metali. Bradley wykazał, że reaktywność alkoholatów zależy od stabilności przejściowego kationu organicznego R^+ , powstającego na jednym z jej etapów [25]. Co ciekawe, w tamtym okresie nie wykazywano zainteresowania drugim produktem, który traktowano jako uboczny i odrzucano. Ponownie zainteresowanie reakcją Bradley'a pojawiło się w drugiej połowie lat 80 ubiegłego wieku jako metoda umożliwiająca otrzymanie krystalicznych nanocząstek tlenków metali mieszanych przy zastosowaniu niskich temperatur [26]. Pomimo szybkiego rozwoju metod otrzymywania materiałów tlenkowych w środowiskach niewodnych [27], reakcja Bradley'a postrzegana była ówczesnie jako spore ograniczenie dla technik zol-żelowych. Prowadziła ona bezpośrednio do uzyskania wytrąceń krystalicznych lub amorficznych z pominięciem ważnego etapu formowania zolu w żel. Zatem kontrola kinetyki tych procesów w technice zol-żelowej była wręcz niemożliwa. Z tego też powodu praktycznie całkowicie o niej zapomniano [28]. Ostatnimi laty wykazano jednak, że reakcje zachodzące w środowisku niehydrolitycznym polegające na dekompozycji prekursorów metaloorganicznych (alkoholany metali, kompleksy metali z β -diketonami oraz inne) w rozpuszczalnikach protonowych i aprotowych mogą być z dużym powodzeniem wykorzystane do syntezy nanocząstek mieszanych tlenków metali [29-31].

Wybór odpowiedniej metody syntezy nanomateriałów powinien być uzależniony od tego jakie właściwości fizykochemiczne powinien wykazywać pożądaný materiał i gdzie będzie w konsekwencji stosowany. W większości przypadków główna różnica pomiędzy syntezami prowadzonymi w warunkach hydro i niehydrolitycznych sprowadza się do możliwości kontroli nad wzrostem krystalitów i jest ona zdecydowanie łatwiejsza w przypadku metod w których wykorzystuje się środowiska niewodne jako główne medium reakcyjne. Metody niehydrolityczne pozwalają na otrzymanie znacząco mniejszych rozmiarów cząstek. Jednakże oba te podejścia posiadają wiele zalet i wad, które muszą być każdorazowo wzięte pod uwagę.

- [1] S. Santra, P. Zhang, K. Wang, R. Tapeç, W. Tan, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 4988.
- [2] Q. le Masne de Chermont, C. Chaneac, J. Seguin, F. Pelle, S. Maîtrejean, J.-P. Jolivet, D. Gourier, M. Bessodes, D. Scherman, *PNAS*, **2007**, 104, 9266.
- [3] K.T. Yong, I. Roy, M.T. Swihart, P.N. Prasad, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4655.
- [4] A. Doat, F. Pelle, N. Gardant, A. Lebugle, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 1179.

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

- [5] R.M. Petoral, F. Soderlind, A. Klasson, A. Suska, M.A. Fortin, N. Abrikosova, L. Selegard, P.O. Kall, M. Engstrom, K. Uvdal, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 6913.
- [6] J. Rao, A. Dragulescu-Andrasi, H. Yao, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2007**, 18, 17.
- [7] H.B. Na, I.C. Song, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 2133.
- [8] J. Dobson, *Drug Develop. Res.*, **2006**, 67, 55.
- [9] M. Ferrari, *Nature Rev. Cancer*, **2005**, 5, 161.
- [10] T. Neuberger, B. Schopf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, *J. Magnet. Magnetic Mater.*, **2005**, 293, 483.
- [11] V.P. Torchilin, *Adv. Drug Del. Rev.*, **2006**, 58, 1532.
- [12] G. Bate, *Magnetic Oxides Part 2*; Ed. By D.J. Craik, John Wiley & Sons, New York, **1975**, 705.
- [13] H.B. Na, I.C. Song, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 2133.
- [14] P.K. Gupta, C.T. Hung, *Life Sci.*, **1995**, 44, 175.
- [15] W. Zhang, Y. Xu, H. Wang, C. Xu, S. Yang, *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **2011**, 95, 2880.
- [16] A.P. Alivisatos, *Science*, **1996**, 271, 933.
- [17] B. Behdadfar, A. Kermanpur, H. Sadeghi-Aliabadi, M. del Puerto Molares, M. Mozaffari, *J. Solid State Chem.*, **2012**, 187, 20.
- [18] A.A. Ensafi, A.R. Allafchian, *Colloids Surf.*, **2013**, 102, 687.
- [19] K.M. Reddy, L. Satyanarayana, S.V. Manorama, D.K. Misra, *Mater. Res. Bull.*, **2003**, 39, 1491.
- [20] M.S. Al-Qubaisi, A. Rasedee, M.H. Flaifel, S.H. Ahmad, S. Hussein-Al-Ali, M.Z. Hussein, E.E.Eid, Z. Zainal, M. Saeed, M. Ilowefah, S. Fakurazi, N Mohd Isa and M.E El Zowalaty, *Int. J. Nanomed.*, **2013**, 8, 2497.
- [21] Riman R.E., Suchanek W.L., Lencka M.M., *Hydrothermal crystallization of ceramics, Annales de Chimie Science des Materiaux*, **2002**, 27, 15.
- [22] Zawadzki M., *Synteza nanomateriałów w warunkach solwotermalnych*, Nanomateriały, Wiadomości Chemiczne, Wrocław **2004**.
- [23] Pechini M., US Patent No. 3,330,697, **1967**.
- [24] D.C. Bradley, B.N. Chakravarti, W.J. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4439.
- [25] D.C. Bradley, B.N. Chakravarti, A.K. Chatterjee, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 99.
- [26] V.G. Kessler, N.Ya. Turova, *Sov. J. Coord. Chem.(Russ)*, **1989**, 15, 712.
- [27] A. Vioux, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2292.
- [28] V.G. Kessler, N.Ya. Turova, A.N. Panov, Z.A. Starikova, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov, D.Benlian, *Polyhedron*, **1998**, 17, 4189.
- [29] R. Pazik, R. Tekoriute, S. Håkansson, R.J. Wiglus, W. Strek, G.A. Seisenbaeva, Y.K. Gun'ko, V.G. Kessler, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 6820.
- [30] R. Pazik, G.A. Seisenbaeva, S. Gohil, R.J. Wiglus, L. Kepinski, W. Strek, V.G. Kessler, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2684.
- [31] R. Pazik, G.A. Seisenbaeva, R.J. Wiglus, L. Kepinski, V.G. Kessler, *Inorg. Chem.*, **2010**, 50, 2966.

4.2.2. Cel naukowy

Głównym celem naukowym zaprezentowanym w dorobku Habilitanta będącym przedmiotem osiągnięcia naukowego (**H1-H11**) było zbadanie wpływu metod syntetycznych przeprowadzanych w warunkach hydrolitycznych i niehydrolitycznych na właściwości strukturalne, luminescencyjne oraz magnetyczne nanokrystalicznych mieszanych tlenków metali o potencjalnych możliwościach ich zastosowania w bioobrazowaniu. Habilitant zajmował się określeniem optymalnych warunków otrzymywania krystalicznych, biokompatybilnych nanocząstek wykazujących luminescencję (**H1-H4**, **H6-H8**, **H10-H11**) oraz właściwości magnetyczne do zastosowań w obrazowaniu fluoroscencyjnym, magnetycznym rezonansie a także w transporcie leków (**H5**, **H9**). Habilitant zwracał szczególną uwagę na wpływ rozmiaru krystalitów, koncentracji domieszek

Bea n

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

(trój-dodatnie kationy ziem rzadkich) na właściwości emisyjne i proces konwersji energii w górę wykorzystując jako matryce związki perowskitów (**H1, H2, H4, H10**), spineli (**H6, H10**), molibdenianów (**H8**) oraz apatytów (**H7, H11**). Habilitant zajmował się również syntezą magnetycznych nanokrystalicznych spineli MFe_2O_4 (**H5**) oraz $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (**H9**) w warunkach niehydrolitycznych za pomocą zmodyfikowanej metody Bradley'a. Dodatkowym celem naukowym były również interdyscyplinarne studia polegające na zbadaniu oddziaływania cząstek magnetycznych i luminescencyjnych na komórki kostniako mięsaka, makrofagów (**H9, H11**) oraz ludzkich czerwonych krwinek (**H9, H10**). Kolejnym celem naukowym Habilitanta był związany z przedstawieniem możliwości modyfikacji powierzchni nanocząstek za pomocą biologicznie aktywnych molekuł zawierających w swojej strukturze grupy fosfonowe, fosforowe silnie wpływające na stabilność układów koloidalnych nanocząstek i ich właściwości funkcjonalne (**H3**).

4.2.3. Wyniki badań

Wpływ prekursora i rozpuszczalnika na syntezę (reakcja Bradley'a) nanokrystalicznych tlenków metali mieszanych przeznaczonych do bioobrazowania w warunkach niehydrolitycznych (H1)

W świetle wzrastającego zainteresowania możliwościami aplikacyjnymi nanocząstek mieszanych tlenków metali domieszkowanych jonami ziem rzadkich w bioobrazowaniu i terapii medycznej raka zrozumienie wpływu rozpuszczalników oraz rodzaju prekursorów metaloorganicznych stosowanych w syntezach niehydrolitycznych na skład chemiczny, stopień krystalizacji, rozmiar oraz morfologię nanocząstek ma kluczowe znaczenie w świadomym projektowaniu nowych materiałów. Niestety w większości opracowań literaturowych aspekty te są najczęściej pomijane lub niezbyt szczegółowo badane [H1_1, H1_2]. Głównym celem pracy było zbadanie powyższych aspektów i dostarczenie nowej wiedzy na temat wpływu parametrów syntetycznych na kształtowanie końcowego produktu. Identyfikacja i optymalizacja metody syntetycznej miała na celu dostarczenie produktu o wysokim stopniu krystalizacji, biokompatybilności i musiała umożliwiać swobodną modyfikację powierzchni nanocząstek. Dodatkowo zbadano potencjalne możliwości bioobrazowania za pomocą nanocząstek BaTiO_3 domieszkowanych jonami Eu^{3+} na przykładzie prostego modelu roślinnego charakteryzującego się aktywnym przepływem płynów.

Wykazano istotny wpływ rozpuszczalnika i rodzaju prekursora alkoholowego na przebieg procesu otrzymywania nanocząstek w środowisku niehydrolitycznym (reakcja Bradley'a - eliminacji eteru). Najwyższy stopień krystalizacji cząstek uzyskuje się w przypadku prowadzenia syntezy w rozpuszczalnikach aprotonowych (ketony), a w szczególności acetofenonie. Reaktywność uzależniona jest od typu zastosowanego prekursora. Im mniej wymagający sterycznie tym większa reaktywność z uwagi na łatwiejszy dostęp do centrum aktywnego. Rozmiar otrzymanych nanocząstek wynosił około 5 nm. Wykazano, że za wzrost ziarna odpowiedzialny jest wewnętrzny mechanizm tworzenia nanocząstek oparty o samoporządkowanie się ligandów w układach micelarnych i ich rozpad wskutek utraty trwałości kompleksu metalu z wydzieleniem cząstki heterogenicznej [H1_3]. Dalsza kontrola rozmiaru ziarna opiera się na zastosowaniu dodatkowej obróbki termicznej materiałów.

Jak można zauważyć synteza nanocząstek BaTiO_3 przeprowadzona w acetofenonie prowadzi do bezpośredniego uzyskania krystalicznego produktu przy zastosowaniu względnie niskiej temperatury (temperatura wrzenia rozpuszczalnika 202°C), cechuje ją względnie krótki czas syntezy oraz bardzo dobra wydajność. Metoda ta pozwala również na łatwość nadawania właściwości funkcjonalnych produktów końcowych już na etapie preparatyki. Należy podkreślić że uzyskany związek jest w istocie praktycznie

Łech

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

nierozpuszczalną substancją cechującą się dodatkowo wysoką odpornością na działanie kwasów i zasad, a więc może być traktowana jako biokompatybilna. Właściwości optyczne tego materiału są kontrolowane poprzez domieszkowanie jonami Eu^{3+} , a jego właściwości funkcjonalne zostały przebadane na modelu roślinnym (tulipan). Bez wątpienia tego typu nanocząstki mają duże znaczenie praktyczne i umożliwiają badanie biologicznych funkcji danego modelu. Efekt może być zwiększony poprzez dodatkową modyfikację powierzchni przez inne substancje aktywne w celu nadania im specyficzności. W konsekwencji możliwym jest ich ukierunkowanie w pożądane miejsca przeznaczenia w układach biologicznych. Cel ten został osiągnięty poprzez modyfikację powierzchni nanocząstek za pomocą kwasu etylofosfonowego wykazującego powinowactwo w stosunku do ścian komórkowych tulipana. Podczas bioobrazowania zauważono silną fluorescencję w obszarze kanalików wodnych (ksylem) o największej intensywności w rejonie membran komórek tulipana. Stwierdzono, że obserwowana emisja jest mieszaniną luminescencji Eu^{3+} oraz auto-fluorescencji białek znajdujących się w cytoplazmie będącej efektem interakcję ze zmodyfikowanymi nanocząstkami BaTiO_3 . Intensywna luminescencja obszarów membran komórkowych poza kanalikami wodnymi wskazuje na pozytywny efekt obrazowania za pomocą tego układu nanocząstek. Natomiast równomierna dystrybucja cząstek BaTiO_3 modyfikowanych kwasem etylofosfonowym wskazuje na łatwość z jaką wchłaniane są nanocząstki przez roślinę.

[H1_1] N. Pinna, M. Niederberger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 5292.

[H1_2] M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Buha, J. Polleux, J. Ba, N. Pinna, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2006**, 40, 259.

[H1_3] V.G. Kessler, G.I. Spijksma, G.A. Seisenbaeva, S. Håkansson, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2006**, 40, 163

Prosta i wydajna metoda otrzymywania w warunkach niehydrolitycznych (reakcja Bradley'a) nanoluminoforu $\text{Nd}:\text{LaAlO}_3$ z wykorzystaniem bimetalicznego prekursora molekularnego $\text{Ln}_2\text{Al}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{}^i\text{PrOH})_2$ zawierającego ziemie rzadkie i glin (H2)

Zainteresowanie nanoluminoforami emitującymi w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) jako materiałów mogących znaleźć potencjalne zastosowanie w bioobrazowaniu związane jest z możliwością ich wzbudzenia promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu widzialnego widma, które jest w znacznej mierze mniej szkodliwe dla żywych tkanek niż promieniowanie UV [H2_1]. Nie bez znaczenia pozostaje również możliwość konwersji pochłoniętej energii świetlnej na ciepło i wykorzystanie tego faktu w temperaturowym uwalnianiu leków bądź też terapii foto-ciepłej [H2_2, H2_3]. Bimetaliczny prekursor izopropoksyłanowy zawierający jednocześnie ziemie rzadkie oraz glin ($\text{Ln}_2\text{Al}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{}^i\text{PrOH})_2$) w stosunku molowym 1:1 otrzymano poprzez bezpośrednie rozpuszczenie metali lantanowców w roztworze izopropoksyłanu glinu w mieszaninie toluenu-izopropanolu bądź też ogrzewając pod chłodnicą zwrotną, przez krótki okres czasu, mieszaninę izopropoksyłanu lantanowca ($\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) i glinu ($\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) w toluenie. Mimo dobrej lotności i odpowiedniego składu prekursor ten nie może być z powodzeniem stosowany w metodzie MOCVD ponieważ podczas procesu odparowywania ulega on transformacji do $\text{LnAl}_3(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ oraz $\text{Ln}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ powodując powstawanie niestechiometrycznych produktów. Jednakże, stabilność prekursora $\text{Ln}_2\text{Al}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{}^i\text{PrOH})_2$ w roztworach organicznych jest wysoka co potwierdziła spektroskopia ^{27}Al NMR. Oznacza, to że związek ten może być z powodzeniem zastosowany w syntezie perowskitów LaAlO_3 domieszkowanych kationami lantanowców.

W pracy tej pokazano, że za pomocą metody Bradley'a można z dużą wydajnością otrzymać jednorodne nanocząstki LaAlO_3 aktywowanego jonami Nd^{3+} z zastosowaniem jako rozpuszczalnika acetofenonu.

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

Otrzymano bezpośrednio po syntezie nanocząstki wykazują jednak słaby stopień krystalizacji. Poprawa krystalizacji realizowana jest poprzez zastosowanie obróbki termicznej. Otrzymany w ten sposób produkt, w porównaniu do metod przeprowadzanych w środowiskach wodnych, cechuje względnie niski stopień aglomeracji nanocząstek.

Właściwości luminescencyjne LaAlO_3 domieszkowanego jonami Nd^{3+} zostały szczegółowo scharakteryzowane. Na podstawie analizy wyników spektroskopowych wykazano, że w strukturze krystalicznej nanoproszków występuje większa dystorsja rombowa niż w przypadku tego samego materiału uzyskanego innymi technikami. Głównym kanałem emisji jest, zamiast przejścia laserującego $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, przejście elektronowe $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. Dodatkowo przejście laserujące $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ jest pasmem o zaskakująco niskiej intensywności. Krótkie wartości czasów zaniku luminescencji spowodowane są wysoką koncentracją optycznie aktywnej domieszki, co prowadzi do wystąpienia zjawiska wygaszania koncentracyjnego spowodowanego relaksacją krzyżową. Zauważono również termiczne populowanie poziomów $^4\text{F}_{5/2}$ i $^2\text{H}_{9/2}$ spowodowane efektem rozmiarowym i związanym z nim silnym nagrzewaniem się nanocząstek. Właściwość ta, jest podstawą do wykorzystania tych materiałów w terapii foto-ciepłej. W pracy wskazano, że koniecznym jest prowadzenie jednakże dalszych prac wymagających optymalizacji zawartości Nd^{3+} . Należy również podkreślić, że nanocząstki $\text{LaAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ wykazują dużą stabilność koloidalną i mogą być w dalszym etapie powierzchniowo funkcjonalizowane.

[H2_1] Q. le Masne de Chermont, C. Chaneac, J. Seguin, F. Pelle, S. Maîtrejean, J.-P. Jolivet, D. Gourier, M. Bessodes, D. Scherman, *PNAS*, **2007**, 104, 9266.

[H2_2] Yong K.T., Roy I., Swihart M.T., Prasad P.N., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4655.

[H2_3] D. Jacque, L. Martinez Maestro, B. del Rosal, P. Haro-Gonzalez, A. Benayas, J.L. Plaza, E. Martin Rodriguez, J. Garcia-Sole, *Nanoscale*, **2014**, 6, 9494.

Funkcjonalizacja powierzchni nanokrystalicznych tlenków metali mieszanych za pomocą biologicznie aktywnych molekuł zawierających różnego typu grupy fosforanowe. Modyfikacja BaTiO_3 (H3)

Kontynuacja badań Habilitanta, która rozpoczęta została w artykule (H1) w całości poświęcona badaniom oddziaływania powierzchni nanocząstek ze związkami organicznymi zawierającymi grupy fosfonowe i fosforowe nadającymi nanomateriałom dodatkowe właściwości funkcjonalne (stabilizatory zawiesin koloidalnych, molekuły sygnalizacyjne, transport i uwalnianie leków).

Postęp w dziedzinie nanotechnologii wymaga poszukiwania nowych i zaawansowanych metod otrzymywania nanomateriałów, które pozwolą na ich bezpośrednie zastosowanie w optyce, elektromagnetyzmie czy też bioobrazowaniu i transporcie leków [H3_1, H3_2]. Nanokrystaliczne mieszane tlenki metali to grupa związków, które postrzegane są jako obiecujące materiały przeznaczone do wyżej wymienionych celów [H3_3, H3_4]. W przypadku stabilizacji dyspersji zawierających nanocząstki tlenków metali w roztworach wodnych najczęściej wykorzystuje się modyfikację ich powierzchni za pomocą monomerów polimerów organicznych. Do najczęściej stosowanych zaliczyć można dekstrany [H3_5], chitosan i jego pochodne [H3_6, H3_7], karboksylowane surfaktanty, kopolimery blokowe [H3_8], poli-N,N-dimetyloakrylamid [H3_9], liniowe policukry [H3_10] itp. W kontakcie z nanocząstkami tworzą one najczęściej monowarstwę powstającą na drodze mechanizmu samoporządkowania, które efektywnie blokują powierzchnię związków nieorganicznych i tym samym zabezpieczają je przed kontaktem ze środowiskiem zewnętrznym [H3_11-H3_13].

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

Powierzchnia nanocząstek tlenków metali zawierających pierwiastki grup głównych i metali bloku *d* może tworzyć bardzo stabilne kompleksy z ligandami organicznymi zawierającymi w swej budowie grupy fosfonowe i fosforowe. Głównym celem pracy było zbadanie sposobu tworzenia i stabilności takich kompleksów wykorzystując jako model perowskit BaTiO_3 za pomocą takich technik jak SEM-EDS, miareczkowanie pH-metryczne, spektroskopia NMR, IR, DLS i potencjał zeta, analiza TGA oraz pomiary radiometryczne. Najbardziej stabilne zawiesiny nanocząstek otrzymano w wyniku wykorzystania jako stabilizatora adenosyno-5'-trifosforanu (ATP). Związek ten w wyraźny sposób wpływał na de-aglomerację nanocząstek oraz stabilizację dyspersji na drodze mechanizmu stabilizacji ładunkiem i stabilizacji sterycznej. Wzrost stabilności koloidu, w przypadku modyfikacji powierzchni nanocząstek kwasem nitrylo-trimetylofosfonowym (NMPA), można uzyskać poprzez dodatek elektrolitów takich jak NaOH i NaCl. Związki organiczne zawierające w swoim składzie wiele grup fosfonowych bądź fosforanowych są w stanie na tyle zmienić potencjał zeta aby w konsekwencji uzyskać stabilne wodne koloidy nanocząstek z zachowaniem neutralnego pH. Spektroskopia ^{31}P NMR, przeprowadzona w roztworach, wykazała występowanie silnej interakcji pomiędzy powierzchnią nanocząstek a wykorzystywanymi ligandami organicznymi. Z kolei technika znakowania za pomocą radionuklidów promieniotwórczych pozwala na uzyskanie bardziej szczegółowych informacji na temat adsorpcji i uwalniania modyfikatorów powierzchni nanocząstek w układach *in vitro*. Metodę ta pozwala na wyznaczenie wartości stałych uwalniania, które są bardzo ważnym parametrem w zagadnieniach związanych z transportem leków oraz cechuje ją wysoka powtarzalność. Jak pokazano wcześniej, kwasy aminofosfonowe wykorzystane jako ligandy modyfikujące powierzchnię nanocząstek pozwalają na zapewnienie odpowiedniej stabilności koloidalnej zawiesin, zwłaszcza w obecności elektrolitów, zawierających materiały tlenkowe. Podobny efekt zaobserwowano dla nukleotydów i prostych fosforylowanych białek. Zaprezentowana strategia modyfikacji powierzchni nanocząstek może być rozszerzona na inne grupy związków nieorganicznych, które mogą być wykorzystane w rezonansie magnetycznym, bioobrazowaniu optycznym czy też transporcie leków.

[H3_1] N.A. Kotov, *ACS NANO*, **2009**, 3, 1307.

[H3_2] B. Scholl, H.Y. Liu, B.-R. Long, O.J.T. McCarty, T. O'Hare, B.J. Druker, T.Q. Vu, *ACS NANO*, **2009**, 3, 1318.

[H3_3] D.P. Puzzo, L.D. Bonifacio, J. Oreopoulos, C.M. Yip, I. Manners, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 3500.

[H3_4] Q. de Chermont, C. Chaneac, J. Seguin, F. Pelle, S. Maitrejean, J.P. Jolivet, D. Gourier, M. Bessodes, D. Scherman, *PNAS*, **2007**, 104, 9266.

[H3_5] S. Nath, C. Kaittanis, V. Ramachandran, N.S. Dalal, J.M. Perez, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 1761.

[H3_6] S.R. Bhattarai, K.C.R. Bahadur, S. Aryal, M.S. Khil, H.Y. Kim, *Carbohydr. Polym.*, **2007**, 69, 467.

[H3_7] A.P. Zhu, L.H. Yuan, W.J. Jin, S. Dai, Q.Q. Wang, Z.F. Xue, A.J. Qin, *Acta Biomater.*, **2009**, 5, 1489.

[H3_8] S.A. Morales, T.K. Jain, V. Labhasetwar, D.L. Lesley-Pelecky, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 97, 10Q905.

[H3_9] M. Babic, D. Horak, P. Jendelova, K. Glogarova, V. Herynek, M. Trchova, K. Likavcanova, P. Lesny, E. Pollert, M. Hajek, E. Sykova, *Bioconjugate Chem.*, **2009**, 20, 283.

[H3_10] M.K. Yoo, I.Y. Park, I.Y. Kim, I.K. Park, J.S. Kwon, H.J. Jeong, Y.Y. Jeong, C.S. Cho, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2008**, 8, 5196.

[H3_11] W. Gao, L. Reven, *Langmuir*, **1995**, 11, 1860.

[H3_12] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin, L. Reven, *Langmuir*, **1996**, 12, 6429.

[H3_13] M. Textor, L. Ruiz, R. Hofer, A. Rossi, K. Feldman, G. Hähner, N.D. Spencer, *Langmuir*, **2000**, 16, 3257.

**Aspekty strukturalne i morfologiczne w syntezie nanotlenków z rodziny LaXO_3 , gdzie X = Al, Ga, In.
Konsekwencje dla metodyki otrzymywania materiałów luminescencyjnych (H4)**

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

Kontynuacja pracy Habilitanta nad perowskitami rozpoczęta w artykule (H2) rozszerzona tym razem o nanoperowskity zawierające pierwiastki 13-tej grupy głównej (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) otrzymane na drodze niehydrolitycznej i jednocześnie modyfikowane strukturalnie za pomocą kationów Tb^{3+} wykazujących emisję w zielonym zakresie spektralnym. W tamtym okresie metody otrzymywania LaAlO_3 , LaGaO_3 i LaInO_3 domieszkowane jonami Tb^{3+} ograniczały się tylko i wyłącznie do syntezy Pechiniego [H4_1-H4_4]. Głównym celem pracy była synteza materiałów, określenie parametrów syntetycznych, kontrola nad rozmiarem ziarna i aglomeracją oraz określenie konsekwencji wybranej drogi preparatyki na właściwości luminescencyjne nanocząstek LaXO_3 .

Rodzina związków o wzorze sumarycznym $\text{LaXO}_3:\text{Tb}^{3+}$ ($\text{X} - \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , In^{3+}) została otrzymana za pomocą metody Bradley'a wykorzystując jako prekursorzy molekularne wcześniej uzyskane związki metaloorganiczne $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, $\text{Ga}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, $\text{In}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}$ oraz $\text{Tb}(\text{acac})_3$. Zauważono, że struktura krystaliczna LaXO_3 zależy od właściwości chemicznych i rozmiarów kationów X^{3+} . Warunki tworzenia fazy krystalicznej nanocząstek $\text{LaInO}_3:\text{Tb}^{3+}$ są mniej termodynamicznie wymagające niż w przypadku pozostałych związków. Związek ten krystalizuje bezpośrednio w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (202°C) i jest to najniższa temperatura syntezy o jakiej dotychczas doniesiono. Wykazano występowanie silnego efektu rozmiarowego wpływającego na parametry sieciowe komórki elementarnej oraz przesunięcie i poszerzenie pasm Ramanowskich. Efekt ten wpływa również na właściwości luminescencyjne powodując zwiększenie prawdopodobieństwa wystąpienia procesów nieradiacyjnych i spowodowany jest obecnością defektów powierzchniowych, sieci krystalicznej czy też niehomogenicznej dystrybucji kationów Tb^{3+} (spory udział powierzchni nanocząstek w stosunku do ich objętości).

Otrzymane nanocząstki emitują promieniowanie w zakresie zielonym za wyjątkiem $\text{LaInO}_3:\text{Tb}^{3+}$, którego emisja jest koloru biało-zielonego. W porównaniu z materiałami otrzymanymi metodą Pechiniego nanocząstki LaXO_3 krystalizują w zdecydowanie niższych temperaturach, o mniejszych rozmiarach (5-25 nm) i niskim stopniu aglomeracji. Dodatkowo, po raz pierwszy otrzymano nanocząstki $\text{LaGaO}_3:\text{Tb}^{3+}$, które wykryły w wysokotemperaturowej fazie $R\bar{3}c$. Właściwości optyczne $\text{LaAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ były takie same jak dla materiałów uzyskanych przez Derenia [H4_4] podczas gdy $\text{LaGaO}_3:\text{Tb}^{3+}$ oraz wykazywał spore różnice w porównaniu do analogicznych materiałów otrzymanych przez Liu [H4_2]. Różnice te wytłumaczono przede wszystkim tym, iż w przypadku $\text{LaGaO}_3:\text{Tb}^{3+}$ materiał występuje w innej strukturze krystalicznej. Natomiast $\text{LaInO}_3:\text{Tb}^{3+}$ wykazywał transfer energii pomiędzy Tb^{3+} a In^{3+} . Stwierdzono także obecność klastrow Tb^{3+} spowodowanych wysokim stosunkiem powierzchni do objętości cząstek co skutkuje istnieniem obszarów o bogatszej zawartości kationów Tb^{3+} . Konsekwencją tego jest proces wygaszania koncentracyjnego zachodzący na drodze relaksacji krzyżowej. Dodatkowy wpływ na obserwowane właściwości luminescencyjne Tb^{3+} w badanych materiałach ma również występowanie defektów sieciowych czy też obecność zanieczyszczeń zaadsorbowanych na powierzchni nanokrystalitów, których drgania wibronowe mogą ulec sprzężeniu przyczyniając się do dodatkowego wygaszania emisji i skracania czasów zaniku luminescencji.

[H4_1] X. Liu, J. Lin, *Solid State Sci.*, **2009**, 11, 2030.

[H4_2] X. Liu, R. Pang, Z. Quan, J. Jang, J. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, J185.

[H4_3] X. Liu, J. Lin, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 221.

[H4_4] P.J. Deren, M.A. Węglarowicz, P. Mazur, W. Strek, *J. Lumin.*, **2007**, 122-123, 780.

Zmodyfikowana synteza Bradley'a łatwo dyspergowalnych, wolnych od surfaktantów nanokrystalicznych ferrytów syntetycznych z rodziny spineli MFe_2O_4 ($M-Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) (H5)

Pierwsza praca Habilitanta, w której zmodyfikowano metodę Bradley'a poprzez wykorzystanie pobudzenia mikrofalowego. Bioobrazowanie materiału biologicznego można realizować nie tylko za pomocą metod optycznych, ale także wykorzystując magnetyzm. Stąd też Habilitant korzystając ze wcześniejszych swoich doświadczeń w zakresie syntez niehydrolitycznych otrzymał superparamagnetyczne nanocząstki z rodziny ferrytów MFe_2O_4 z przeznaczeniem do zastosowań jako nowe kontrasty dla magnetycznego rezonansu jądrowego czy też nośniki leków w magnetycznej terapii celowanej bądź hipertermii.

Spośród ogromnej liczby nanostrukturalnych mieszanych tlenków metali ferryty magnetyczne z szerokiej rodziny spineli o wzorze sumarycznych MFe_2O_4 ($M - Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze względu na swoje doskonałe właściwości magnetyczne i stabilność chemiczną (za wyjątkiem Fe_3O_4 , który łatwo utlenia się do Fe_2O_3 [H5_1]). Zalety te stanowią podstawę wykorzystania tychże nanomateriałów w magnetycznym rezonansie jądrowym jako kontrasty [H5_2] i transporcie leków [H5_3]. W poprzednich pracach Habilitant zademonstrował, że niehydrolityczna synteza nanocząstek tlenków metali mieszanych bazująca na reakcji prekursorów metaloorganicznych (alkoholany metali, kompleksy metali z β -diketonami) [H5_4] stanowi ciekawą alternatywę pozwalającą na otrzymywanie wielu różnych związków nieorganicznych [H5_5-H5_8].

Za pomocą stymulowanej mikrofalami reakcji Bradley'a otrzymano szereg krystalicznych nanocząstek ferrytów MFe_2O_4 . Rozmiar nanocząstek został wyznaczony za pomocą metody Scherrera oraz Rietvelda i porównany z wynikami eksperymentalnymi TEM oraz DLS. Niezależnie od otrzymanego materiału rozmiar ziarna wszystkich próbek zawierał się w zakresie od 10 do 23 nm. Wykazano dobrą zgodność wyników obliczeń z analizą zdjęć TEM. Przy zachowaniu tych samych parametrów syntezy największy rozmiar ziarna uzyskano w przypadku Fe_3O_4 co może wskazywać na różnice w kinetyce wzrostu cząstek. Jak można zauważyć, ziarna materiałów mają regularne kształty i nie są zaglomeryzowane. Rozmiar hydrodynamiczny cząstek/obiektów jest bardzo obiecujący dla aplikacji biologicznych i wynosił odpowiednio 90 nm dla $MnFe_2O_4$, 55 nm w przypadku Fe_3O_4 , 58 nm oraz 60 nm dla $CoFe_2O_4$ i $NiFe_2O_4$. Wszystkie przygotowane zawiesiny nanocząstek cechują się bardzo dobrą stabilnością kolidalną. Wartości potencjału zeta zapewniają satysfakcjonującą stabilność dyspersji nanocząstek ferrytów, która może być dodatkowo poprawiona poprzez dalszą modyfikację powierzchni. Należy podkreślić, że pasmo ramanowskie związane z drganiem A_{1g} wszystkich ferrytów jest asymetryczne sugerując występowanie dodatkowych nakładających się w tym zakresie drgań charakterystycznych dla spineli inwersyjnych. Wysunięto wniosek, że spośród wszystkich analizowanych materiałów $MnFe_2O_4$ wykazuje najniższy stopień inwersji podczas gdy pozostałe materiały są typowymi spinelami odwróconymi. Zaobserwowano, że ferryt Fe_3O_4 ulega szybkiemu utlenieniu do Fe_2O_3 podczas ekspozycji na promieniowanie laserowe o małej mocy. Analiza elementarna potwierdziła zakładane składy pierwiastkowe.

Właściwości magnetyczne, temperatura blokowania, wyznaczona wartość stałej anizotropii magnetycznej K są charakterystyczne dla materiałów o właściwościach superparamagnetyczne i ich wartości są zbliżone do literaturowych. Obniżenie wartości temperatury blokowania związane jest z redukcją rozmiaru ziarna jak również jego źródło może leżeć w nieporządku kationowym matrycy. Wybrana metoda syntezy z wykorzystaniem pobudzenia mikrofalowego jest interesującą techniką uzyskiwania wolnych od surfaktantów magnetycznych nanocząstek ferrytów o właściwościach superparamagnetycznych.

Recepcja

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

- [H5_1] G. Bate, *Magnetic Oxides Part 2*; Ed. By D.J. Craik, John Wiley & Sons, New York, **1975**, 705.
- [H5_2] H.B. Na, I.C. Song, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 2133.
- [H5_3] P.K. Gupta, C.T. Hung, *Life Sci.*, **1995**, *44*, 175.
- [H5_4] D.C. Bradley, B.N. Chakravarti, W.J. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4439.
- [H5_5] R. Pazik, R. Tekoriute, S. Håkansson, R.J. Wiglusz, W. Strek, G.A. Seisenbaeva, Y.K. Gun'ko, V.G. Kessler, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 6820.
- [H5_6] R. Pazik, G.A. Seisenbaeva, S. Gohil, R.J. Wiglusz, L. Kepinski, W. Strek, V.G. Kessler, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 2684.
- [H5_7] R. Pazik, G.A. Seisenbaeva, R.J. Wiglusz, L. Kepinski, V.G. Kessler, *Inorg. Chem.*, **2010**, *50*, 2966.
- [H5_8] K. Wilkinson, B. Ekstrand-Hammarström, L. Ahlinder, K. Guldevall, R. Pazik, L. Kepinski, K.O. Kvashina, S.M. Butorin, H. Brismar, B. Önfelt, L. Österlund, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, *Nanoscale*, **2012**, *4*, 7383.

Właściwości strukturalne i badanie zjawiska konwersji energii w górę w układach nanocząstek z rodziny $\text{ZnX}_2\text{O}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{X} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$) (H6)

Nanocząstki spineli z rodziny ZnX_2O_4 ($\text{X} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$) domieszkowane parami jonowymi $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ wykazujące zjawisko konwersji energii w górę otrzymane zostały wykorzystując prostą, szybką i ekonomiczną metodę Pechiniego prowadzoną w warunkach hydrolitycznych. Poszukiwanie nowych związków nieorganicznych do zastosowań w bioobrazowaniu wymaga szczegółowych badań i analiz wielu różnych matryc krystalicznych zanim wyłoniony zostanie odpowiedni kandydat o możliwie najlepszych właściwościach fizykochemicznych [H6_1-H6_5]. Do najbardziej obiecujących należą układy absorbujące promieniowanie w zakresie optycznej bramki biologicznej (bliska podczerwień), w której zakresie nie występuje jego absorpcja przez materiał biologiczny lub absorpcja ta jest niska. Dodatkową zaletą takiego wzbudzenia jest to iż jest ono praktycznie nieszkodliwe dla żywych tkanek w przeciwieństwie do promieniowania UV [H6_6]. Zgodnie z dostępnymi danymi literaturowymi tylko jedna praca opisuje właściwości luminescencyjne $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [H6_7]. Jednakże materiał ten został otrzymany metodą samo-spalenia. Znając jednak problemy związane z kontrolą czystości fazowej materiałów otrzymanych tą techniką pojawia się uzasadnione pytanie czy materiał ten nie był w znaczący sposób zanieczyszczony zważywszy, że we wspomnianej pracy nie zaprezentowano żadnych wyników analizy strukturalnej. W przypadku związków ZnGa_2O_4 and $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ domieszkowanych $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ brak jest jakichkolwiek doniesień o tych materiałach.

Za pomocą zmodyfikowanej metody Pechiniego otrzymano serię czystych fazowo nanomateriałów ZnX_2O_4 domieszkowanych parami jonów $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ o rozmiarach ziarna wynoszących 20 – 45 nm w zależności od konkretnego związku. W przypadku ZnX_2O_4 , w którym całkowicie podstawiono w miejsce kationu X^{3+} kation In^{3+} zaobserwowano tworzenie się materiału kompozytowego zbudowanego z ZnO i In_2O_3 o stosunku obu faz odpowiadającym wyjściowemu spinelowi, lecz nie tworzącym roztworu stałego ZnIn_2O_4 . W pozostałych przypadkach otrzymano roztwory stałe ZnAl_2O_4 i ZnGa_2O_4 . Przedyskutowane zostało zagadnienie preferencji substytucji we wszystkich otrzymanych związkach. Wykazano, że w sieci krystalicznej ZnAl_2O_4 i ZnGa_2O_4 kationy Er^{3+} oraz Yb^{3+} podstawiają się zarówno w miejsce Zn^{2+} oraz Al^{3+} i Ga^{3+} . Natomiast w nanokompozycie $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ kationy lantanowców zajmują tylko i wyłącznie pozycje In^{3+} . Efekt rozmiarowy ujawniał się głównie w zmianie parametrów sieciowych komórki elementarnej, położeniu i poszerzeniu pasm ramanowskich. Dodatkowo efekt ten ujawnia swój wpływ na właściwości luminescencyjne materiałów prowadząc w konsekwencji do silnego wygaszania luminescencji poprzez zwiększony udział procesów nieradiacyjnych.

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

Szczegółowo zanalizowano proces konwersji energii w górę w otrzymanych materiałach. Oba związki ZnAl_2O_4 oraz ZnGa_2O_4 domieszkowane Er^{3+} i Yb^{3+} nie są wystarczająco dobrymi matrycami krystalicznymi dla emisji anty-Stokesowskiej ze względu na silną tendencję do powstawania klasterów kationów ziem rzadkich. Zwrócono uwagę, że poszerzenia pasm emisji dla materiałów podstawianych Al^{3+} i Ga^{3+} spowodowane jest dużą różnicą promieni jonowych domieszek (brak kompatybilności rozmiarów) co skutkuje pojawieniem się dodatkowych odmiennych krystalograficznie nowych położań lub dystorsje zakładanych położań. Kolejny wkład do obserwowanego poszerzenia pasm związany jest z mechanizmem kompensacji ładunku, jony trój-dodatnie podstawiają pozycje jonów dwu-dodatnich powodując powstawanie defektów sieciowych w postaci wakansów tlenowych i naprężeń sieci krystalicznej. Oprócz wyżej wymienionych czynników należy pamiętać o tym, że spinel ZnAl_2O_4 jest spinelem normalnym natomiast ZnGa_2O_4 wykazuje duży nieporządek kationowy (spinel inwersyjny) co również stanowi przyczynek do pojawienia się dodatkowych miejsc obsadzeń (Zn^{2+} część w otoczeniu tetraedrycznym, część w oktaedrycznym) i w konsekwencji prowadzi do nakładanie się pasm emisji. Niska wartość stosunku emisji zielonej do czerwonej (GRR - *green-to-red ratio*) świadczy o dużym wkładzie procesów nieradiacyjnych takich jak relaksacja wielofononowa czy też relaksacja krzyżowa, a więc procesów które bezpośrednio powodują depopulację poziomów odpowiedzialnych za emisję zieloną na korzyść emisji czerwonej. Stąd też wniosek, że jeśli widmo konwersji energii w górę zdominowane jest przez przejście elektronowe $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ wydajność i efektywność tego procesu będzie niestety słaba. W przypadku nanokompozytu $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ efektywność konwersji energii w górę jest nieporównywalnie lepsza ze względu na wbudowywanie się kationów lantanowców w miejsce dobrze zdefiniowanego położań krystalograficznego In^{3+} , którego rozmiar i stopień utlenienia jest praktycznie identyczny jak Er^{3+} i Yb^{3+} . Pomimo to właściwości tego materiału nie są najlepsze ze względu na dominację emisji w zakresie czerwonym.

[H6_1] Y. Dai, P. Ma, Z. Cheng, X. Kang, X. Zhang, Z. Hou, C. Li., D. Yang, X. Zhai, J. Lin, *ACS Nano*, **2012**, 6, 3327.

[H6_2] D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, X. Chen, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 5516.

[H6_3] C. Li, J. Lin, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 6831.

[H6_4] J. Jang, C. Zhang, C. Peng, C. Li, L. Wang, R. Chai, J. Lin, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 4649.

[H6_5] F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 976.

[H6_6] J. Rao, A. Dragulescu-Andrasi, H. Yao, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2007**, 18, 17.

[H6_7] A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, J.F. Silva, A.C.F.M. Costa, B.S. Barros, J.E.C. Silva, G.F. de Sa, S. Alves Jr., *J. Phys. Condens. Matter*, **2007**, 19, 246209.

Określenie preferencji substytucji kationów Eu^{3+} w nanokrystalicznym apatycie $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ otrzymanym za pomocą techniki mokrej chemii stymulowanej mikrofalami (H7)

Szybki rozwój nanotechnologii i nanomateriałów do zaawansowanych zastosowań biologicznych, biomedycznych takich jak bioczuJNIki, wymaga projektowania nowych nanomateriałów, które jednocześnie będą biokompatybilne a ich emisja wysoce fotostabilna [H7_1]. Związki nieorganiczne należące do ogromnej rodziny apatytów o ogólnym wzorze sumarycznym $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ (M – kationy alkaiczne, X – OH^- , Cl^- tudzież F^-) cieszą się sporym zainteresowaniem ze względu na ich możliwości zastosowań w medycynie. Najbardziej znanym apatytem jest hydroksyapatyt wapnia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, który jest jednocześnie naturalnym składnikiem kości i od wielu lat stosowany jest w aplikacjach biologicznych [H7_2]. Należy, nadmienić że chloroapatyt wapnia jest jednym ze składników kości (5 - 6% wagowych) i wykorzystywany jest jako dodatek do materiałów kościo-zastępczych. Związek ten pełni rolę aktywatora osteoklastów i jego działanie sprowadza się do obniżenia

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

lokalnego pH co w znaczącym stopniu ułatwia inicjację procesu resorpcji. Zastosowanie apatytów jako biozinczników wymaga ich modyfikacji strukturalnej w celu nadania im tej funkcjonalności. Proces ten polega na podstawieniu pozycji kationów Ca^{2+} optycznie aktywnymi kationami ziem rzadkich (RE^{3+}), które cechuje wysoka fotostabilność emisji przy wzbudzeniu promieniowaniem UV czy też NIR [H7_3]. Modyfikacji strukturalnej matrycy apatytowej przeprowadzana jest na etapie syntezy materiału.

Głównym celem pracy była wspomagana mikrofalami synteza hydrotermalna nanokrystalicznych proszków $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ domieszkowanych kationami Eu^{3+} pełniącymi jednocześnie funkcję sondy optycznej umożliwiającej śledzenie zmian strukturalnych jak również centrum luminescencji, które nadają temu związkowi cech funkcjonalnych umożliwiających wykorzystanie tego materiału, w dalszych etapach, jako biozincznik w materiałach kośćco-zastępczych.

Nanokrystaliczne proszki $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ aktywowane jonami Eu^{3+} zostały otrzymane za pomocą techniki hydrotermalnej wspomaganej mikrofalami. Dodatkowy etap obróbki termicznej w zakresie temperatur 800 – 1100 °C miał na celu poprawę stopnia krystalizacji materiału w celu eliminacji fazy amorficznej jak również przygotowanie materiału w funkcji rozmiaru ziarna. Zawartość domieszki zawierała się w zakresie 0,5 – 5 % molowych w celu wyznaczenia limitów rozpuszczalności oraz uzyskania optymalnej zawartości Eu^{3+} w świetle właściwości luminescencji. Wyznaczony rozmiar ziarna silnie zależy od temperatury wygrzewania i dla 800°C rozmiar ten wynosi 80 nm, po czym rozmiar progresywnie zwiększa się z temperaturą wygrzewania (powyżej 180 nm dla 1000°C). Analiza TEM jednoznacznie potwierdziła nanometryczny charakter materiału, 60 nm dla próbki otrzymanej w 800°C. W przypadku hydrodynamicznego rozmiaru uzyskano średnią wielkość ziarna wynoszącą 200 nm. Zaobserwowano, że powyżej 2 % molowych produkt finalny jest wielofazowy i jako drugie wytrącenie zawiera fazę krystaliczną EuPO_4 i tą koncentrację Eu^{3+} określono jako krytyczną. Wykazano, że dla niskich koncentracji domieszki Eu^{3+} podstawia się pod pozycję A. Wzrost koncentracji Eu^{3+} powoduje z kolei podstawienie Eu^{3+} w pozycję B. Analiza właściwości luminescencyjnych materiału dostarczyła kolejnych dowodów na preferencję substytucji Eu^{3+} w wybranej matrycy. Pośredni dowód obsadzania pozycji B przez wzrastającą koncentrację Eu^{3+} znaleziono w przesunięciu pozycji pasma z przeniesieniem ładunku (CT- *charge transfer*). Pasma to konsekwentnie ulega przesunięciu w stronę niskoenergetycznego zakresu widma. Kolejny dowód stanowi zachowanie się linii związanych z przejściem elektronowym $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Dla niskich koncentracji Eu^{3+} zajmuje pozycję A natomiast dla wysokich B. Rozpatrzono również wpływ temperatury wygrzewania na miejsce substytucji. Jej wzrost powoduje wzrost intensywności przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ związanego z Eu^{3+} wbudowanym w pozycję A. Za pomocą uproszczonej teorii Judda-Ofelta wyznaczono parametry spektroskopowe i zwrócono uwagę, że wartość parametrów Ω_2 i Ω_4 rośnie wraz z koncentracją Eu^{3+} . Jednoczesna zmiana parametru asymetrii R i Ω_2 wskazuje na zwiększanie się dystorsji wielościanu koordynacyjnego Eu^{3+} . Zmiany te mogą być również przypisane zmianie kowalencyjności wiązania $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ towarzyszącej wzrostowi koncentracji optycznie aktywnej domieszki. Z kolei zależność parametru Ω_4 nie może być bezpośrednio wiązana ze zmianą symetrii otoczenia Eu^{3+} . Może jednak dostarczyć pewnych informacji na temat zmian gęstości elektronowej na otaczających jon centralnych anionach O^{2-} , która to w konsekwencji wpływa na pozycję pasma z przeniesieniem ładunku. Zidentyfikowano również mechanizm wygaszania luminescencji jako oddziaływanie dipol-dipol zachodzące w parach kationów Eu^{3+} , które zaczyna mieć swój znaczący wkład dla określonej koncentracji krytycznej domieszki.

[H7_1] S. Santra, P. Zhang, K. Wang, R. Tapeç, W. Tan, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 4988.

[H7_2] H. Zhang, X.J. Ye, J.S. Li, *Biomed Mater.*, **2009**, 4, 45007.

[H7_3] A. Doat, F. Pelle, N. Gardant, A. Lebugle, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 1777, 1179.

Otrzymywanie nanokrystalicznego molibdenianu lantanu za pomocą metody Bradley'a: wpływ parametrów syntetycznych na skład, strukturę i właściwości funkcjonalne matrycy luminescencyjnej (H8)

Molibdeniany ziem rzadkich cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich właściwości fizykochemiczne takie jak wysokie przewodnictwo jonowe [H8_1-H8_4] i aktywność katalityczną będące podstawą w wykorzystaniu tych materiałów w stało-tlenkowych ogniwach paliwowych [H8_5]. Dodatkowo bardzo wysoka absorpcja tych substancji w zakresie UV-Vis powoduje, że molibdeniany stanowią atrakcyjne matryce krystaliczne dla materiałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami ziem rzadkich [H8_6-H8_8]. W szczególności ta ostatnia właściwość może być wykorzystana w bioobrazowaniu, ale warunkiem determinującym ich wstępną użyteczność jest uzyskanie ich w formie nanowytrąceń. Kolejną cechą molibdenianów przemawiającą za ich zastosowaniami biologicznymi jest niska cytotoksyczność molibdenu [H8_9].

Główny nacisk w pracy położony został na zbadanie optymalnych warunków prowadzenia syntezy, które pozwoliłyby na otrzymanie jednorodnych i krystalicznych nanoproszków molibdenianu lantanu ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) domieszkowanego Sm^{3+} z wykorzystaniem metody Bradley'a. Przeprowadzono szczegółową analizę chemicznej transformacji prekursorów do postaci finalnego produktu $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ w funkcji zastosowanej temperatury obróbki termicznej i zmian strukturalnych produktów pośrednich. Materiał otrzymany bezpośrednio po syntezie był mieszaniną złożoną z fazy amorficznej i bardzo małych krystalicznych cząstek fazy $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ zawierającej zredukowany molibden Mo^{4+} . Co więcej, materiał ten uległ całkowitej amorfizacji pod wpływem przyłożonej wiązki elektronowej. Zwiększenie temperatury wygrzewania do 600°C skutkuje krystalizacją produktu wielofazowego o skomplikowanym składzie fazowym, wśród których wyodrębnić można produkt końcowy $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$. Materiał wygrzewany w 700°C zawiera już tylko czysto fazowo $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$. Natomiast wzrost temperatury o kolejne 100°C prowadzi do koegzystencji dwóch faz α i β $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$. Wykazano także, że Sm^{3+} stabilizuje fazę β . Ważnym wnioskiem jest również to, iż w przypadku właściwości luminescencyjnych należy znaleźć odpowiedni kompromis pomiędzy rozmiarem ziarna a intensywnością emisji w kontekście potencjalnych aplikacji biologicznych. Pokazano, że szerokopasmowa emisja próbek wygrzewanych do 500°C związana jest z obecnością produktu wielofazowego zawierającego molibden na różnych stopniach utlenienia co prowadzi do powstawania różnego rodzaju centrów barwnych. Rejestrowana emisja szerokopasmowa zanika wraz z wygrzewaniem materiału. Właściwości emisyjne Sm^{3+} zanalizowano rozpatrując zachowanie przejścia elektronowego związanego z dipolem elektrycznym, które jest czułe na subtelne zmiany otoczenia krystalograficznego Sm^{3+} . Kontrola nad składem fazowym ($\alpha \leftrightarrow \beta$) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ może być wykorzystana do modulacji koloru emisji (żółty - pomarańczowy) poprzez zmianę udziału pasm emisji związanych z dipolem magnetycznym i elektrycznym

[H8_1] G. Corbel, P. Lacorre, *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 1339.

[H8_2] V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, E.I. Orlova, D.S. Kolesnikova, *Crystallogr. Rep.*, **2011**, 56, 1066.

[H8_3] T.P. Hutchinson, I. Radosavljević Evans, *Solid State Ionics*, **2008**, 178, 1660.

[H8_4] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, **2004**, 174, 135.

[H8_5] J. Jacquens, D. Farrusseng, S. Georges, J.-P. Viricelle, C. Gaudillère, G. Corbel, P. Lacorre, *Fuel Cells*, **2010**, 10, 433.

[H8_6] Y.C. Chen, T.M. Chen, *J. Rare Earths*, **2011**, 29, 723.

[H8_7] M.L. Pang, X.M. Liu, J. Lin, *J. Mater. Res.*, **2005**, 20, 2676.

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

[H8_8] X.H. He, M.Y. Guan, C.Y. Zhang, T.M. Shang, N. Lian, Q.F. Zhou, *J. Mater. Res.*, **2011**, 26, 2379.

[H8_9] C. Bouzigues, T. Gacoin, A. Alexandrou, *ACS Nano*, **2011**, 5, 8488.

Synteza, właściwości strukturalne, magnetyczne i cytotoksyczne koloidalnych nanocząstek ferrytów typu $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.1 < x < 0.9$) (H9)

Nanokrystaliczne materiały nieorganiczne o właściwościach magnetycznych takie jak spinele ferrytowe, szczególnie w postaci zawiesin koloidalnych, są materiałami o dużych możliwościach zastosowań w biomedycynie. Problem oddziaływania ferrytów nanokrystalicznych na środowisko naturalne i zdrowie człowieka nie został jeszcze definitywnie rozwiązany [H9_1]. Toteż badania poświęcone określeniu potencjalnych zagrożeń wynikających z ich interakcji z układami biologicznymi są niezmiernie ważne i aktualne. Nanomateriały mogą negatywnie wpływać na funkcje biologiczne komórek powodując uszkodzenie ścian komórkowych, zakłócać funkcję biologiczną organelli czy też powodować przerwanie cytoszkieletu [H9_2, H9_3]. Mechanizmy oddziaływania toksycznego nanocząstek na komórki mogą być różne i stąd efekt toksyczny zależy od dawki (stężenia), czasu ekspozycji, rozmiaru ziarna, powierzchni nanocząstek i innych [H9_4, H9_5]. Co więcej, materiały nanostrukturalne mogą powodować stres oksydacyjny, apoptozę czy też efekt epigenetyczny (uszkodzenie genów) [H9_6]. Głównym celem pracy było zbadanie właściwości strukturalnych i magnetycznych zawiesin koloidalnych zawierających nanocząstki $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, a także efektów cytotoksycznych z wykorzystaniem trzech linii komórkowych, makrofagów (J744.E), kostniakomięsaka (D17) oraz czerwonych krwinek krwi ludzkiej.

Nanokrystaliczne ferryty ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) otrzymano za pomocą stymulowanej mikrofalami reakcji Bradley'a w środowisku niehydrolitycznym. Wszystkie uzyskane materiały tworzą roztwory stałe o szerokim spektrum koncentracji Ni^{2+} . Zmierzony rozmiar ziarna za pomocą techniki TEM wynosił 10 nm natomiast rozmiar hydrodynamiczny był równy 60 nm. Należy zaznaczyć, że układy koloidalne nanocząstek nie były stabilizowane, a powierzchni materiałów nie była modyfikowana. Zaobserwowano, że nanocząstki zawieszone w roztworze wodnym ulegają postępującej w czasie aglomeracji. Zależność parametrów sieciowych od koncentracji Ni^{2+} odbiega od spodziewanej liniowości co może świadczyć o tym, że otrzymane spinele ferrytowe są spinelami o dużym nieuporządkowaniu kationowym (spinele inwersyjne). Koloidy $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ wykazują właściwości superparamagnetyczne z temperaturami blokowania poniżej 300 K. Wykazano, że podstawienie Ni^{2+} nie ma znaczącego wpływu na właściwości magnetyczne (dla uzyskanych rozmiarów cząstek), a odpowiedź magnetyczna silnie zależy od rozmiaru ziarna. Dyspersje nanocząstek zachowują takie same właściwości magnetyczne jak materiały w postaci proszków [H9_7]. Zachowanie to pozwala myśleć o potencjalnych możliwościach aplikacyjnych w biomedycynie. Odpowiedź cytotoksyczna produktów na linii komórkowej silnie zależy od koncentracji. Efekt cytotoksyczny, w gruncie rzeczy polega na akumulacji nanocząstek na ścianach komórkowych i blokowaniu transportu metabolitów. Wykazano, że nanocząstki posiadają wysokie powinowactwo do błon komórkowych. Przebadano adsorpcję białka BSA wskazując na szybkie wysycenie powierzchni przez BSA. Praktycznie 99% użytej albuminy zostało wychwycone przez dyspersje nanocząstek, fakt ten może być wykorzystany praktycznie do separacji białek z roztworów biologicznych [H9_8]. W przypadku czerwonych krwinek nie zaobserwowano efektu toksycznego nanocząstek $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ do koncentracji 0.1 mg/ml. Nie powodowały one również hemolizy krwi nawet dla najwyższych stężeń cząstek. Zaobserwowano, że nanocząstki wykazują silną adsorpcję w stosunku do czerwonych krwinek powodując ich morfologiczne zmiany powyżej stężenia wynoszącego 0.1 mg/ml.

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

- [H9_1] K. Wilkinson, B. Ekstrand-Hammarström, L. Ahlinder, K. Guldevall, R. Pazik, L. Kepinski, K.O. Kvashinina, S.M. Butorin, H. Brismar, B. Önfelt, L. Österlund, G.A. Seisenbaeva and V.G. Kessler, *Nanoscale*, **2012**, 4, 7383.
- [H9_2] M. Šimundić, B. Drašler, V. Šuštar, J. Zupanc, R. Štukelj, D. Makovec, D. Erdogmus, H. Hägerstrand, D. Drobne and V. Kralj-Iglič, *BMC Vet. Res.*, **2013**, 9, 7.
- [H9_3] M.S. Al-Qubaisi, A. Rasedee, M.H. Flaifel, S.H. Ahmad, S. Hussein-Al-Ali, M.Z. Hussein, Z. Zainal, F.H. Alhassan, Y.H. Taufiq-Yap, E.E. Eid, I.A. Arbab, B.A. Al-Asbahi, T.J. Webster and M.E. El Zowalaty, *Int. J. Nanomed.*, **2013**, 8, 4115.
- [H9_4] M.V. Park, A.M. Neigh, J.P. Vermeulen, L.J. de la Fonteyne, H.W. Verharen, J.J. Briedé, H. van Loveren and W.H. de Jong, *Biomater.*, **2011**, 32, 9810.
- [H9_5] H. Yin, H.P. Too and G.M. Chow, *Biomater.*, **2005**, 26, 5818.
- [H9_6] X. Yang, J. Liu, H. He, L. Zhou, C. Gong, X. Wang, L. Yang, J. Yuan, H. Huang, L. He, B. Zhang and Z. Zhuang, *Part Fibre Toxicol.*, **2010**, 7, 1.
- [H9_7] R. Pazik, E. Piasecka, M. Małecka, V. G. Kessler, B. Idzikowski, Z. Sniadecki and R. J. Wiglus, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 12230.
- [H9_8] J.F. Peter and A.M. Otto, *Proteomics*, **2010**, 10, 628.

Funkcjonalne nanocząstki $\text{SrTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ wykazujące zjawisko konwersji energii w górę: właściwości strukturalne, wpływ rozmiaru cząstek na kolor emisji oraz badania oddziaływania nanocząstek na czerwone krwinki krwi ludzkiej (H10)

Nanometryczne luminofory wykazujące zjawisko konwersji energii mają coraz większego znaczenie dla aplikacji biologicznych ze względu na możliwość ich wzbudzenia niskoenerygetycznym promieniowaniem podczerwonym, a więc takim które leży w zakresie optycznej bramki biologicznej i uzyskanie emisji anty-Stokesowskiej obserwowanej w zakresie widzialnym [H10_1]. Tytania strontu (SrTiO_3) ze względu na swoją wysoką stabilność termiczną, chemiczną, transparentność w zakresie widzialnym jak również niską energią drgań sieci krystalicznej wydaje się być ciekawym kandydatem do realizacji zjawiska konwersji energii w górę po odpowiedniej aktywacji parami jonów ziem rzadkich [H10_2]. Co więcej, materiał ten wykazuje dobrą bioaktywność i jest wykorzystywany jako jeden z głównych składników wstrzykiwalnych cementów medycznych stosowanych w leczeniu zmian kostnych kręgosłupa [H10_3] oraz stosuje się go również do pokrywania implantów tytanowych. Poszukiwania nowych materiałów zdolnych do uwalniania kationów Sr^{2+} , posiadających zdolność stymulowania procesów tworzenia kości i ograniczenia zjawiska jej resorpcji są bardzo istotne z medycznego punktu widzenia w leczeniu osteoporozy [H10_4]. Dodatkowa możliwość bioobrazowania zewnętrznej warstwy pokrywającej implant może być wykorzystane w ocenie starzenia układu warstwa/implant jak również integracji implantu z tkanką kostną poprzez obserwacje skutków dyfuzji jonów i przebudowy kości [H10_5]. Wykazano, że doustnie podawane suplementy zawierające kationy Sr^{2+} nie są w stanie w wystarczającej dawce dotrzeć do implantu kostnego toteż perowskit strontowy stanowiący pokrycie implantu lub jego składnik (mieszanka HAP/ SrTiO_3) może uwalniać Sr^{2+} dokładnie w pożądanym miejscu stymulując formowanie się nowej tkanki kostnej. W przypadku cementów medycznych niezbędnym jest zbadanie cytotoksyczności każdego ze składników mieszanki. W trakcie zabiegów medycznych z wykorzystaniem cementów medycznych istnieje wysokie ryzyko wystąpienia zatorów żylnych. Z tego też powodu koniecznym jest przebadanie oddziaływania składników cementu z krwią [H10_6].

Bece

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

Głównym celem omawianej pracy były badania nad wpływem warunków prowadzenia syntezy oraz domieszek na właściwości strukturalne i emisyjne wybranej matrycy. Wykonano również testy biokompatybilności wybranego perowskitu w stosunku do ludzkich krwinek czerwonych.

Nanokrystaliczne proszki SrTiO_3 domieszkowane parami jonów Er^{3+} oraz Yb^{3+} zostały otrzymane za pomocą metody cytrynianowej w funkcji temperatury wygrzewania ($500\text{--}1000^\circ\text{C}$) oraz różnej koncentracji domieszek (optymalizacja właściwości funkcjonalnych). Produkt wygrzewany w temperaturze 500°C był amorficzny a jego pełna transformacja w materiał krystaliczny zachodzi w 600°C . Dalszy wzrost temperatury obróbki termicznej, aż do 1000°C , powoduje progresywny wzrost rozmiaru ziarna (zawężanie pików dyfrakcyjnych) oraz poprawia stopień krystalizacji materiału. Średni rozmiar ziarna wyznaczony za pomocą techniki TEM wynosił 30 nm dla próbek wygrzewanych w 600°C . Wykonano optymalizację koncentracji domieszek w celu wybrania najlepszej próbki pod kątem zjawiska konwersji energii w górę. Struktura materiału zostaje zachowana, aż do zawartości Yb^{3+} wynoszącej 5 % molowych i koncentracji Er^{3+} do 2 % molowych dla temperatur wygrzewania nie przekraczających 900°C . W przypadku próbek domieszkowanych 15 % molowymi Yb^{3+} struktura materiału jest zachowana do 800°C , a po jej przekroczeniu produkt jest wielofazowy. Zaobserwowano, że Yb^{3+} powyżej 20 % molowych powoduje wzrost temperatury krystalizacji. Dla materiałów zawierających wysokie koncentracje domieszek (powyżej 10 %) następuje separacja faz. Z punktu widzenia czystości strukturalnej próbki zawierające 0.5 % Er^{3+} oraz 5 mol% Yb^{3+} są optymalne.

Na podstawie badań właściwości spektroskopowych zaobserwowano stały wzrost intensywności emisji zielonej i spadek emisji czerwonej wraz ze wzrostem rozmiaru ziarna. Najwyższy stosunek GRR występuje dla materiału zawierającego 5 % molowych Yb^{3+} . Dalszy wzrost koncentracji tego jonu powoduje pogorszenie właściwości optycznych perowskitu ze względu na destabilizację jego struktury. Wpływ temperatury wygrzewania przekłada się na zdecydowaną poprawę właściwości spektroskopowych. Najwyższy GRR wyznaczono dla największych rozmiarów cząstek. W przypadku najmniejszych cząstek występuje największa ilość optycznie aktywnych cząstek znajdujących się albo na powierzchni nanocząstek lub w jej bliskości co powoduje wzrost udziału procesów nieradiacyjnych spowodowanych obecnością zanieczyszczeń, stanów powierzchniowych, defektów sieciowych i innych. Materiał ten wykazuje silną zależność emisji zielonej i czerwonej od mocy wzbudzenia co pozwoliło na wyznaczenie zakresu temperatur pracy dla możliwości zastosowania tego materiału w terapii foto-ciepłej. Różne kolory emisji (od emisji czerwoną po zieloną) wykorzystującej mechanizm konwersji energii w górę uzyskują się poprzez kontrolę rozmiaru ziarna, a więc za pomocą modulacji udziału procesów radiacyjnych i nieradiacyjnych.

Zachowanie zależności intensywności emisji od mocy lasera oraz wyznaczone wartości n wskazują na silny udział procesów nieradiacyjnych (relaksacja krzyżowa i relaksacja wielofononowa). Krzywe zaniku luminescencji mają charakter nieeksponencjalny wskutek niehomogenicznej dystrybucji domieszek jak również obecności Er^{3+} w różnych otoczeniach krystalograficznych. Wzrost temperatury wygrzewania prowadzi do zmniejszenia frakcji atomów powierzchniowych, poprawy dystrybucji domieszek w objętości ziarna, a co za tym idzie czasy zaniku osiągają wartości porównywalne z materiałami grubokrystalicznymi. Wykazano, że otrzymany materiał nie powoduje żadnych efektów toksycznych i zmian morfologii czerwonych krwinek do koncentracji nanocząstek wynoszącej 0,1 mg/ml

[H10_1] H. Guo, N. Dong, M. Yin, W. Zhang, L. Lou and S. Xia, *J. Alloys Compd.*, **2006**, 415, 280.

[H10_2] D. Bao, X. Yao, N. Wakiya, K. Shinozaki and N. Mizutani, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 3767.

[H10_3] R.G. Carrodeguas, B.V. Lassa, J.S. Roman del Barrio, *Inc. J. Biomed. Mater. Res. Part B*, **2003**, 68B, 946.

Reda

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

[H10_4] Y. Xin, J. Jiang, K. Huo, T. Hu and P. K. Chu, *ACS Nano*, **2009**, 3, 3228.

[H10_5] R. J. Wiglus, B. Pozniak, K. Zawisza and R. Pazik, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 27610.

[H10_6] E. Cenni, G. Ciapetti, D. Granchi, S. Stea, L. Savarino, a Corradini and a Di Leo, *Acta Orthop. Scand.*, **2001**, 72, 86.

Nanokompozyt HAP@ β -TCP aktywowany parami jonowymi $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ wykazujący zjawisko konwersji energii w górę do zastosowań w bio-aplikacjach (H11)

Hydroksyapatyt wapnia (HAP) oraz fosforan wapnia (TCP) posiadają wiele istotnych zalet takich jak bioaktywność czy biokompatybilność, które pozwalają na ich wykorzystanie do projektowania nowych bioczułników fluorescencyjnych do bioobrazowania [H11_1 - H11_3]. Bio-naśladowcze (biomimetyzm) właściwości tych związków były przedmiotem wielu badań poświęconych materiałom kościo-zastępczym czy też nośnikom leków, jednakże w literaturze niewiele jest doniesień na temat możliwości domieszkowania tych materiałów kationami luminescencyjnymi [H11_4, H11_5]. Ważne są również badania poświęcone kontroli szybkości biodegradacji materiałów zawierających obie fazy HAP i β -TCP [H11_6].

Za pomocą zmodyfikowanej metody Pechiniego otrzymano nanokrystaliczne kompozyty HAP@ β -TCP aktywowane jonami Er^{3+} oraz Yb^{3+} wykazujące zjawisko konwersji energii w górę o stosunku wagowym faz 60:40, który dodatkowo można kontrolować za pomocą parametrów syntezy. Rozmiar ziarna został potwierdzony za pomocą analizy TEM i wynosił on 22 nm w przypadku najniższej temperatury wygrzewania. Hydrodynamiczny rozmiar cząstek stabilizowanych za pomocą ATP wynosił 220 nm i nie zmieniał się w sposób znaczący w czasie. Pokazano, że nanokompozyt HAP@ β -TCP modyfikowany powierzchniowo metronidazolem może być wykorzystany jako nośnik chemoterapeutyku. Ze względu na brak silnego oddziaływania powierzchni kompozytu z metronidazolem układ ten jest nośnikiem leku o działaniu natychmiastowym.

Dla komórek kostniako-mięsaka (D17) wykazano słaby efekt cytotoksyczny natomiast zależny od koncentracji nanokompozytu. W przypadku komórek makrofagów (J774.E) nie zaobserwowano żadnych działań niepożądanych. Zaobserwowano, silną zależność intensywności przejść elektronowych $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ i $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ od mocy lasera co pozwala myśleć o potencjalnym wykorzystaniu tego materiału w termometrii emisyjnej i terapii foto-cieplnej.

Zaobserwowano, że stosunek GRR rośnie znacząco ze wzrostem mocy lasera co spowodowane jest procesem termalizacji prowadzącym do zwiększenia populacji poziomu $^2\text{H}_{11/2}$, dodatkowo stosunek ten zależy od rozmiaru ziarna materiału. Zaproponowano uproszczony schemat energetyczny przedstawiający wszystkie omawiane procesy mające wkład w końcowe właściwości spektroskopowe kompozytu. Zarejestrowane krzywe zaniku luminescencji są dwueksponencjalne i złożone są ze składowej krótko i długo-żyjącej. Za zachowanie to odpowiedzialne są jony Er^{3+} , które znajdują się w obszarach powierzchniowych o krótkim czasie zaniku i jony Er^{3+} , które znajdują się w objętości ziarna i charakteryzuje je dłuższy czas zaniku. Dodatkowy, względnie krótkie wartości czasów zaniku i brak charakterystycznego narostu krzywej zaniku luminescencji może świadczyć o dużym wkładzie procesów nieradiacyjnych jak również o tym, że za emisję anty-Stokesowska odpowiada mechanizm oparty o absorpcję ze stanu wzbudzonego (ESA). Prawdopodobieństwo zajścia procesów nieradiacyjnych zwiększa się wraz ze zmniejszaniem rozmiaru ziarna jak również wzrostem efektywnej koncentracji Er^{3+} . Nanokompozyt na bazie HAP@ β -TCP aktywowany jonami ziem rzadkich Er^{3+} oraz Yb^{3+} został zaproponowany do wykorzystania w aplikacjach biologicznych w postaci listków, sfer, wypełniania zębego i materiału do pokrywania implantów tytanowych.

[H11_1] O. Kozo, T. Yamamuro, T. Nakamura, T. Kokubo, *Biomater.*, **1990**, 11, 265.

2020

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

- [H11_2] D.K. Chatterjee, A.J. Ruffah and Y. Zhang, *Biomater.*, **2008**, 29, 937.
- [H11_3] S.A. Hilderbrand, F. Shao, Ch. Salthouse, U. Mahmood and R. Weissleder, *Chem. Comm.*, **2009**, 28, 4188.
- [H11_4] M.P. Ferraz, A.Y. Mateus, J.C. Sousa, F.J. Monteiro, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **2007**, 81A, 994.
- [H11_5] E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, M. Sandri, G. Logroscino, *Acta Biomater.*, **2007**, 3, 961.
- [H11_6] I. Salma, G. Salms, M. Pilmane, D. Loca, J. Locs, N. Romanchikova, A. Skagers, L. Berzina Cimdina, *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.*, **2011**, 40, 1216.

4.2.4. Podsumowanie

Wybór odpowiedniej metody syntezy nanomateriałów powinien być uzależniony od tego jakie właściwości fizykochemiczne powinien wykazywać pożądany materiał. W większości przypadków główna różnica pomiędzy syntezami prowadzonymi w warunkach hydrolitycznych i niehydrolitycznych sprowadza się do możliwości kontroli nad wzrostem krystalitów i jest ona zdecydowanie łatwiejsza w przypadku metod w których wykorzystuje się środowiska niewodne jako główne medium reakcyjne. W metodach niehydrolitycznych z reguły uzyskuje się znacząco mniejsze rozmiary cząstek jednakże oba podejścia oferują zarówno wiele zalet jak i wad i muszą być one każdorazowo wzięte pod ostrożną rozwagę.

Nanocząstki otrzymane w środowisku hydrolitycznym

Metody syntez nanomateriałów nieorganicznych takie jak hydrotermalna, Pechiniego i cytrynianowa, które przeprowadza się w warunkach hydrolitycznych, a więc te dla których głównym medium reakcyjnym jest woda są rozwijane w równym stopniu jak i metody niehydrolityczne. Pomimo, wielu zalet tychże technik należy wspomnieć o kilku ich wadach, które w znacznym stopniu ograniczają ich zastosowanie. Przede wszystkim bardzo mocno ograniczona jest możliwość kontroli rozmiarów ziarna i ich dystrybucji chyba, że wykorzystane zostaną środki powierzchniowo czynne, czy też tzw. matryce organiczne (*template agents*), które w istotny sposób wpłynąć mogą na kształtowanie rozmiaru czy też morfologii próbek pod warunkiem, że produkt finalny powstaje na etapie właściwej syntezy. W kontekście zastosowań biologicznych, spory problem stanowią materiały, które otrzymane były w obecności surfaktantów gdyż ich właściwe przygotowanie wymaga przeprowadzenia procesu wymiany ligandów. Procesy te często nie pozwalają na całkowite pozbycie się surfaktantów, a to z kolei może powodować że układy takich nanocząstek mogą być cytotoksyczne i będą się zachowywały wysoce nieprzewidywalnie. Dodatkowo obecność surfaktantu hamuje możliwość interakcji środowiska zewnętrznego z nanocząstkami co ma ogromne znaczenia w aplikacjach gdzie taki kontakt jest wręcz kluczowy do osiągnięcia oczekiwanego efektu (kataliza). Kolejny problem, związany jest z faktem, iż związki otrzymywane za pomocą tych technik, w znakomitej większości przypadków, wymagają wysoko temperaturowej obróbki termicznej (powyżej 700°C) aby otrzymać w pełni zdefiniowany materiał krystaliczny. Jak dobrze wiadomo, temperatura wygrzewania materiału ma kluczowe znaczenie dla wzrostu krystalitów. Materiały, dla których nieodzownym jest przeprowadzenie etapu wygrzewania charakteryzują się szeroką dystrybucją rozmiarów ziarna oraz wysokim stopniem aglomeracji cząstek. Oczywiście, oprócz wad metod hydrolitycznych występują również ich zalety, które skupiają się na możliwości wykorzystania tanich i łatwo dostępnych substratów, cechuje je prostota wykonania oraz najważniejsza z nich to możliwość otrzymania substancji, których nie da się uzyskać innymi metodami.

Habilitant wykazał, że metoda Pechiniego może być z powodzeniem wykorzystywana do syntez nanocząstek spineli typu ZnX_2O_4 ($X - Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}$). Stwierdzono, że pod wpływem zadanych parametrów przeprowadzania procesu otrzymywania uzyskuje się roztwory stałe $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, a w przypadku

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

materiału z In^{3+} powstaje materiał nanokompozytowy $\text{ZnO} \cdot \text{In}_2\text{O}_3$. Metodą tą z sukcesem zaadoptowano do otrzymywania kolejnych nanokompozytów opartych o biokompatybilne związki apatytów typu $\text{HAP}@\beta\text{-TCP}$ (kompozyt hydroksyapatytu wapnia z β -fosforanem wapnia) wykazujących zjawisko konwersji energii w górę (po funkcjonalizacji na etapie syntezy kationami Er^{3+} i Yb^{3+}) o składzie fazowym 60:40. Stosunek udziału poszczególnych faz może być regulowany za pomocą temperatury obróbki termicznej i pH syntezy. Pierwotny rozmiar ziarna wyznaczona za pomocą techniki TEM wynosił 22 nm. Natomiast średni hydrodynamiczny rozmiar cząstek wynosił 220 nm i nie ulegał zmianie po stabilizacji za pomocą ATP (adenozyno-5'-trifosforan). Wykazano, że nanokompozyt $\text{HAP}@\beta\text{-TCP}$ po modyfikacji powierzchni metronidazolem z powodzeniem może znaleźć zastosowanie jako nośnik leków o dużej szybkości uwalniania leku z uwagi na słabe wiązanie metronidazolu z powierzchnią kompozytu. Wykazano, że metoda cytrynianowa jest doskonałym narzędziem do otrzymywania nanokrystalicznych perowskitów SrTiO_3 . Określono parametry uzyskiwania produktów końcowych oraz zoptymalizowano ilość domieszek ziem rzadkich. Szczegółowo przebadano wpływ lantanowców na właściwości strukturalne w funkcji temperatury wygrzewania. W obu technikach uzyskiwania złożonych tlenków mieszanych stosunek objętościowych napełniaczy organicznych może być regulowany w szerokim zakresie pozwalając na pewną kontrolę nad morfologią ziarna jak i końcowym. W żadnym z omawianych przypadków nie powstaje produkt finalny na etapie wymieszania substratów i do jego krystalizacji wymagana jest wysoka temperatura, zwykle powyżej 600°C . Ostatnią techniką, z sukcesem wykorzystaną do wytwarzania nanokrystalicznych proszków chloro-apatytów wapnia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ była metoda mokrej chemii bazująca na wykorzystaniu pobudzenia mikrofalowego, którą przeprowadza się w specjalnej konstrukcji reaktorach hydrotermalnych w temperaturze nie przekraczającej 200°C i ciśnieniu 50 atmosfer. Jednakże, z uwagi na to, że bezpośrednio po syntezie materiał jest mieszaniną fazy amorficznej i krystalicznej proszki te wygrzewano dalej w odpowiednio wysokich temperaturach. Obecność fazy amorficznej stanowi spory problem w przypadku optymalizacji właściwości luminescencyjnych materiałów.

Nanocząstki otrzymane w środowisku niehydrolitycznym

Habilitant wykazał, na przykładzie metody Bradley'a, że reakcje dekompozycji prekursorów metaloorganicznych w roztworach protonowych i aprotonowych mogą być z powodzeniem zastosowane do otrzymywania szerokiej gamy nanomateriałów mieszanych tlenków metali takich rodzin związków nieorganicznych jak perowskity (BaTiO_3 , LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaInO_3), spinele magnetyczne (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) czy też molibdeniany ($\text{La}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$) wykazujących właściwości luminescencyjne (poprzez domieszkowanie) i magnetyczne (dobór odpowiednich kationów metali bloku d) funkcjonalne jak zachodzące w warunkach niehydrolitycznych o dużym potencjale dla zastosowań biologicznych. W większości przypadków materiały te uzyskuje się już w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika organicznego ze względu na łatwość dekompozycji prekursorów organicznych. Należy jednak wspomnieć iż reakcje te prowadzą do powstania pożądanego produktu końcowego jedynie wtedy gdy temperatura medium reakcyjnego jest w stanie przekroczyć próg energii aktywacji powstawania danego związku. W przeciwnym wypadku proces albo nie zachodzi lub jego efektem jest powstanie materiału całkowicie amorficznego. W takim przypadku koniecznym jest zastosowanie dodatkowej obróbki termicznej. Wiele zależy również od zastosowanych prekursorów bądź też doboru odpowiedniego rozpuszczalnika. Doskonałym przykładem może być synteza nanoproszków BaTiO_3 . Mniej sterycznie wymagające ligandy prekursorów metaloorganicznych zapewniają lepszy kontakt/dostęp do centra aktywnego (kationu metalu), rozpuszczalniki o niskich

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

temperaturach wrzenia mogą nie zapewnić osiągnięcia progu energii aktywacji dekompozycji termicznej prekursora lub właściwego procesu tworzenia produktu, końcowy etap formowania faz krystalicznych może wymagać dodatkowego etapu obróbki termicznej. To co jest istotą syntez niehydrolitycznych to pozwalają one na uzyskanie bardzo drobnych materiałów o wielkościach ziarna 5 -10 nm z możliwością dość swobodnej kontroli rozmiaru ziarna i jego dystrybucji. Fakt ten związany jest z charakterystycznym wewnętrznym mechanizmem tworzenia cząstek zwanym MTSAL (*micelle templated by self-assembly of ligands* -mechanizm oparty o samoporzędkowanie się ligandów w układach micelarnych). Wzrost ziarna powstających tlenków metali w rozpuszczalnikach organicznych jest ograniczony do rozmiaru, który odpowiada momentowi utraty trwałości kompleksu metalu i powstawania cząstki heterogenicznej. Podobne wnioski można również wysnuć na podstawie pozostałych syntez perowskitów LaAlO_3 , LaGaO_3 i LaInO_3 , z tą różnicą, że w ich przypadku niezbędne jest zastosowanie dodatkowej obróbki termicznej w celu poprawy stopnia krystalizacji. Z wyjątkiem LaInO_3 , który tworzy się bezpośrednio w medium reakcyjnym w temperaturze 202°C . Dalej nanokrystaliczne ferryty magnetyczne (spinele MFe_2O_4) są doskonałym przykładem związków, których warunki tworzenia wymagają umiarkowanych temperatur (poniżej 202°C). W ich przypadku metodę Bradley'a dodatkowo zmodyfikowano o zastosowanie pobudzenia mikrofalowego jako siły napędowej reakcji, zastępując tym samym typowe grzanie konwekcyjne. Pokazano, że czas reakcji z wykorzystaniem metody mikrofalowej może być znacząco skrócony z kilku godzin do 60 minut zachowując przy tym wielkość cząstek, ich dystrybucję i niskim poziom aglomeracji. Dodatkowo, Habilitant wykazał, że cząstki magnetytu Fe_3O_4 ulegają szybkiemu utlenieniu do hematytu pod wpływem ekspozycji na promieniowanie laserowe niskiej mocy. Bardzo ciekawym przypadkiem badań okazał się molibdenian $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, który otrzymano również za pomocą metody Bradley'a. Wykazano, że produkt bezpośrednio po syntezie jest mieszaniną tlenków amorficznych i bardzo małych krystalicznych cząstek odpowiadających związkowi o wzorze $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ zawierającym zredukowany mangan do Mn^{4+} . Materiał ten ulega całkowitej dekompozycji do materiału bezpostaciowego pod wpływem ekspozycji na wiązkę elektronów (pod mikroskopem TEM). Koniecznym okazało się zastosowanie obróbki termicznej, którą przeprowadzono dla różnych temperatur dając najczęściej produkty wielofazowe, a po przekroczeniu 700°C zaobserwowano krystalizację właściwego materiału finalnego $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Należy z całą stanowczością podkreślić, że wszystkie syntezы przeprowadzono bez dodatku surfaktantów w celu zapewnienia większej możliwości i elastyczności doboru odpowiednich związków organicznych do bardziej świadomej modyfikacji ich powierzchni.

Funkcjonalne właściwości optyczne

Funkcjonalne właściwości optyczne w szczegółowym rozumieniu właściwości luminescencyjne, materiałów nanokrystalicznych zostały nadane poprzez domieszkowanie układów mieszanych tlenków metali otrzymanych w warunkach hydrolitycznych i niehydrolitycznych wybranymi jonami lantanowców Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} oraz Nd^{3+} oraz parami jonowymi Er^{3+} and Yb^{3+} . Charakterystykę właściwości funkcjonalnych $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ przeprowadzono na modelu roślinnym (tulipan) wykazującym wysoką aktywność transportową płynów, umożliwiającym względnie szybkie wchłanianie zawiesin zawierających nanocząstki i ich transport wewnątrz rośliny. Habilitant zademonstrował, możliwość modyfikowania powierzchni nanocząstek za pomocą aktywnych biologicznie molekuł organicznych zawierających grupy fosfonowe i fosforowe, które jednocześnie mogą pełnić rolę stabilizatora zawiesin koloidalnych jak również umożliwiają kierowanie nanocząstek w specyficzne

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

lokalizację organizmów roślinnych poprzez zwiększenie ich powinowactwa względem, dla przykładu, błon komórkowych.

Metody oparte o syntezę w warunkach niehydrolitycznych umożliwiają również na otrzymanie funkcjonalnych nanomateriałów luminescencyjnych do zastosowań w obrazowaniu komórkowym ze względu na ich niewielki rozmiar, wąską dystrybucję rozmiarów i niski stopień aglomeracji cząstek. Badania właściwości emisyjnych nanocząstek LaAlO_3 domieszkowanych kationami Nd^{3+} wykazały, że materiały te ze względu na swój niewielki rozmiar krystalitów mocno nagrzewają się pod wpływem promieniowania wzbudzającego co prowadzi do wystąpienia intensywnych pasm związanych z przejściami elektronowymi $^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. Efekt ten powiązany z dalszą optymalizacją układu (zwiększenie koncentracji Nd^{3+}) mógłby znaleźć swoje zastosowanie w terapii foto-cielnej i temperaturowym niszczeniem komórek pożądanego obszaru. W przypadku grupy związków perowskitów LaXO_3 ($\text{X} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$) domieszkowanych jonami Tb^{3+} zauważono występowanie silnego efektu rozmiarowego polegającego na przesunięciu i poszerzeniu pasm ramanowskich, ekspansji komórki elementarnej, który silnie wpływał na charakterystykę właściwości luminescencyjnych. Mimo to, iż metoda ta umożliwia otrzymanie bardzo małych cząstek to właściwości spektroskopowe tych materiałów są bardzo słabe ze względu na wysoki udział powierzchni nanocząstek w stosunku do ich objętości. W konsekwencji duża część zdolnych do emisji optycznie aktywnych kationów ziem rzadkich znajduje się bezpośrednio w obszarach powierzchniowych lub przypowierzchniowych co powoduje, że są one bardziej narażone na wygaszanie luminescencji. Właściwości luminescencyjne tych materiałów w sposób znaczący polepszają się po zastosowaniu obróbki termicznej, lecz ich rozmiar ziarna i dystrybucja wykluczają je z możliwości zastosowania do obrazowania komórkowego czy też jako bioznaczniki, chyba, że wystąpią jako elementy lub dodatki makroskopowych kształtek kośćco-zastępczych lub implantów. Na pewno jednym z ciekawszych materiałów do zastosowań jako bioznacznik bądź biosonda jest układ bazujący na mieszaninie tlenków metali typu $\text{La}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ domieszkowany jonami Sm^{3+} ze względu na bardzo dobrą absorpcję światła w zakresie UV-VIS oraz niską lub wręcz brak reakcji cytotoksycznej tych związków. Wykazano, że emisja krystalicznego $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_6\text{:Sm}^{3+}$ jest bardzo intensywna. Należy jednak pamiętać, że czyste fazowo materiały otrzymywane są dopiero po wygrzewaniu w temperaturze 700°C co znacząco może wpływać na wielkość ziarna ograniczając potencjalne zastosowanie tego materiału.

W przypadku materiałów uzyskanych w warunkach hydrolitycznych ze względu na wysoki stopień aglomeracji cząstek, jak również szeroką dystrybucję rozmiarów zastosowanie tych materiałów w aplikacjach biologicznych jest mocno ograniczone i nie mogą one być podawane jako zawiesiny koloidalne bezpośrednio do układu krwionośnego ze względu na możliwość wystąpienia zatorów żylnych. Jednakże, substancje te z powodzeniem mogą być stosowane jako główny składnik cementów medycznych czy też materiałów kośćco-zastępczych umożliwiając po nadaniu właściwości funkcjonalnych obrazowanie szeregu typu zmian. Habilitant pokazał, że domieszkowanie $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ za pomocą Eu^{3+} może pozwolić na wykorzystanie tego nanomateriału do obserwacji zmian strukturalnych tego materiału. Należy, nadmienić że chloroapatyt wapnia jest jednym ze składników kości (5 - 6% wagowych) i wykorzystywany jest jako składnik materiałów kośćco-zastępczych. Związek ten pełni rolę aktywatora osteoklastów i jego działanie sprowadza się do obniżenia lokalnego pH co w znaczącym stopniu ułatwia inicjację procesu resorpcji. Dodatkowo materiał domieszkowany Eu^{3+} , o dobrych właściwościach luminescencyjnych, może być wykorzystany jako bio-znacznik materiałów kośćco-zastępczych. Kolejnym ciekawym materiałem z rodziny apatytów jest nanokompozyt $\text{HAP@}\beta\text{-TCP}$

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

wykazujący konwersję energii w górę po aktywacji parami jonowymi $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Potencjalne możliwości aplikacyjne tego materiału zależą od końcowej formy jego przygotowania i stosowane mogą być głównie jako substancja kościo-zastępcza, bioaktywna warstwa stanowiąca pokrycie implantów tytanowych czy też materiał do wypełnień zębów. Możliwość wykorzystania kolejnej jego właściwości funkcjonalnej, a mianowicie konwersji energii w górę może pozwolić na wykorzystanie tego materiału jako bioznanek i specyficzny wskaźnik przebudowy materiał kostny jak również może posłużyć w badaniach laboratoryjnych mechanizmów regeneracji kości do określenia losu materiału bioaktywnego. Ze względu na silną zależność właściwości luminescencyjnych od mocy wzbudzenia układy koloidalne zawierające nanocząstki wykazujące zjawisko konwersji energii w górę mogą być wykorzystane w termometrii emisyjnej lub też w bezpośrednim niszczeniu patologicznych komórek (wzrost temperatury cząstek powyżej 40°C).

Perowskit SrTiO_3 jest atrakcyjnym materiałem bioaktywnym wykorzystywany głównie jako składnik wstrzykiwalnych akrylowych cementów kostnych w leczeniu zmian związanych z uszkodzeniem kręgosłupa lub jego zmian kostnych. Zatem możliwość obrazowania naprawionych/wyleczonych obszarów kostnych, badania zmian starzeniowych wypełniaczy kostnych bądź też elementów kostno zastępczych, integracji implantu z żywą kością gdzie zastosowano jako biomarker SrTiO_3 domieszkowany parami $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ wydaje się być celem bardzo interesujące i może mieć duże znaczenie w diagnostyce po zabiegowej. Habilitant przedstawił szczegółową analizę właściwości luminescencyjnych (konwersja energii w górę) pokazując występowanie silnie sprzężonego efektu rozmiarowego z omawianymi właściwościami funkcjonalnymi. Poszukiwania nowych związków przeznaczonych do bioobrazowania wymaga przebadania szeregu różnego typu matryc krystalicznych zanim zakwalifikuje się je jako potencjalne użyteczne. Jedną z grup analizowanych związków były również nanokrystaliczne spinele z rodziny ZnX_2O_4 ($\text{X} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$), które również aktywowano parami $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Pomimo, że wybrana metody syntezy pozwoliła na uzyskanie małych krystalitów 20 - 45 nm to ze względu na silne niedopasowanie promieni jonowych domieszek, różnicę w stopniach utleniania zastępowanych jonów w sieci krystalicznej oraz z powodu silnych efektów rozmiarowych w materiałach tych dominują procesy nieradiacyjne, które zdecydowanie obniżają efektywność procesu konwersji energii w górę. Toteż w przypadku tych związków oraz w tym konkretnym ujęciu nie zauważono potencjału do ich zastosowania w aplikacjach biologicznych.

Funkcjonalne właściwości magnetyczne

Funkcjonalne właściwości magnetyczne, a właściwie superparamagnetyczne uzyskano poprzez syntezę nanomateriałów z rodziny ferrytów MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) zawierających kationy o silnych właściwościach magnetycznych. Dodatkowo w obrębie danego przedstawiciela przeprowadzono modyfikację strukturalną tych substancji za pomocą podstawienia w miejsce Co^{2+} kationu Ni^{2+} w szeroki zakres koncentracji uzyskując związki opisane ogólnym wzorem $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Ta część badań jest nadal rozszerzana na pozostałych przedstawicieli ferrytów ($\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$). Syntezę tych materiałów prowadzono w środowisku niewodnym z wykorzystaniem pobudzenia mikrofalowego. Wszystkie uzyskane nanomateriały nie były pokrywane surfaktantami w celu otworzenia drogi w kierunku dalszej ich modyfikacji wybranymi molekułami organicznymi. Właściwości superparamagnetyczne zostały potwierdzone analizą wyników badań magnetycznych. Temperatura blokowania czy też stała anizotropii magnetycznej są podobne jak w przypadku innych nanomateriałów magnetycznych uzyskanych odmiennymi technikami. W przypadku $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ zmniejszenie temperatury blokowania odpowiada zmianom rozmiarów ziarna oraz możliwości podstawienia

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

części kationów Ni^{2+} w położeniu Fe^{3+} (spinel inwersyjny). Wykazano również że podstawienie jonem Ni^{2+} nie wpływa znacząco na odpowiedź magnetyczną materiałów, która najbardziej zależy jednak od rozmiaru ziarna, a więc wielkości domen magnetycznych. Najbardziej istotnym faktem jest to, iż materiały te przygotowane jako zawiesiny koloidalne nanocząstek zachowują pełną charakterystykę magnetyczną taką jak dla suchych proszków. Habilitant wykazał także, że odpowiedź cytotoksyczna ferrytów magnetycznych (niemodyfikowanych powierzchniowo) silnie zależy od ich koncentracji. Materiały te są bardzo interesującymi związkami o dużym potencjale zastosowań praktycznych w szczególności w magnetycznym rezonansie jądrowym, magnetycznym transporcie leków oraz hipertermii.

Plany badawcze

Przyszłe plany badawcze Habilitanta to przede wszystkim kontynuacja rozpoczętej tematyki związanej z syntezami nanomateriałów i badaniem związków pomiędzy wpływem metod i warunków syntezy na właściwości fizykochemiczne materiałów funkcjonalnych (struktura, luminescencja, magnetyzm) z mocnym akcentem położonym na otrzymywanie nowych biomateriałów, nanokompozytów i ich interakcją z rzeczywistymi układami biologicznymi. Rozwijanie nowych złożonych układów bazujących na nanomateriałach typu *core-shell*, kompozytów, hybryd nieorganiczno-organicznych wydaje się być bardzo istotną problematyką badawczą i wymagać będzie interdyscyplinarnego podejścia. Poglębianie stanu wiedzy na temat oddziaływania nanomateriałów (funkcjonalizacja powierzchni, cytotoksyczność itp.) z biomolekułami albo złożonymi układami biologicznymi to przyszły naukowy cel badawczy Habilitanta. Poznanie tych mechanizmów wydaje się być bardzo istotne nie tylko z punktu widzenia badań podstawowych, ale również możliwości potencjalnych aplikacji takich substancji w zaawansowanych rozwiązaniach technologicznych dla medycyny.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć

5.1. Inne osiągnięcia (wybrane)

Oprócz powyżej opisanego dorobku Habilitanta w zakresie syntez nanocząstek o właściwościach funkcjonalnych w warunkach hydro i niehydrolitycznych Habilitant realizuje również szereg innych zagadnień z pogranicza fizykochemii materiałów takich jak poszukiwanie nowych wydajnych luminoforów, mechanizmów wygaszania termicznego luminescencji lantanowców, jak również studiów interdyscyplinarnych koncentrujących się na szeroko zakrojonych badaniach biomateriałów i ich interakcji z materiałami biologicznymi (komórki, bakterie). Najważniejsze prace opisujące najciekawsze wyniki zestawiono i zwięźle opisano poniżej.

P1. Tytuł: *Thermal quenching mechanisms of the Eu^{3+} luminescence in $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ obtained by citric route*

Autorzy: **R. Pązik**, K. Zawisza, A. Watras, K. Maleszka-Bagińska, P. Boutinaud, R. Mahiou, P.J. Dereń

Czasopismo: *Materials Research Bulletin* - 48 (2013) 337-342

DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.10.034, Cytowań: 2 (from Web of Science), IF=2,288

ISSN: 0025-5408

Po raz pierwszy otrzymano fosforan glinowo wapniowy domieszkowany jonami Eu^{3+} za pomocą metody cytrynianowej stanowiącej alternatywę dla metody syntezy w cieple stałym (wieloetapowa i przez to długotrwała). Wykazano, że jony Eu^{3+} zajmują trzy pozycje krystalograficzne w matrycy, zanalizowano i określono właściwości luminescencyjne Eu^{3+} jak również zbadano i wskazano na mechanizm termicznego wygaszania luminescencji Eu^{3+} . Właściwy wybór matrycy

Łac

- nieorganicznej potwierdza fakt, że do temperatury 430 K zachowane jest aż 80% intensywności emisji Eu^{3+}
- P2. Tytuł: *Temperature induced emission quenching processes in Eu^{3+} -doped $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$*
 Autorzy: R. Pązik, K. Zawisza, A. Watras, K. Maleszka-Bagińska, P. Boutinaud, R. Mahiou, P.J. Deren
 Czasopismo: Journal of Materials Chemistry - 22 (2012) 22651-22657
 DOI: 10.1039/c2jm34687g, Cytowań: 5 (from Web of Science), IF=6,626
 ISSN: 0959-9428
 Po raz pierwszy otrzymano boran wapniowo-lantanowy domieszkowany jonami Eu^{3+} za pomocą metody cytrynianowej. Wskazano bezsprzecznie, że jony optycznie aktywne lokują się bezpośrednio w dwóch możliwych położeniach krystalograficznych wybranej matrycy, szczegółowo zbadano właściwości luminescencyjne Eu^{3+} jak również zbadano procesy termicznego wygaszania luminescencji Eu^{3+} w tym materiale. Materiał ten może być atrakcyjny dla technologii LED ze względu na bardzo dobre właściwości termiczne, 90% intensywności emisji Eu^{3+} zachowane jest w temperaturze 425 K.
- P3. Tytuł: *One step urea assisted synthesis of polycrystalline Eu^{3+} doped KYP_2O_7 - luminescence and emission thermal quenching properties*
 Autorzy: R. Pązik, A. Watras, L. Macalik, P.J. Dereń
 Czasopismo: New Journal of Chemistry - 38 (2014), 1129-1137
 DOI: 10.1039/c3nj01168b, Cytowań: 2 (from Web of Science), IF=3,086
 ISSN: 1144-0546
 Zaproponowano nową strategię otrzymywania pirofosforanu itrowo-potasowego oraz po raz pierwszy w literaturze scharakteryzowano ten materiał pod kątem właściwości luminescencyjnych Eu^{3+} . Uzyskany materiał charakteryzuje się wysoką wydajnością kwantową 62% oraz dobrymi właściwościami związanymi z termicznym wygaszaniem luminescencji, 50% intensywności emisji dla 400 K.
- P4. Tytuł: *Luminescence properties and determination of optimal RE^{3+} (Sm^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+}) doping levels in the KYP_2O_7 host lattice obtained by combustion synthesis*
 Autorzy: A. Watras, P.J. Dereń, R. Pązik
 Czasopismo: New Journal of Chemistry - 38 (2014), 5058-5068
 DOI: 10.1039/c3nj01168b, Cytowań: 1 (from Web of Science), IF=3,086
 ISSN: 1144-0546
 Kontynuacja badań nad KYP_2O_7 , za pomocą nowej metody syntezy uzyskano materiały domieszkowane Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , określono właściwości luminescencyjne wszystkich materiałów, wskazano na optymalne zawartości jonów optycznie aktywnych i określono charakter oddziaływań między-jonowych prowadzących do wygaszania koncentracyjnego. W przypadku jonów Sm^{3+} i Dy^{3+} główny mechanizm wygaszania polega na oddziaływaniu typu dipol – dipol. Obydwie domieszki ze względu na swoje charakterystyczne ułożenie poziomów energetycznych ulegają silnej relaksacji krzyżowej, której wydajność wzrasta z koncentracją domieszek. W przypadku Tb^{3+} zarejestrowano emisje z obu poziomów emitujących $^5\text{D}_3$ i $^5\text{D}_4$. Wykazano, że elektrony z poziomu $^5\text{D}_3$ ulegają depopulacji na drodze relaksacji krzyżowej wraz ze wzrostem koncentracji Tb^{3+} . Maksymalny limit domieszkowania dla tej matrycy w przypadku Tb^{3+} to 5 %.
- P5. Tytuł: *Synthesis, Structure, and Optical Properties of $\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$ Nanoparticles*
 Autorzy: R. Wiglusz, R. Pązik, A. Lukowiak, W. Strek
 Czasopismo: Inorganic Chemistry - 50 (2011) 1321-1330
 DOI: 10.1021/ic101981x, Cytowań: 19 (from Web of Science), IF=4,762
 ISSN: 0020-1669
 Za pomocą metod mokrej chemii otrzymano pełno-koncentracyjny fosforan europowo-litowy w postaci nanocząstek, w szerokim zakresie scharakteryzowano właściwości strukturalne oraz luminescencyjne uzyskanego materiału. Wykazano występowanie przynajmniej dwóch linii dla przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ wskazujące na występowanie dwóch odmiennych krystalograficznie pozycji Eu^{3+} w wybranej matrycy. Analiza parametru asymetrii R oraz kowalencyjności wiązania Eu-O wykazała, że oba parametry silnie zależą od wielkości ziarna.
- P6. Tytuł: *Luminescence properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ nanocrystallites*
 Autorzy: R. Pązik, A. Zych, W. Stręk
 Czasopismo: Materials Chemistry and Physics - 115 (2009) 536-540
 DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.11.065, Cytowań: 9 (from Web of Science), IF=2,259
 ISSN: 0254-0584
 Po raz pierwszy z wykorzystaniem techniki zol-żelowej prowadzonej w warunkach hydrolitycznych uzyskano nanokrystaliczny wolframian gadolinowo-potasowy domieszkowany

- jonami Eu^{3+} . W pełni scharakteryzowane właściwości luminescencyjne Eu^{3+} w tej matrycy krystalicznej. Wykazano, że właściwości luminescencyjne są zależne od rozmiaru krystalitów. Czasy zaniku luminescencji zwiększają się w sposób liniowy z rozmiarem ziarna. Z kolei intensywność przejścia nadczułego wykazywała przeciwną zmianę wraz z rozmiarem krystalitów.
- P7. *Structural and Spectroscopic Characterization of Nd^{3+} -Doped YVO_4 Yttrium Orthovanadate Nanocrystallites*
Autorzy: R.J. Wiglusz, Ł. Marciniak, **R. Pązik**, W. Stręk
Czasopismo: Crystal Growth & Design- 14 (2014), 5512-5520
DOI: 10.1021/cg500686h, Cytowań: 1 (from Web of Science), IF=4,891
ISSN: 1528-7483
Nanocząstki wanadanu itrowo-glinowego domieszkowanego jonami Nd^{3+} (0,1-10 mol%) otrzymano za pomocą zmodyfikowanej metody Pechiniego i poddano je dalszej obróbce termicznej w zakresie temperatur 700-1000°C. Średni rozmiar ziarna, potwierdzony za pomocą techniki XRD i TEM, wynosił 20 nm dla próbek wygrzewanych w 700°C. Wzrost temperatury wygrzewania powyżej 900°C spowodował gwałtowny rozrost krystalitów. W pracy opisano szczegółowo właściwości spektroskopowe Nd^{3+} w nanokrystalicznym wanadanie itrowym. Wskazano na występowanie zjawiska re-absorpcji, której efektywność silnie zależy od koncentracji Nd^{3+} . Zauważono, że rozmiar ziarna ma znaczący wpływ na luminescencję Nd^{3+} i manifestowany jest przez występowanie tzw. emisji gorącej z poziomów ($^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$) $\rightarrow$ $^4\text{I}_{9/2}$. Określono również typ interakcji prowadzącej do wygaszania koncentracyjnego. Wykazano, że widmo proszkowe ze względu na przypadkową orientację krystalitów jest tożsame z widmem monokryształu po jego rozdrobnieniu.
- P8. Tytuł: *Multifunctional lanthanide and silver ion co-doped nano-chlorapatites with combined spectroscopic and antimicrobial properties* Autorzy: R.J. Wiglusz, Z. Drulis-Kawa, **R. Pązik**, K. Zawisza, A. Dorotkiewicz-Jach, J. Roszkowiak, J.M. Nedelec
Czasopismo: Dalton Transactions - 44 (2015), 6918-6925
DOI: 10.1039/c5dt00046g, Cytowań: 0 (from Web of Science), IF=4,197
ISSN: 1477-9226
Praca o dużym charakterze interdyscyplinarnym. W pracy tej wykazano działanie antybakteryjne chloroapatytu wapniowego modyfikowanego na poziomie struktury krystalicznej jonami Eu^{3+} oraz jonami Ag^+ . Zwrócono również uwagę na potencjalne możliwości zastosowania tego materiału jako funkcjonalnego pozwalającego na bio-obrazowanie za pomocą metod spektroskopowych dzięki obecności Eu^{3+} oraz antybakteryjnego.
- P9. Tytuł: *Visualization of custom-tailored iron oxide nanoparticles chemistry, uptake, and toxicity*
Autorzy: K. Wilkinson, B. Ekstrand-Hammarstrom, L. Ahlinder, K. Guldevall, **R. Pązik**, L. Kepinski, K.O. Kvashnina, S.M. Butorin, H. Brismar, B. Onfelt, L. Osterlund, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler
Czasopismo: Nanoscale - 4 (2012) 7383-7393
DOI: 10.1039/c2nr32572a, Cytowań: 16 (from Web of Science), IF=7,394
ISSN: 2040-3364
Jedna z bardziej interesujących prac z cyklu badań interdyscyplinarnych. Wykorzystano jako modelowy materiał magnetyt (Fe_3O_4) otrzymany na drodze niehydrolitycznej w celu oceny właściwości cytotoksycznych tej substancji na ludzkie komórki tkanki nabłonkowej znajdującej się w płucach, komórkach nerek oraz makrofagów. Praca ściśle powiązana z pracą (H3) poprzez wykorzystanie opracowanego know-how dotyczącego modyfikacji powierzchni układów mieszanych tlenków metali.

5.2. Statystyka publikacji naukowych

Dorobek naukowy Habilitanta obejmuje łącznie 51 oryginalnych artykułów w tym:

31 prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora w tym:

27 prac regularnych

4 prace pokonferencyjne

20 prac opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora w tym:

7 prac regularnych

Pązik

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

13 prac pokonferencyjnych

Summaryczny *impact factor* wszystkich prac Habilitanta - **160,585**

Całkowita liczba cytowań (bez autocytowań) - 565.

Współczynnik Hirscha Habilitanta - **16**.

Lista wszystkich publikacji i cytowań znajduje się w **Załączniku 3**.

5.3. Prezentacje konferencyjne

Habilitant uczestniczył w kilkunastu międzynarodowych, krajowych konferencjach naukowych podczas, których był autorem bądź też współautorem kilkudziesięciu prezentacji konferencyjnych, w tym 7 wykładów, 1 wykładu na zaproszenie oraz 32 prezentacji plakatowych po uzyskaniu tytułu doktora.

1. **Pązik R.**, *Precursor and solvent effects in the non-hydrolytic synthesis of complex oxide nanoparticles for bio-imaging applications*, XV International Sol-Gel Conference, Sol-Gel, Porto de Galinhas, Brazil 2009 (oral)
2. **Pązik R.**, *Mixed metal oxide nanoparticles for bio-imaging and drug delivery applications*, NanoNet Meeting, Karolinska Institute, Stockholm, Sweden 2009 (oral)
3. **Pązik R.**, *Solution synthesis of morphologically uniform nanoparticles of complex oxides and their functionalization and targeting for application in bio-imaging and drug delivery*, 34th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, USA 2010 (oral)
4. **Pązik R.**, *Evaluation of the quantum cutting prospects of the Al_2O_3 synthetic spinels co-doped with Pr^{3+} and Yb^{3+} ions*, The third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM), 17-22 July, Gdańsk, (oral)
5. **Pązik R.**, *Mixed metal oxide nanoparticles modified with biologically active molecules containing phosphonate moieties for bio-imaging and drug delivery applications. Case study of $BaTiO_3$* , The Second International Conference on Rare Earth Materials (REMAT), 13-15 June 2011, Wrocław, (oral)
6. **Pązik R.**, *Mixed metal oxide nanoparticles modified with biologically active molecules containing phosphonate moieties for bio-imaging and drug delivery applications*, Panic NanoConference Wrocław University of Technology, 25-27 May 2011 Wrocław, (oral invited)
7. **Pązik R.**, *Luminescence properties and emission quenching processes in Eu^{3+} -doped $La_2CaB_{10}O_{19}$* , 8th International Conference on f-Elements. Udine ITALY August 26-31, 2012 (oral)
8. **Pązik R.**, *Luminescence properties and emission quenching processes in Eu^{3+} -doped $Ca_9Al(PO_4)_7$* , The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices 3rd - 6th September 2012, Belgrade, Serbia, 2012 (oral)
9. Wiglus R.J., **Pązik R.**, Łukowiak A., Stręk W., *Synthesis, structure and optical properties of $LiEu(PO_3)_4$ nanoparticles*, The First International Conference on Rare Earth Materials (REMAT), Karpacz, Poland, 2008 (poster)
10. **Pązik R.**, Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., *Surface functionalization of the mixed metal oxides with biologically active molecules containing phosphonate moieties – effect on dispersion stability and de-agglomeration of particles*, The 9th International Electrokinetic Conference, Turku, Finland, 2010 (poster)
11. Watras A., Dereń P.J., **Pązik R.**, Maleszka K., Kinzhybalov V., *Luminescence properties of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel doped with Ho^{3+} and Yb^{3+} ions*, The Second International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), 13-15 June 2011, Wrocław (poster)
12. **Pązik R.**, Watras A., Lemański K., Wiglus R.J., Maleszka K., Kessler V.G., Seisenbaeva G.A., Dereń P.J., *Luminescence peculiarities of the rare-earth doped ABO_3 ($A = La^{3+}$; $B = Al^{3+}$, Ga^{3+} and In^{3+}) mixed metal oxides*, RERC 2011, 19-23 June 2011, Santa Fe, USA (poster)
13. **Pązik R.**, Watras A., Lemański K., Wiglus R.J., Maleszka K., Kessler V.G., Seisenbaeva G.A., Dereń P.J., *A Comparative Studies Of The Structure Evolution And Luminescence Properties Of Tb^{3+} Doped $LaXO_3$, $X = Al^{3+}$, Ga^{3+} , In^{3+} Oxide Series Obtained By Different Approaches* Optical properties of Ce^{3+} doped ABO_3 perovskites ($A = La, Gd, Y$ and $B = Al, Ga, Sc$), 16th International Conference on Luminescence (ICL'11), June 26-July 1, 2011, Ann Arbor, Michigan, USA (poster)
14. **Pązik R.**, Watras A., *Optical properties of Ce^{3+} doped ABO_3 perovskites ($A = La, Gd, Y$ and $B = Al, Ga, Sc$)*, 16th International Conference on Luminescence (ICL'11), June 26-July 1, 2011, Ann Arbor, Michigan, USA (poster)
15. Watras A., **Pązik R.**, Dereń P.J., Maleszka K., *Upconversion emission in XAl_2O_4 spinels ($X = Ca, Sr$) co-doped with Ho^{3+} and Yb^{3+} ions*, The third International Workshop on Advanced Spectroscopy and

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

- Optical Materials (IWASOM), 17-22 July, Gdańsk (poster)
16. Lemański K., Dereń P.J., **Pązik R.**, *Efficient up-conversion emission in LaAlO₃ nanocrystals doped with Er³⁺, Ho³⁺, and Yb³⁺ ions*, The third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM), 17–22 July 2011, Gdańsk (poster)
 17. **Pązik R.**, Watras A., Dereń P.J., Wiglusz R.J., *Energy transfer from NIR to UV-VIS in new Yb³⁺ and Er³⁺ co-doped ZnGa₂O₄ nanophosphor*, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology IWAMSN 2012 (poster)
 18. Watras A., **Pązik R.**, Dereń P.J., *Luminescence properties of new red phosphor KYP2O7 doped with Eu³⁺ ions*, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology IWAMSN 2012, October 30 – November 2, 2012, Ha Long City, Vietnam (poster)
 19. Wiglusz R.J., Piotrowska Z., Watras A., **Pązik R.**, *Structure and morphology evolution in the spinel nano-series ZnX₂O₄, X – Al, Ga, In. Consequences for the synthesis of up-converting phosphors*, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology IWAMSN 2012 (poster)
 20. Maleszka-Bagińska K., Watras A., **Pązik R.**, Dereń P.J., *Spectroscopic properties of Eu²⁺ in a polycrystalline cordierite powder*, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology IWAMSN 2012, October 30 – November 2, 2012, Ha Long City, Vietnam (poster)
 21. Watras A., **Pązik R.**, Maleszka-Bagińska K., Dereń P. J., *Luminescence properties of Ca₉Al(PO₄)₇ doped with Eu²⁺ and Eu³⁺ ions*, PhoBia Annual Nanophotonics International Conference “PANIC”, 25-27 April 2012, Wrocław, Poland (poster)
 22. Piotrowska Z., **Pązik R.**, Watras A., Dereń P.J., Wiglusz R.J., *Structure Evolution and Up-conversion Phenomena of Erbium and Ytterbium -Activated ZnAl₂O₄ Nanoparticles*, 54 Konferencja Krystalograficzna, 5-6 VII 2012, Wrocław, Polska (poster)
 23. Maleszka-Bagińska K., Watras A., **Pązik R.**, Dereń P.J., *Spectroscopic properties of Eu³⁺ in the Mg₂Si₅Al₄O₁₈ cordierite polycrystalline powders*, The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices ICOM 2012, September 3-6, 2012, Belgrade, Serbia (poster)
 24. Maleszka-Bagińska K., Watras A., **Pązik R.**, Dereń P.J., *Spectroscopic properties of Eu³⁺ doped cordierite (Mg₂Si₅Al₄O₁₈) polycrystalline powders*, XI International Krutyń Summer School 2012 „Cutting Edge Luminescent Materials: Shifting the Frontiers”, September 23-29, 2012, Krutyń, Poland (poster)
 25. Piotrowska Z., **Pązik R.**, Watras A., Wiglusz R.J., *Comparison of energy transfer from NIR to UV-VIS in new Yb³⁺ and Er³⁺ co-doped ZnAl₂O₄ and ZnO-ZnGa₂O₄ composite nanophosphor*, XI International Krutyń Summer School 2012 „Cutting Edge Luminescent Materials: Shifting the Frontiers”, September 23-29, 2012, Krutyń, Poland (poster)
 26. Wiglusz R.J., Maleszka-Bagińska K., Węclawiak M., Marciniak L., Grzyb T., **Pązik R.** and W. Strek, *Synthesis and optical characterization of nano – strontium hydroxyapatites doped europium ions prepared by hydrothermal method*, International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), 26-28 April 2013, Wrocław (poster)
 27. Wiglusz R.J., **Pązik R.**, Bednarkiewicz A., and W. Strek, *Green up-conversion emission in Yb³⁺/Er³⁺ activated biocompatible calcium phosphate nanocomposite*, International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), 26-28 April 2013, Wrocław (poster)
 28. Wiglusz R.J., Węclawiak M., Grzyb T., Maleszka-Bagińska K., Marciniak L., **Pązik R.**, and W. Strek, *Synthesis and optical characterization of nano – calcium hydroxyapatites doped europium ions prepared by hydrothermal method*, International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), 26-28 April 2013, Wrocław (poster)
 29. **Pązik R.**, Watras A., Chybziński J., Dereń P.J., *Temperature induced emission quenching processes in Eu³⁺-doped KYP2O₇*, International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), 26-28 April 2013, Wrocław (poster)
 30. Wiglusz R.J., Drulis-Kawa Z., Dobosz J., **Pązik R.**, Dorotkiewicz-Jach A., Roszkowiak J., Nedelec J-M., and W. Strek, *Antimicrobial activity of the silver(I), ytterbium (III) and europium(III) doped and co-doped nano-chloroapatites*, International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), 26-28 April 2013, Wrocław (poster)
 31. **Pązik R.**, Wiglusz R.J., *Facile non hydrolytic synthesis of highly water dispersible, surfactant free nanoparticles of synthetic MFe₂O₄ ferrite spinel by a modified Bradley reaction*, XVII International Sol-Gel Conference, 25-30 August, Madrid 2013, Spain (poster)
 32. Wiglusz R.J., **Pązik R.**, *Investigation of the structure evolution in the ZnX₂O₄, X–Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺ spinel nano-series. Consequences for the synthesis of up-converting (Er³⁺/Yb³⁺) phosphors*, XVII International Sol-Gel Conference, 25-30 August 2013, Madrid, Spain (poster)
 33. **Pązik R.**, Marciniak L., Małecka M., Wiglusz R.J., *Solubility limitation and grain size effect on the structural and up-conversion properties of SrTiO₃:Er³⁺/Yb³⁺ nanoparticles*, Sixth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, Sunday 27th July –

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

- Friday 1st August 2014 in Leeds, UK (poster)
34. Sobierajska P., **Pązik R.**, Zawisza K., Głuchowski P., Wiglusz R.J., *Synthesis, structure and optical properties of Eu³⁺ doped Ca₁₀(PO₄)₆F₂ nanocrystalline powders obtained using microwave stimulated technique and ceramics prepared by high pressure sintering process*, 10th Laser Ceramics Symposium (LCS), 1-5 December, 2014, Wrocław, Poland (poster)
 35. **Pązik R.**, Sobierajska P., Zawisza K., Głuchowski P., Wiglusz R.J., *Synthesis and optical properties of Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ nanopowder and nanoceramics doped with Eu³⁺ ions prepared by a high pressure sintering technique: effect of grain size and strains*, 10th Laser Ceramics Symposium (LCS), 1-5 December, 2014, Wrocław, Poland (poster)
 36. Zawisza K., **Pązik R.**, Sobierajska P., Głuchowski P., Wiglusz R.J., *The luminescence properties study of chlorapatite nanopowder and nanoceramics activated with Eu³⁺ ions*, 10th Laser Ceramics Symposium (LCS), 1-5 December, 2014, Wrocław, Poland (poster)
 37. **Pązik R.**, Malecka M., Marciniak L., Ekner-Grzyb A., Mrówczyńska L., Wiglusz R.J., *Functional up converting SrTiO₃:Er³⁺/Yb³⁺ nanoparticles, structural features, particle size colour tuning and in vitro RBC cytotoxicity*, The XVIII Sol-Gel conference, Sol-Gel 2015 - Kyoto, Japan - September 6-11, 2015 (poster)
 38. Sobierajska P., Marciniak L., **Pązik R.**, Marycz K., Wiglusz R.J., *Effect of lithium on the structure and optical properties of nanocrystalline hydroxyapatite doped with Eu³⁺ ion*, The 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, 19-24 July 2015, Gdańsk, Poland (poster)
 39. Zawisza K., Marycz K., **Pązik R.**, Wiglusz R.J., *The effect of nano-hydroxiapatite composite (nHAP) doped with Tetracyclinum as well as with Yb³⁺/Er³⁺ ions on human adipose derived mesenchymal stromal stem cells (hASCs) an in vitro study*, The 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, 19-24 July 2015, Gdańsk, Poland (poster)
 40. Zięcina A., Wiglusz R., Zachanowicz E., Poźniak B., Miller J., Ekner-Grzyb A., Mrówczyńska L., **Pązik R.**, *Microwave stimulated Bradley's synthesis of colloidal ferrite spinel Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ nanoparticles - structural features, cytotoxicity and magnetic properties*, PhoBia Annual Nanophotonics International Conference, 20-23 April, Wrocław, Poland (poster)

5.4. Projekty badawcze

KBN N507 180 32/2110 *Synteza oraz zbadanie właściwości optycznych i elektrycznych nanokrystalicznych proszków BaTiO₃ domieszkowanych jonami ziem rzadkich* (Promotorski).

NCN UMO-2011/01/D/ST5/05827 SONATA *Inteligentne nanocząstki do zastosowań w bio-obrazowaniu i transporcie leków* (5 lat - 1 037 900,00 PLN) – Kierownik od 16.12.2011 do 15.12.2016.

NCN UMO-2012/06/M/ST5/00048 HARMONIA *Nanomateriały przeznaczone do bio-obrazowania czasów życia fluoroscencji* (do 2015) – Wykonawca.

NCN UMO-2012/05/E/ST5/03904 SONATA BIS *Otrzymywanie i badanie właściwości nanoapatytów domieszkowanych jonami ziem rzadkich i ich biokompozytów* (do styczeń 2018) – Wykonawca

Sieci naukowe

POIG 01.01.02.02-006/09 *Nowe wydajne luminofory do oświetleń i koncentratorów słonecznych* (INTiBS PAN, Uniwersytet Wrocławski, Uniwersytet Gdański) - wykonawca

5.5. Nagrody

2011 - Stypendium naukowe BGF Ambasady Francuskiej

2007 - Stypendium naukowe Start Fundacji na rzecz Nauki Polskiej

2003 - Nagroda im. Janiny Janikowej przyznana przez Polskie Towarzystwo Chemiczne

5.6. Wynalazki

1. P.205792 **Pązik R.**, Hreniak D., Stręk W., Łojkowski W., Sposób wytwarzania nanoceramik BaTiO₃
2. P.400559 Dereń P.J., **Pązik R.**, Maleszka-Bagińska K., Rudnicka D., Watras A., Walerczyk W., *Sposób otrzymywania związków spinelowych o wysokiej intensywności emisji i ich*

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

zastosowanie

3. P 402010 Dereń P.J., Maleszka-Bagińska K., Walerczyk W., Watras A., Rudnicka D., **Pązik R.**, *Sposób otrzymywania syntetycznego minerału i jego zastosowanie.*
4. P.404483 **Pązik R.**, Chybiński J., Watras A., Dereń P.J., *Sposób wytwarzania pirofosforanów ziem alkalicznych MYP2O7 (M – K⁺, Rb⁺ Cs⁺) jednoetapową metodą termicznego rozkładu prekursorów*
5. P.405842 Wiglusz R.J., **Pązik R.**, Rybak Z., Klej biomedyczny
6. P.409993 Wiglusz R.J., **Pązik R.**, Niskotemperaturowa metoda wytwarzania czystych i domieszkowanych jonami lantanowców nankorystalicznych fluoroapatytów Ca₁₀(PO₄)₆F₂

5.7. Zagraniczne staże i wizyty badawcze

- | | |
|-----------|--|
| 2005 | 22 nd Course: International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Ettore Majorana Center, Prof. B. Di Bartollo, Erice, Italy, 2005 (2 weeks) |
| 2005 | Turku University, Chemistry Department, Prof. J. Hölsa, Turku, Finland, 2005 (2 weeks) |
| 2008 | Turku University, Chemistry Department, Prof. J. Hölsa, Turku, Finland, 2008 (2 weeks) |
| 2008 | University of Verona, Chemistry Department, Prof. M. Bettinelli, Verona, Italy, 2008 (2 weeks) |
| 2008-2010 | SLU, Chemistry Department, Prof. V.G. Kessler, Uppsala, Sweden (2 years) |
| 2011 | University Blasse Pascal, Chemistry Department, Prof. Rachid Mahiou, Clermont-Ferrand, France, 2011 (one month) |
| 2013 | University Blasse Pascal, Chemistry Department, Prof. J.M. Nedelec Clermont-Ferrand, France, 2013 (one week) |
| 2014 | University Blasse Pascal, Chemistry Department, Prof. J.M. Nedelec Clermont-Ferrand, France, 2014 (one week) |
| 2015 | University Blasse Pascal, Chemistry Department, Prof. J.M. Nedelec Clermont-Ferrand, France, 2015 (two weeks) |

5.8. Współpraca naukowa

Współpraca krajowa

Prof. Dr hab. Bogdan Idzikowski - Instytut Fizyki Molekularnej, Poznań

Prof. Dr hab. Jacek Piękowski - Politechnika Wrocławska, Wrocław

Prof. Dr hab. Grażyna Ginalska - Uniwersytet Medyczny w Lublinie

Prof. Dr hab. Stefan Lis - Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Dr hab. Lucyna Mrówczyńska - Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Dr hab. Marcin Nyk - Politechnika Wrocławska

Dr Krzysztof Marycz - Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Dr Błażej Poźniak - Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Prof. Dr hab. Eugeniusz Zych - Uniwersytet Wrocłowski

Rach

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

Prof. Dr hab. Marek Grinberg - Uniwersytet Gdański

Współpraca zagraniczna

Prof. Jorma Holsa, Uniwersytet w Turku, Finlandia

Prof. Marco Bettinelli, Uniwersytet w Weronie, Włochy

Prof. Vadim G. Kessler, SLU, Uppsala, Szwecja

Prof. Jean-Marie Nedelec, Uniwersytet B. Pascal, Clermont-Ferrand, Francja

Prof. Philippe Boutinaud, Uniwersytet B. Pascal, Clermont-Ferrand, Francja

Prof. Rachid Mahiou, Uniwersytet B. Pascal, Clermont-Ferrand, Francja

5.9. Działalność recenzencka

Habilitant jest aktywnym recenzentem w następujących czasopismach naukowych:

Journal of Luminescence, Optical Materials, Materials Research Bulletin, Journal of Materials Chemistry, Inorganic Chemistry, European Journal of Inorganic Chemistry, Dalton Transactions, Journal of Solid State Chemistry, Journal of Alloys and Compounds

5.10. Działalność dydaktyczna

Jako, że INTiBS PAN nie jest jednostką ściśle dydaktyczną i jego działalność skupia się na wielu aspektach naukowych, to jednakże Habilitant był/jest promotorem 9 prac magisterskich (Politechnika Wrocławska i Uniwersytet Wrocłowski regulowane stosownymi umowami międzyuczelnianymi INTiBS PAN) i w związku z tym prowadził również pracownię magisterską dla studentów.

1. **Katarzyna Zawisza**, *Synteza i zbadanie właściwości luminescencyjnych $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ domieszkowanego jonami Eu^{3+}* , Uniwersytet Wrocłowski Wydział Chemii 2012 (promotor)
2. **Emilia Piasecka**, *Synteza i zbadanie właściwości fizykochemicznych materiałów hybrydowych zawierających nanocząstki magnetyczne*, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2013 (promotor)
3. **Jacek Chybiński**, *Synteza i badanie właściwości spektroskopowych pirofosforanu KYP_2O_7 domieszkowanego wybranymi jonami lantanowców*, Uniwersytet Wrocłowski, Wrocław 2013 (promotor)
4. **Weronika Binkowicz**, *Synteza i zbadanie właściwości luminescencyjnych $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ aktywowanego jonami Pr^{3+}* , Uniwersytet Wrocłowski, Wrocław 2013 (promotor)
5. **Karol Banaś**, *Optymalizacja syntezy i zbadanie podstawowych właściwości fizykochemicznych ferrytów magnetycznych typu $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ otrzymanych metodą Bradley'*, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 2014 (promotor)
6. **Aleksander Zięcina**, *Zbadanie podstawowych właściwości fizykochemicznych nanokrystalicznych ferrytów magnetycznych typu $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ otrzymanych za pomocą stymulowanej mikrofalami metody Bradley'a w warunkach niehydrolitycznych*, Politechnika Wrocławska, 2015 (promotor)
7. **Karolina Kordek**, *Materiały nanoperowskitowe na bazie $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ synteza, struktura i podstawowe właściwości fizykochemiczne*, Politechnika Wrocławska, 2015 (promotor)
8. **Paulina Mikołajczyk**, *Synteza i zbadanie właściwości fizykochemicznych materiałów hybrydowych zawierających nanocząstki magnetyczne na bazie $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$* , Politechnika Wrocławska, w trakcie realizacji (promotor)
9. **Agnieszka E. Kozłowska**, *Synteza oraz zbadanie procesu konwersji energii w górę w $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{PO}_4)_7:\text{Er}^{3+}$* , Politechnika Wrocławska, w trakcie realizacji (promotor)

5.11. Działalność popularyzatorska

Habilitant jest wykładowcą (*Świat w wymiarze nano*) w ramach Dolnośląskiego Festiwalu Nauki oraz prowadzi zajęcia laboratoryjne z zakresu otrzymywania nanomateriałów podczas dorocznych Warsztatów Fizykochemii Ciała Stałego przy INTiBS PAN. Udział w programie popularno-naukowym „Era wynalazków” emitowanym na kanale TVP Info w 2012 roku.

5.12. Wyróżnienia

1. Złoty medal Innova 2013 - Innowacyjne maści i plastra na ciężko gojące się rany na bazie hydroksyapatytów.
2. Dyplom Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego na XXI Giełdzie Wynalazków 2014.
3. Brązowy Medal Concours Lépine 2014 - Technologia produkcji innowacyjnych maści i plastrów na ciężko gojące się rany na bazie hydroksyapatytów.