

dr hab. Łukasz Marciniak, prof. INTiBS PAN
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Okólna 2
50-422 Wrocław
l.marciniak@intibs.pl

Wrocław 14.12.2022



RPW/32001/2022 N
Data: 2022-12-22

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej

pt.: "Modification of regenerated cellulose microfibers with selected inorganic, optically active nanostructures, and their applications"

wykonanej pod opieką naukową dr. hab. Marcina Runowskiego, prof. UAM

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod opieką dr. hab. Marcina Runowskiego, prof. UAM. Rozprawa przygotowana w języku angielskim obejmuje zestaw czterech spójnych tematycznie współautorskich artykułów uzupełnionych 44-stronnicowym wprowadzeniem. Praca licząca 135 stron podzielona została na 6 rozdziałów zawierających cel pracy, krótki

wstęp opisowy, zestawienie użytych metod syntezy i technik wykorzystanych do charakteryzowania otrzymanych materiałów, spis literatury, opis i zestawienie prac wchodzących w spójny tematycznie cykl oraz podsumowanie. Spis dorobku naukowego Doktorantki oraz oświadczenia współautorów artykułów naukowych stanowią suplement do niniejszej pracy.

Tematyka rozprawy dotyczy preparatyki i weryfikacji możliwości wytwarzania materiałów kompozytowych bazujących na włóknach celulozowych modyfikowanych luminescencyjnym bądź luminescencyjno-magnetycznym nanokrystalicznym wypełniaczem. Tak wytworzone materiały mogą w przyszłości znaleźć szerokie zastosowanie w układach diagnostycznych i systemach inteligentnych tekstyliów. Zaproponowana metoda wprowadzania magnetycznych i luminescencyjnych nanomateriałów do włókien celulozowych pozwala na nadawanie im nowych funkcjonalności. Z tego względu wiedza zawarta w niniejszej rozprawie stanowi istotny wkład w zrozumienie wpływu włókien na właściwości spektroskopowe badanych nanomateriałów oraz wypełniacza na właściwości mechaniczne włókien. Uniwersalny charakter przedstawione preparatyki oraz modyfikacji włókien pozwala z całą pewnością stwierdzić, że potencjał aplikacyjny przedstawionego rozwiązania daleko wykracza poza przedstawione w niniejszej pracy wyniki. Dlatego przedstawione wyniki należy z całą pewnością uznać za nowatorskie i o istotnym znaczeniu naukowym.

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż publikacje stanowiące treść niniejszej dysertacji zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu takich jak między innymi Journal of Alloys and Compounds, ACS Omega i Carbohydrate Polymers..

We wszystkich publikacjach z cyklu mgr Skwierczyńska jest pierwszym autorem, a w przypadku jednej z nich pełni Ona również rolę autorki korespondencyjnej. Załączone oświadczenia współautorów oraz opisy zakresu pracy wykonanych przez Doktorantkę potwierdza jej dominujący wkład w ich powstanie. Co istotne, poza syntezą i charakteryzacją właściwości fizykochemicznych badanych materiałów oraz przygotowaniem treści prac Doktorantka była ich pomysłodawczynią. Świadczy to o znaczącej dojrzałości naukowej Pani Skwierczyńskiej.

Sama praca jest starannie zredagowana i przygotowana w sposób bardzo przejrzysty. Doktorantka zachowała odpowiedni balans pomiędzy częścią opisową pracy i opisem otrzymanych rezultatów. Poziom naukowy pracy oceniam bardzo wysoko. Jednakże obowiązek recenzenta nakazuje mi zwrócenie uwagi na kilka aspektów przedstawionej pracy, które wymagają dodatkowego wyjaśnienia:

1. W podrozdziale 2.4 Autorka wspomina, że luminescencja jest procesem spontanicznej emisji wzbudzonej promieniowaniem elektromagnetycznym. Definicja ta jest ograniczona do zjawiska fotoluminescencji. W ogólnym przypadku wyróżnia się luminescencję zachodzącą na skutek wzbudzenia z wykorzystaniem innych bodźców niż promieniowanie elektromagnetyczne takie jak między innymi: chemiluminescencję, bioluminescencję, mechanoluminescencję itd.
2. W tym samym rozdziale Autorka twierdzi, że: „ ... the wavelength for which the photon energy is equal to the energy difference between any excited state of the

- electron and its ground state”. Rozumiem, że jest to przejście i Doktorantka ma na myśli stan wzbudzony jonu/molekuły, a nie elektronu.
3. Autorka błędnie klasyfikuje proces przeniesienia ładunku (ang. charge transfer) wśród procesów niepromienistych.
 4. W podrozdziale 2.5.1. Doktorantka twierdzi, iż: „ Therefore, the direct 4f-4f transitions in Ln³⁺ ions are characterized by small values of the molar absorption coefficient, thus the luminescence generated in that way has a low quantum yield”. Należy sprostować, iż niska wartość współczynnika absorpcji, bądź przekroju czynnego na absorpcję nie ma nic wspólnego z wydajnością kwantową luminescencji. Wydajność kwantowa luminescencji wyraża ilość wyemitowanych fotonów względem zaabsorbowanych. Zatem nawet przy niewielkiej frakcji zaabsorbowanego światła można uzyskać wydajności kwantowe luminescencji bliskie bądź równe 100%. Niski przekrój czynny na absorpcję ogranicza jasność luminescencji.
 5. W tym samym podrozdziale Autorka wspomina o „emission lifetimes”. Termin „czas życia” w spektroskopii optycznej określa kinetykę poziomu emitującego. Dlatego też poprawnymi określeniami są „excited state lifetime” i „emission decay”.
 6. Nie jest jasnym dla recenzenta co Autorka chciała przekazać twierdząc, że czułość względna termometru luminescencyjnego nie zależy od typu termometru (str. 24)?
 7. Odnośnie pracy 1: Czy luminescencyjny współczynnik asymetrii jonów Eu³⁺ (stosunek intensywności emisji pasm związanych z przejściami elektronowymi ⁵D₀→⁷F₂ do ⁵D₀→⁷F₁) ulega zmianie po wprowadzeniu nanocząstek do włókien

- celulozowych? Jeśli tak to dlaczego? Jest to istotna informacja umożliwiająca dodatkowe zrozumienie zmian w kinetyce luminescencji jonów Eu^{3+} w próbce oznaczonej jako „fiber with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{LnF}_3:\text{Eu}^{3+}$ ”.
8. Autorka wspomina, że dwueksponencyjny przebieg krzywej zaniku luminescencji jonów Eu^{3+} i Tb^{3+} przedstawiony w pracy 1 wynika z oddziaływań jonów powierzchniowych z medium. Czy w związku z tym podjęte zostały próby naniesienia dodatkowego płaszcza izolującego np. w postaci SiO_2 na zewnętrzną warstwę $\text{LnF}_3:\text{Ln}^{3+}$ w celu wyeliminowania tego efektu?
 9. Czy autorka rozważała, która z zastosowanych w pracy 1 i 2 matryc charakteryzuje się korzystniejszymi właściwościami jako luminescencyjny modyfikator włókien celulozowych?
 10. Czy właściwości termometryczne termometru luminescencyjnego opisanego w pracy 4. zmieniają się po wprowadzeniu go do włókien celulozowych?
 11. W odniesieniu do wszystkich prac nasuwa się pytanie jak stężenie nanokryształów wprowadzonych do włókien wpływa na ich właściwości luminescencyjne, magnetyczne oraz mechaniczne włókien.
 12. Autorka w każdej z przedstawionych prac stosuje inną matrycę dla jonów luminescencyjnych jako modyfikator włókien celulozowych. Dlatego też ważnym aspektem pracy, który istotnie mogłoby wpłynąć na czytelność przedstawionych wyników i wartość samej pracy byłaby analiza porównawcza roli zastosowanego materiału modyfikatora na właściwości wytworzonego materiału. Cenne byłoby
 - 13.

przedstawienie motywacji stojących za wyborem danej matrycy do opisanego zastosowania.

Wyszczególnione powyżej uwagi mają w większości charakter komentarzy i w żaden sposób nie ujmują merytorycznej jakości tej pracy, którą oceniam bardzo wysoko. Wśród najważniejszych osiągnięć Doktorantki należy wymienić:

1. Przygotowanie kompozytu włókien celulozowych z nanocząstkami $YF_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ wykazujących zjawisko konwersji promieniowania w górę. Jak wykazała Doktorantka materiał ten może z powodzeniem posłużyć do zdalnego odczytu temperatury wykorzystując technikę termometrii luminescencyjnej.
2. Opracowanie techniki wytwarzania włókien celulozowych zawierających nanoprety Au wykazujących aktywność w Powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana

Chciałbym zwrócić uwagę na znaczący dorobek naukowy Doktorantki. Poza czterema pracami tworzącymi cykl publikacyjny jest Ona Współautorką dodatkowych 7 prac wydanych w bardzo dobrych czasopismach specjalistycznych o wysokim współczynniku wpływu. Wysoka ilość cytowań tych prac, przekraczająca 200 bez cytowań własnych świadczy o wysokim zainteresowaniu środowiska naukowego przedstawianymi wynikami. Doktorantka kierowała projektem finansowanym ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach konkursu Preludium oraz uczestniczyła w roli wykonawcy w kilku innych znaczących

projektach. Pani Skwierczyńska odbyła liczne zagraniczne staże badawcze i jest współautorką dwóch patentów RP oraz dwóch zgłoszeń patentowych. Wyniki swojej pracy badawczej prezentowała w postaci 11 wystąpień konferencyjnych na międzynarodowych konferencjach naukowych w postaci plakatów i wystąpień ustnych.

Nie mam żadnych wątpliwości, że rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Skwierczyńskiej spełnia wszystkie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 z dnia 20 lipca 2018 roku *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*.

Dodatkowo, biorąc pod uwagę zakres prowadzonych prac i ich nowatorski charakter, jak również dorobek naukowy kandydatki wnoszę o **wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej.**



Łukasz Marciniak