

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-007 Katowice
e-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

Katowice, 31.05.2016r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Marcina Runowskiego
z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr Marcina Runowskiego została wykonana w Zakładzie Ziem Rzadkich Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pan mgr Marcin Runowski jest absolwentem dwustopniowych studiów: licencjackich na kierunku Synteza i analiza chemiczna oraz magisterskich na kierunku Chemia materiałowa Wydziału Chemii. W roku 2012 rozpoczął na tym samym Wydziale studia doktoranckie. Swoją pracę doktorską zrealizował pod kierunkiem Pana Prof. dr hab. Stefana Lisa, a promotorem pomocniczym był Pan dr Tomasz Grzyb.

Rozprawa doktorska Pana mgr Marcina Runowskiego pt. „Synteza, modyfikacja powierzchni i charakterystyka fizykochemiczna wielofunkcyjnych nanomateriałów luminescencyjnych zawierających jony pierwiastków ziem rzadkich” została przedstawiona w formie spójnego tematycznie cyklu ośmiu artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, takich jak Journal of Alloys and Compounds, Journal of Rare Earths, Langmuir, RSC Advances, Journal of Nanoparticle Research oraz Journal of Luminescence. Są to czasopisma naukowe znajdujące się na liście A MNiSW, należące do wysoko punktowanych oraz charakteryzujące się wysokim współczynnikiem wpływu. Łączny Impact Factor wymienionych publikacji wynosi 22,643. Prace naukowe wchodzące w skład cyklu reprezentują wysoki poziom naukowy. W siedmiu z nich Pan mgr Marcin Runowski jest głównym autorem, natomiast w jednej z nich jednym z sześciu współautorów.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Runowskiego obejmuje cel pracy, streszczenie w języku polskim i angielskim, życiorys naukowy, wykaz publikacji i konferencji naukowych, wprowadzenie teoretyczne, omówienie zastosowanych metod otrzymywania nanomateriałów i metod badawczych dla ich scharakteryzowania, wykaz literatury, część eksperymentalną oraz podsumowanie.

Celem naukowym rozprawy doktorskiej było otrzymanie, modyfikacja powierzchni oraz zbadanie właściwości fizykochemicznych wielofunkcyjnych nanomateriałów luminescencyjnych zawierających jony pierwiastków ziem rzadkich. Badania dotyczą

złożonych nieorganicznych materiałów, nanokrystalicznych fluorków, fosforanów oraz wanadanów domieszkowanych jonami lantanowców.

Publikacje naukowe wchodzące w skład cyklu wpisują się w niezwykle ciekawy obszar badawczy związany z otrzymywaniem nanomateriałów do zastosowań biologicznych. Bardzo liczne doniesienia literaturowe związane z możliwościami zastosowania nanomateriałów w bioobrazowaniu oraz różnych terapiach medycznych wskazują, że podjęta przez Doktoranta problematyka jest niezwykle aktualna i istotna zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i aplikacyjnego. Skład chemiczny, stopień krystalizacji, rozmiar oraz morfologia nanocząstek zależą w dużej mierze od zastosowanych metod syntezy. Dobór i optymalizacja parametrów syntezy ma istotne znaczenie w poszukiwaniu nowych nanomateriałów oraz kształtowaniu ich właściwości fizykochemicznych. Problem badawczy podjęty w pracy pt. „Synthesis of lanthanide doped $\text{CeF}_3:\text{Gd}^{3+}$, Sm^{3+} nanoparticles, exhibiting altered luminescence after hydrothermal post-treatment”, związany z otrzymywaniem efektywnych i względnie tanich nanoluminoforów metodą współstrącaniową w obecności EDTA, kwasu cytrynowego lub bez użycia modyfikatorów organicznych, jest bardzo ważny. W wyniku prowadzonych badań zsyntetyzowano nanomateriały oparte o fluorki domieszkowane jonami samaru(III) takie jak $\text{CeF}_3:\text{Gd}^{3+}$, Sm^{3+} . Układy wykazujące najbardziej intensywną luminescencję poddano warunkom hydrotermalnym, co spowodowało zmianę barwy emisji z różowej na pomarańczową. Konsekwencją było także zwiększenie wydajności transferu energii od jonów ceru poprzez gadolin do jonów samaru. Dokładna analiza spektroskopowa oraz strukturalna wykazała, że zmiana ta jest efektem wzrostu stopnia krystaliczności i rozmiaru cząstek poddanych warunkom hydrotermalnym (40 atm., 180°C). Hydrolityczne lub niehydrolityczne warunki syntezy wywierają wpływ na wielkość krystalitów. Analiza tych aspektów w przedstawionej powyżej pracy jest bardzo istotna, zwłaszcza w kontekście materiałów w skali nanometrycznej, w których decydującą rolę odgrywają zjawiska zależne od rozmiaru.

Problem badawczy analizowany w pracy pt. „Preparation and photophysical properties of luminescent nanoparticles based on lanthanide doped fluorides ($\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$, Gd^{3+} , Eu^{3+}), obtained in the presence of different surfactants” dotyczył otrzymania wydajnych nanoluminoforów wykazujących luminescencję w zakresie czerwonym pod wpływem promieniowania ultrafioletowego oraz zbadanie wpływu modyfikatorów organicznych na strukturę, morfologię i właściwości spektroskopowe powstałych produktów. Jako matrycę wybrano fluorek lantanu, który domieszkowano jonami Ce^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} . Wykonano syntezę nanomateriałów luminescencyjnych przy użyciu różnych surfaktantów/anty-aglomerantów z wykorzystaniem metod micelarnych. Czynnikiem tymi były różne związki organiczne oddziałujące na powierzchnię nanokrystalitów i mogące potencjalnie wpływać na właściwości fizykochemiczne nanocząstek. W zależności od użytych organicznych modyfikatorów powierzchni, część otrzymanych nanocząstek tworzyła stabilne koloidy wodne. Stało się to punktem wyjścia do późniejszego zastosowania tych związków organicznych w syntezach bardziej złożonych nanostruktur typu rdzeń/powłoka, które Doktorant podjął w kolejnych badaniach.

Podobnym zagadnieniem analizowanym w pracy pt. „Nanosized complex fluorides based on Eu^{3+} doped Sr_2LnF_7 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$)” było otrzymanie złożonych, nanokrystalicznych luminoforów, wykazujących również intensywną luminescencję w zakresie czerwonym. Doktorant dokonał wyboru struktury złożonych fluorków; strontowo-lantanowego

i strontowo-gadolinowego, które domieszkowano jonami Eu^{3+} . Syntezę prowadzono metodą współstrącaniową w obecności glikolu polietylenowego, pełniącego w tym układzie rolę surfaktantu oraz modyfikatora powierzchni. Otrzymano nanocząstki o wielkości ~ 15 nm, wykazujące luminescencję w zakresie czerwonym, które poddano następnie charakterystyce fizykochemicznej.

Fosforanowe nanocząstki domieszkowane jonami lantanowców wykazują podobnie jak fluorki intensywną luminescencję i pożądane właściwości strukturalne oraz morfologiczne. Nanomateriałom fosforanowym poświęcona jest kolejna publikacja pt. „ Eu^{3+} and Tb^{3+} doped LaPO_4 nanorods, modified with luminescent organic compound, exhibiting tunable multicolour emission”. Badano wybrane struktury fosforanowe ($\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ i $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$) w celu wytworzenia hybrydowych, nieorganiczno-organicznych nanoluminoforów o zmodyfikowanej powierzchni, wykazujących przestrajalną luminescencję. Zsyntetyzowane nanoluminofory mogą zostać zastosowane w wielu obszarach, jako nowe zaawansowane źródła światła, znaczniki luminescencji, biomarkery, zabezpieczenia dokumentów itp.

Kolejna praca pt. „Synthesis and Organic Surface Modification of Luminescent, Lanthanide-Doped Core/Shell Nanomaterials ($\text{LnF}_3@\text{SiO}_2@\text{NH}_2@\text{Organic Acid}$) for Potential Bioapplications: Spectroscopic, Structural, and in Vitro Cytotoxicity Evaluation” dotyczy problematyki otrzymywania oraz badania właściwości luminescencyjnych nanomateriałów hybrydowych typu rdzeń/powłoka, o potencjalnych zastosowaniach biologicznych. W oparciu o nanokrystaliczną matrycę fluorkową i odpowiedni układ domieszek, otrzymano nanocząstki luminescencyjne, użyte następnie jako rdzenie nanostruktur typu rdzeń/powłoka. Częstki te wykazywały bardzo intensywną zieloną luminescencję, na skutek efektywnego przeniesienia energii pomiędzy jonami aktywnymi, a dzięki małemu rozmiarowi (≈ 12 nm) tworzyły stabilne koloidy wodne. Otrzymany rdzeń został następnie zmodyfikowany powierzchniowo z zastosowaniem silanów takich jak TEOS i APTES. W efekcie utworzone zostały wielowarstwowe nanostruktury (≈ 50 nm), o nanopowłoce krzemionkowej sfunkcjonalizowanej grupami aminowymi o zmniejszonej cytotoxycznosci. Nanostruktury typu $\text{CeF}_3:\text{Gd}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{SiO}_2$ o niezmodyfikowanej powłoce krzemionkowej charakteryzowały się najwyższą cytotoxycznoscią. Ważnym osiągnięciem było otrzymanie takiego nanomateriału po raz pierwszy. Potwierdziło to znaczący wpływ charakteru powierzchni nanocząstek na właściwości biologiczne nanomateriałów i możliwość zmiany tych właściwości poprzez odpowiednią modyfikację powierzchni. Niska cytotoxycznosc, stabilność tworzonych koloidów, biokompatybilność zapewniona poprzez właściwą modyfikację powierzchni nanocząstek oraz intensywna luminescencja otwierają nowe, potencjalne możliwości zastosowania tych nanostruktur w medycynie i w biochemii; w postaci nośników leków, biomarkerów i środków kontrastowych w obrazowaniu luminescencyjnym, zaawansowanych znaczników luminescencyjnych, nowych źródeł światła i wielu innych.

W przypadku materiałów nanometrycznych o ich właściwościach decyduje oprócz rozmiaru także kształt nanocząstek. Analiza tego zagadnienia znalazła odzwierciedlenie w kolejnej pracy naukowej mgr Marcina Runowskiego. Badane wcześniej wybrane fosforany pierwiastków ziem rzadkich charakteryzowały się wydłużonym kształtem, przypominającym nanodrut, co w znacznym stopniu wpływało na zmianę morfologii i charakteru nanocząstek

w porównaniu do fluorków o kształcie sferycznym. Zmiana ta nie dotyczyła jedynie budowy, ale również ich właściwości biologicznych.

Ten problem szczegółowo analizował mgr Runowski w kolejnej publikacji pt. „Core/shell-type nanorods of Tb³⁺-doped LaPO₄, modified with amine groups, revealing reduced cytotoxicity”. Otrzymane nanodruły fosforanowe na bazie fosforanu lantanu domieszkowanego jonami terbu(III), LaPO₄:Tb³⁺ wykazywały intensywną zieloną luminescencję, dzięki obecności jonów Tb³⁺ w ich strukturze krystalicznej. Nanokrystalicity pokryto nanopowłoką krzemionkową otrzymując nanodruły. W wyniku powierzchniowej modyfikacji grupami aminowymi otrzymano sfunkcjonalizowane nanodruły LaPO₄:Tb³⁺/SiO₂/NH₂. Analiza strukturalna, przeprowadzona na podstawie wykonanych dyfraktogramów proszkowych (XRD) dla otrzymanych nanomateriałów potwierdziła utworzenie się pożądanej struktury krystalicznej. Nanodruły wykazywały zieloną luminescencję, charakterystyczną dla materiałów aktywowanych trójwartościowymi jonami terbu, a wykonane badania cytotoksyczności wykonane *in vitro* na liniach komórkowych okazały się zachęcające. Pomysł modyfikacji powierzchni grupami aminowymi prowadzący do powstania sfunkcjonalizowanych nanomateriałów LaPO₄:Tb³⁺/SiO₂/NH₂ typu rdzeń/powłoka okazał się bardzo trafny. Prowadzi on do powstania nanocząstek nie wykazujących objawów cytotoksyczności.

Kolejny problem naukowy analizowany przez Doktoranta dotyczył otrzymania nowych nanomateriałów luminescencyjno-magnetycznych typu rdzeń/powłoka, wykazujących jednocześnie intensywną luminescencję pod wpływem promieniowania UV oraz reakcję na działanie pola magnetycznego (praca pt. „Synthesis, surface modification/decoration of luminescent-magnetic core/shell nanomaterials, based on the lanthanide doped fluorides (Fe₃O₄/SiO₂/NH₂/PAA/LnF₃)”). Prace eksperymentalne koncentrowały się na poszukiwaniu nanocząstek łączących pożądane właściwości spektroskopowe, strukturalne (nanokrystaliczność) oraz morfologiczne, z których otrzymano złożone nanomateriały luminescencyjno-magnetyczne. W tym celu zsyntetyzowano nanocząstki magnetytu Fe₃O₄ z zastosowaniem zmodyfikowanej metody Massart'a, które następnie pokryto krzemionką sfunkcjonalizowaną grupami aminowymi NH₂, przy użyciu zmodyfikowanej metody Stöber'a. Do dalszej modyfikacji powierzchni użyto kwasu poliakrylowego, którego molekuly zostały związane z powierzchniowymi grupami aminowymi, co pozwoliło na koordynację powierzchniową wprowadzonych do układu jonów lantanowców poprzez grupy karboksylowe PAA. W końcowym etapie syntezy wprowadzono do układu źródło fluoru jakim był roztwór NH₄F, co spowodowało utworzenie się odpowiednich nanostruktur typu Fe₃O₄/SiO₂/NH₂/PAA/CeF₃: 10% Gd³⁺, 10% Tb³⁺ oraz Fe₃O₄/SiO₂/NH₂/PAA/LaF₃: 10% Ce³⁺, 30% Gd³⁺, 1% Eu³⁺. Otrzymane nanomateriały wykazywały właściwości luminescencyjno-magnetyczne, czyli jednocześnie intensywną zieloną lub czerwoną emisję po naświetleniu światłem UV (254 nm) oraz reakcję na przyłożone pole magnetyczne. Właściwości te były obserwowane zarówno w ciele stałym jak i w roztworze. Otrzymane związki mogą znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach jak: medycyna, farmacja, kryminalistyka, optoelektronika oraz w zastosowaniach przemysłowych.

Analogiczne zagadnienie pojawiło się w publikacji pt. „Synthesis, photophysical analysis, and *in vitro* cytotoxicity assessment of the multifunctional (magnetic and luminescent) core@shell nanomaterial based on lanthanide-doped orthovanadates”. W tym przypadku do

otrzymania biokompatybilnych nanomateriałów luminescencyjno-magnetycznych typu rdzeń/powłoka wykorzystano nanocząstki oparte o domieszkowane jonami Eu^{3+} wanadany gadolinu wykazujące intensywną luminescencję w zakresie czerwonym. Zostały one z powodzeniem przyłączone do powierzchni magnetycznych nanostruktur typu rdzeń/powłoka. Syntezę prowadzono w odwróconej mikroemulsji. Otrzymane nanostruktury inkubowano *in vitro* z komórkami erytrocytów ludzkich, w celu zbadania ich właściwości biologicznych. Charakteryzują się one brakiem cytotoksyczności i biokompatybilnością, co jest kluczowym problemem w zastosowaniach biologicznych takich nanomateriałów.

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej zawarto wyniki badań dotyczących różnych metod otrzymywania, modyfikacji powierzchni i charakterystyki właściwości fizykochemicznych wielofunkcyjnych nanomateriałów luminescencyjnych i magnetycznych zawierających wybrane jony pierwiastków ziem rzadkich. Otrzymano nanoluminofory oparte o proste i złożone fluorki, fosforany oraz wanadany pierwiastków ziem rzadkich. Dzięki domieszkowaniu wybranymi jonami lantanowców wykazują one interesujące właściwości luminescencyjne. Obróbka hydrotermalna lub organiczna modyfikacja powierzchni, prowadziła do otrzymania zaawansowanych materiałów wykazujących przestrajalną luminescencję. Wybrane struktury odznaczające się znacznym stopniem jednorodności, stabilnością tworzonych koloidów wodnych oraz intensywną luminescencją poddano modyfikacji powierzchni poprzez pokrycie nanocząstek powłoką krzemionkową sfunkcjonalizowaną grupami aminowymi lub karboksylowymi. W efekcie otrzymano nanostruktury typu rdzeń/powłoka o zmienionych właściwościach fizykochemicznych i biologicznych, w porównaniu do cząstek rdzeni. Wybrane krystaliczne nanocząstki oparte na domieszkowanych fluorkach lub wanadanach lantanowców wykorzystano w syntezie nanomateriałów luminescencyjno-magnetycznych, które wykazywały jednocześnie intensywną luminescencję w zakresie zielonym lub czerwonym pod wpływem promieniowania UV oraz reakcję na działanie pola magnetycznego.

Co warto podkreślić, do przygotowania tak obszernego materiału analitycznego Doktorant wykorzystał bardzo wiele właściwie dobranych i różnorodnych metod badawczych. Właściwości otrzymywanych nanomateriałów badane były z zastosowaniem metod spektrofotometrii, rentgenowskiej analizy fazowej XRD, mikroskopii elektronowej (TEM, HR-TEM, SEM, STEM), spektroskopii FT-IR, analizy elementarnej, EDX, ICP-OES, DLS, ELS, TGA, analizy powierzchni właściwej i porowatości oraz testów SRB do oceny cytotoksyczności. Umiejętne wykorzystanie tak wielu metod i technik pomiarowych, a także krytyczna i rzeczowa analiza otrzymanych wyników świadczy o dużej dojrzałości naukowej Doktoranta. Pan mgr Marcin Runowski wykazał się także dużą wiedzą oraz sporymi umiejętnościami laboratoryjnymi, bez których otrzymanie nanomateriałów z wykorzystaniem różnych metod syntetycznych byłoby praktycznie niemożliwe. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w formie cyklu ośmiu artykułów naukowych, opublikowanych w międzynarodowych czasopismach, w których wkład Doktoranta obejmuje w większości z nich: koncepcję badań, wykonanie syntezy, zbadanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych produktów, analizę uzyskanych wyników, opracowanie danych i zredagowanie tekstu publikacji. Udział ten należy zatem ocenić jako znaczący.

W przedstawionej do oceny pracy doktorskiej Autor nie uniknął drobnych usterek o charakterze redakcyjnym, niepotrzebnych powtórzeń, co nie umniejsza w żadnym stopniu wartości naukowej pracy.

Uwagi wynikające z lektury pracy doktorskiej:

1. W badanych nanomateriałach zostały zaproponowane różne jony lantanowców jako domieszki optycznie aktywne. Czym kierował się Doktorant przy ich wyborze?
2. Krytycznym parametrem jest stężenie jonów lantanowców, które może prowadzić do wygaszania luminescencji. Czy obserwowano procesy stężeniowego wygaszania luminescencji jonów lantanowców w badanych układach?
3. Doktorant badał między innymi nanomateriały domieszkowane potrójnie jonami lantanowców, w których występują procesy transferu energii wzbudzenia. Prowadzi to do otrzymywania układów charakteryzujących się przestrajalną luminescencją, która zależy istotnie między innymi od wzajemnych relacji stężeń jonów lantanowców. W wielu przypadkach wykonuje się takie badania w celu uzyskania emisji światła białego. Czy były prowadzone badania tego typu?

Na podstawie dostarczonej dokumentacji stwierdzam, że przedstawiona praca doktorska spełnia ustawowe wymagania art. 31 ustawy z dnia 14 marca 2003r. O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i dlatego wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pana mgr Marcina Runowskiego do publicznej obrony. Jednocześnie uwzględniając poziom naukowy publikacji wchodzących w skład cyklu będącego podstawą pracy doktorskiej, biegłość Doktoranta w analizie i opracowaniu materiału badawczego oraz całkowity dorobek naukowy wnioskuję o wyróżnienie Jego pracy doktorskiej.

Wojciech Piszarski