

## Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej

### *Modification of regenerated cellulose microfibers with selected inorganic, optically active nanostructures, and their applications*

#### Uwagi ogólne

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej zatytułowana *Modification of regenerated cellulose microfibers with selected inorganic, optically active nanostructures, and their applications* została przygotowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu, a jej promotorem jest dr hab. Marcin Runowski. Już tytuł rozprawy zapowiada kompleksowe, złożone, oryginalne i bardzo ciekawe badania naukowe. Tak w rzeczywistości jest, a czytelnik rozprawy może się czuć w pełni usatysfakcjonowany jej zawartością.

Rozprawa napisana jest w języku angielskim i jest oparta na cyklu czterech publikacji, w których Pani mgr Skwierczyńska jest pierwszym autorem. Prace te ukazały się w cenionych, wysokiej klasy czasopismach naukowych: *ACS Omega*, *Journal of Alloys and Compounds*, *Carbohydrate Polymers* i *Nanomaterials*. Doktorantka jest ponadto współautorką kolejnych siedmiu publikacji oraz członkiem zespołów, które uzyskały dwa patenty wydane przez Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej. Kolejne dwie aplikacje patentowe są w trakcie rozpatrywania przez UPRP. Autorka wyniki prezentowała także na jedenastu konferencjach naukowych, sześć z tych prezentacji, to ustne wystąpienia pani mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej. Cały Jej dorobek jest więc bardzo okazały, dalece powyżej średniego na tym etapie kariery. Język rozprawy jest prawidłowy i jasny, dzięki czemu rozprawę czyta się łatwo, czytelnik nie ma problemu z podążaniem za tokiem myśli Autorki. Rozprawa liczy 122 strony, po których następują oświadczenia autorów publikacji składających się na rozprawę doktorską. Oświadczenia jednoznacznie wskazują na wiodącą rolę Autorki rozprawy w powstaniu publikacji, od koncepcji badań, przez ich realizację do przygotowania manuskryptów.

#### Merytoryczny zakres rozprawy

Rozprawa dotyczy możliwości funkcjonalizacji materiałów na bazie celulozy w celu nadania im oczekiwanych właściwości optycznych, a w pewnych sytuacjach także magnetycznych oraz przynajmniej wstępnego określenia ich potencjału aplikacyjnego, głównie w odzieżowych materiałach tekstylnych. W rozprawie wyróżnić można trzy tematy kierunkowe:

1. Modyfikowanie włókien przy użyciu dwufunkcyjnych – optycznych i magnetycznych – modyfikatorów. Właściwości magnetyczne pochodziły od nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  w rdzeniu modyfikatora, a optyczne były pochodną powłoki zewnętrznej składającej się z luminescencyjnych fluorków lub tlenofluorków. Syntezę prowadzono przez wodne roztwory koloidalne, z których przedzono modyfikowane włókna celulozowe typu Lyocell metodą sucho-mokrą.

2. Wytworzenie włókien celulozowych typu Lyocell modyfikowanych/funkcjonalizowanych nandrutami złota. We włóknach potwierdzono utrzymanie efektów plazmonicznych charakterystycznych dla „dekorowanych” złotem układów nanorozmiarowych. Duża część tych badań dotyczyła efektów obserwowanych w spektroskopii Ramana, w szczególności wzmacniania sygnału ramanowskiego przez tak wytworzone modyfikowane włókna celulozowe.
3. Wytworzenie włókien celulozowych typu Lyocell modyfikowanych upkonwertującymi nanocząstkami  $YF_3$  aktywowanego Yb i Er. Temperaturowa zależność upkonwersyjnej emisji jonów  $Er^{3+}$  pozwala wykorzystywać takie włókna, jako bezprzewodowe czujniki/mierniki temperatury i umożliwić zdalny jej odczyt.

Doktorat ma klasyczny, typowy dla takich rozpraw układ. Po streszczeniach i prezentacji celu badań Autorka prezentuje na około trzydziestu stronach szereg informacji wstępnych, które wprowadzają czytelnika w tematykę rozprawy oraz prezentuje opis metod syntezy i preparatyki materiałów oraz wykorzystywanych metod badawczych. W części tej czytelnik znajduje zarówno prezentację tematu celulozy i jej właściwości, metod jej przeróbki i modyfikacji oraz funkcjonalizacji, jak i dobrze, bez nadmiaru słów, napisaną prezentację właściwości luminescencyjnych różnych układów, w szczególności lantanowców. Wstęp dowodzi, że Doktorantka posiada bardzo dobrze ugruntowaną wiedzę związaną z tematyką doktoratu.

Główna część rozprawy, to prezentacja wyników, ich analiza i dyskusja na stronach 45 – 111. Na stronach 111 – 114 Autorka rzeczowo podsumowuje rezultaty swoich badań. Ta część rozprawy dowodzi, że temat rozprawy sytuuje badania Pani Skwierczyńskiej w grupie najbardziej ambitnych, a realizacja zaplanowanych badań jest naukowo w pełni poprawna i przyniosła istotną, nową wiedzę w obszarze badań materiałowych, tak na poziomie badań podstawowych, jak i z istotnym wkładem do badań aplikacyjnych.

Prezentowane w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej badania, ich solidna, krytyczna analiza i rzeczowe wnioskowanie stanowią bez wątpienia ważny wkład do nauki światowej tak na poziomie badań fundamentalnych, jak i co do możliwości wykorzystania praktycznego ich wyników. Ten drugi ich element nie ma charakteru postulatywnego, lecz poparty jest konkretnymi materiałami wytworzonymi przez doktorantkę i przetestowanymi w realnych warunkach. Z przyjemnością stwierdzam, że pozytywnie wyróżnia to rozprawę Pani Małgorzaty Skwierczyńskiej i czyni ją bardzo kompletnym naukowym tekstem.

Autorka wykonała badania wykorzystując zespół technik fizykochemicznych, w szczególności takich jak strukturalne badania rentgenowskie, mikroskopia elektronowa SEM, SEM-EDX oraz TEM, badania magnetyczne, spektroskopia ramanowska i szeroko stosowana spektroskopia elektronowa, szczególnie luminescencyjna. Metody badawcze zostały dobrane prawidłowo, wykorzystane bardzo efektywnie i ze znanstwem, a uzyskane wyniki Pani Małgorzata Skwierczyńska zinterpretowała solidnie, wykazując się bardzo dobrym zrozumieniem uzyskanych rezultatów. Szczególnie cieszy całościowe podejście do analizy wyników uzyskanych z wykorzystaniem różnych technik badawczych. Czytając rozważania Autorki ma się poczucie poważnego podejścia do badań i interpretacji ich wyników. Tym większa szkoda, że w podsumowaniu (*Summary*) Autorka przywołała w skrócie rezultaty uzyskane w trzech wspomnianych powyżej obszarach tematycznych, a chciałoby się przeczytać pogłębioną ocenę wartości naukowej tych badań, ich znaczenia dla definiowania tematów przyszłych prac, możliwych kierunków rozwoju tego obszaru badawczego. Bez takiego uzupełnienia, czytelnik ma poczucie pewnego niedosytu odnośnie merytorycznej zawartości *Summary*. Jedynie ostatni paragraf podsumowania prezentuje takie szersze spojrzenie, ale jest króciutki na cztery linijki, a składa się z

jednego zdania. Szkoda, bo wartościowego materiału badawczego, ciekawie zinterpretowanego w poszczególnych publikacjach składających się na rozprawę Autorka uzyskała bardzo dużo. Temat inteligentnych tekstyliów (smart textiles), jest przy tym niezwykle atrakcyjny i jako taki aż prosi się o poszerzony komentarz naukowy w podsumowaniu. Uwagi te, to nie tyle krytyka, co zwrócenie uwagi, by pisząc jakikolwiek tekst cały czas pamiętać o tych, którzy go będą czytać i starać się wychodzić naprzeciw ich potrzebom.

Publikacje będące przedmiotem doktoratu są bardzo dobrze zredagowane i jasno napisane, a dyskusja wyników merytoryczna. Rad bym wszakże usłyszeć komentarz do jednego ze stwierdzeń w publikacji w JALCOM Vol. 829 (2020) 154456. W opisie wyników prezentowanych na Rys. 6, Autorka stwierdza, że zmiana koloru luminescencji (niezbyt duża, ale dobrze rejestrowalna) w modyfikowanych włóknach w stosunku do nanocząstek może mieć pochodzenie w reabsorpcji i wygaszaniu emisji w matrycy celulozowej. Stwierdzenia te nie są szerzej analizowane. O Jakiej reabsorpcji i jakim mechanizmie wygaszania Autorka mówi – czy chodzi o grupy OH, o których dalej jest w pracy mowa?

Jak w każdym dłuższym tekście czytelnik znajdzie usterki: nieścisłości, uproszczenia, daleko idące skróty myślowe itp. Poniżej wymieniam te, które szczególnie zwróciły moją uwagę. Warto wszakże od razu stwierdzić, że takich usterek jest niedużo, nie wpływają na merytoryczną wartość pracy i nie powodują, że czytelnik ma problemy ze zrozumieniem tekstu.

1. W punkcie 2.4. *Luminescence* (strona 20), Autorka podaje definicję luminescencji. Jest to jednak definicja zawężona. Na przykład nie „mieści” się w niej, w mojej ocenie, bioluminescencja, czy chemiluminescencja. W badaniach przynajmniej tej drugiej właśnie ośrodek poznański ma wieloletnią tradycję. Odnosi się wrażenie, że podana w doktoracie definicja jest pochodną myślenia o luminescencji z jaką Doktorantka miała do czynienia przy realizacji doktoratu.
2. W tymże samym miejscu, Autorka pisze o podziale luminescencji na fluorescencję i fosforescencję, tej drugiej przypisując możliwość trwania nawet godzinami. Myślę, że i tutaj mamy do czynienia z uproszczeniem. Klasyczna fosforescencja jest efektem zabronionych regułami wyboru przejść elektronowych (o tym Autorka pisze), ale zachodzi jednak w czasie raczej nie dłuższym niż sekundy po wzbudzeniu elektronu. Długi na minuty, a nawet godziny po wzbudzeniu proces, to długotrwała poświata (ang. *persistent luminescence*), a jej mechanizm jest bardziej skomplikowany, związany z obecnością defektów w materiale zdolnych do długotrwałego pułapkowania wzbudzonych elektronów.
3. Opisując różne procesy elektronowe i plazmoneczne związane z luminescencją, Autorka niechętnie wspomaga swoje rozważania rysunkami. Szkoda, bo byłyby one solidnym wsparciem i ułatwieniem dla czytelnika. Na przykład, żaden z diskutowanych mechanizmów upkonwersji nie został zilustrowany rysunkiem. Mówię tutaj o wstępie (*Introduction*).
4. Zwrócę też uwagę, że Autorka czasem nie kończy merytorycznie rozpoczętej myśli. Na przykład opisując właściwości celulozy stwierdza, że ze względu na jej chemiczną budowę nie rozpuszcza się w wodzie oraz większości rozpuszczalnikach organicznych, i że wymaga rozpuszczalników specjalnych. Aż prosi się w tym miejscu powiedzieć, co to za rozpuszczalniki specjalne, ale takiej informacji zupełnie brak. Informacje te czytelnik znajdzie w dalszych częściach pracy, ale podane niejako mimochodem, przy okazji opisów procesów chemicznych, którym poddawana jest celuloza.
5. Ponadto zwrócę uwagę, że dla przejrzystości prezentacji należy, w miarę możliwości, zadbać by paragrafy/akapity nie były nadmiernie długie. Na stronie 35 Autorka opisuje w punkcie

3.3.7. spektroskopię Ramana. Jest to jednostronicowy opis ujęty w jeden akapit. Odradzam takie podejście do struktury pisanego tekstu.

### **Podsumowanie i konkluzje**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest bardzo wartościowym opracowaniem merytorycznie zaplanowanych i profesjonalnie zrealizowanych badań naukowych, które wnoszą cenną, oryginalną i solidną wiedzę do obszaru badań materiałowych, tak w zakresie wytwarzania złożonych materiałów funkcjonalnych, jak i projektowania ich właściwości dla konkretnych, praktycznych zastosowań. Publikacje naukowe składających się na doktorat Pani mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej oraz poprzedzający je, dobrze napisany wstęp stanowią spójną merytorycznie całość. Nie mam wątpliwości, że będą to dobrze cytujące się prace. Z przyjemnością stwierdzam, że rozprawa rozwija nową w dużej mierze odnogę badań nad materiałami luminescencyjnymi i ich wykorzystaniem.

Tak publikacje będące przedmiotem rozprawy doktorskiej, jak i wstęp do niej wskazują, że Pani mgr inż. Małgorzata Skwierczyńska jest naukowcem o bardzo solidnej wiedzy w obrębie uprawianego obszaru badań i potrafi się tą wiedzą prawidłowo posługiwać i samodzielnie rozwiązywać trudne problemy badawcze. Temat rozprawy niewątpliwie jest oryginalnym i ambitnym przedsięwzięciem naukowym, a jego realizacja i interpretacja uzyskanych wyników sytuuje badania na poziomie światowym.

Nie ulega dla mnie żadnej wątpliwości, że rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej zatytułowana *Modification of regenerated cellulose microfibers with selected inorganic, optically active nanostructures, and their applications* w pełni, a nawet z istotnym nadmiarem spełnia warunki określone ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym z dnia 20 lipca 2018 r. (z późniejszymi zmianami) oraz w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261). Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńską do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wobec bogatego zakresu prezentowanych w doktoracie badań tak odnośnie syntezy chemicznej, jak i wielokierunkowej, krytycznej i bardzo profesjonalnej analizie uzyskanych wyników fizykochemicznych oraz oryginalności tematu rozprawy wnoszę też do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza o wyróżnienie doktoratu Pani mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej.

  
Eugeniusz Zych