

Wrocław 10 czerwca 2016

Prof. dr hab. inż. Przemysław Dereń

Instytut Niskich Temperatur
i Badań Strukturalnych, PAN
im. W. Trzebiatowskiego
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

**Recenzja rozprawy doktorskiej
Magistra Marcina Runowskiego**

pt. „Synteza, modyfikacja powierzchni i charakterystyka fizykochemiczna wielofunkcyjnych nanomateriałów luminescencyjnych zawierających jony pierwiastków ziem rzadkich”

Praca doktorska magistra Marcina Runowskiego została zredagowana w formie spójnego tematycznie cyklu ośmiu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych, wykonanej pod kierownictwem Prof. Dr hab. Stefana Lisa, który był jej promotorem a funkcje promotora pomocniczego pełnił dr Tomasz Grzyb.

Praca liczy 166 stron, i składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwsza, licząca 50 stron to wstęp teoretyczny poprzedzony przedstawieniem celu naukowego rozprawy doktorskiej oraz jej streszczeniem. Czytelnik znajdzie tam również życiorys naukowy Autora, pełną listę jego publikacji i jego udział w konferencjach naukowych. W części pierwszej Autor umieszcza również opis metod syntezy nanomateriałów badanych w pracy doktorskiej oraz metody badań użytych do określenia właściwości fizykochemicznych swoich próbek. Część tą zaopatrzone w spis literatury liczącej 83 pozycje, dobrze dobraną w którym czytelnik znajdzie pozycje do pogłębiania swojej wiedzy.

W drugiej części umieszczono kopie ośmiu artykułów, których pierwszym autorem jest aż w siedmiu pracach mgr Runowski. Są to publikacje w renomowanych czasopismach o tzw. współczynniku oddziaływania $IF \approx 4$ (2 prace) $IF \approx 3$ (trzy prace) $IF \approx 2$ (2 prace) oraz 1 praca

Recenzja

o IF = 1.3. Wszystkie prace znajdują się na liście ministerialnej MNiSW (większość ma 35 pkt.). Każda praca została poprzedzona krótkim streszczeniem po polsku, co ułatwić będzie przyszłemu czytelnikowi wybór prac do szczegółowych studiów i znalezienie potrzebnych mu informacji. Są to następujące prace:

1. M. Runowski, St. Lis,
"Synthesis of lanthanide doped $CeF_3:Gd^{3+}$, Sm^{3+} nanoparticles, exhibiting altered luminescence after hydrothermal post-treatment",
J. All. Comp., 661, 2016, 182-189 (IF = 2.999; pkt. MNiSW = 35)
2. M. Runowski, St. Lis,
"Preparation and photophysical properties of luminescent nanoparticles based on lanthanide doped fluorides ($LaF_3:Ce^{3+}$, Gd^{3+} , Eu^{3+}), obtained in the presence of different surfactants",
J. All. Comp., 597, 2014, 63-71 (IF = 2.999; pkt. MNiSW = 35)
3. M. Runowski, S. Balabhadra, St. Lis,
"Nanosized complex fluorides based on Eu^{3+} doped Sr_2LnF_7 ($Ln = La, Gd$)", **J. Rare Earths**, 32, 2014, 242-247 (IF = 1.261; pkt. MNiSW = 25)
4. M. Runowski, A. Ekner-Grzyb, L. Mrówczyńska, S. Balabhadra, T. Grzyb, J. Paczesny, A. Zep, St. Lis,
"Synthesis and Organic Surface Modification of Luminescent, Lanthanide-Doped Core/Shell Nanomaterials ($LnF_3@SiO_2@NH_2@Organic\ Acid$) for Potential Bioapplications: Spectroscopic, Structural, and in Vitro Cytotoxicity Evaluation",
Langmuir, 30, 2014, 9533-9543 (IF = 4.457; pkt. MNiSW = 35)
5. M. Runowski, T. Grzyb, A. Zep, P. Krzyczkowska, E. Gorecka, Michael Giersig, St. Lis,
" Eu^{3+} and Tb^{3+} doped $LaPO_4$ nanorods, modified with luminescent organic compound, exhibiting tunable multicolour emission", **RSC Advances**, 4, 2014, 46305-46312 (IF = 3.840; pkt. MNiSW = 35)
6. M. Runowski, Krystyna Dąbrowska, T. Grzyb, Paulina Miernikiewicz, St. Lis,
"Core/shell-type nanorods of Tb^{3+} -doped $LaPO_4$, modified with amine groups, revealing reduced cytotoxicity", **J. of Nanopart. Res.**, 15, 2013, 2068-2083 (IF = 2.184; pkt. MNiSW = 30)
7. M. Runowski, St. Lis,
"Synthesis, surface modification/decoration of luminescent-magnetic core/shell nanomaterials, based on the lanthanide doped fluorides ($Fe_3O_4/SiO_2/NH_2/PAA/LnF_3$)", **J. Lumin.**, 170, 2016, 484-490 (IF = 2.719; pkt. MNiSW = 35) 18
8. A. Szczeszak, A. Ekner-Grzyb, M. Runowski, L. Mrówczyńska, T. Grzyb, St. Lis,
"Synthesis, photophysical analysis, and in vitro cytotoxicity assessment of the multifunctional (magnetic and luminescent) core-shell nanomaterial based on lanthanide-doped orthovanadates," **J. Nanopart. Res.**, 17, 2015, 143-153 (IF = 2.184; pkt. MNiSW = 30)

Autor zakończył swoją dysertację krótkim „Podsumowaniem”, w którym przedstawił w skrócie najważniejsze osiągnięte cele.

Celem pracy doktorskiej mgr Runowskiego było otrzymanie wielofunkcyjnych nanomateriałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami pierwiastków ziem rzadkich, modyfikacja powierzchni otrzymanych próbek a następnie zbadanie ich właściwości fizykochemicznych. W szczególności Autor dokonał przede wszystkim syntezy (głównie metodą współstrącania) nanokrystalicznych fluorków ceru i lantanu oraz SrLaF_7 i SrGdF_7 , fosforanu LaPO_4 i wanadanu GdVO_4 domieszkowanych jonami lantanowców na trzecim stopniu utlenienia, tzn. głównie Eu^{3+} , Tb^{3+} . Dodatkowo w kilku pracach pojawiają się inne domieszki, są to: Sm^{3+} (pierwsza praca) a także Ce^{3+} i Gd^{3+} (praca druga i piąta).

Jednak najważniejszym osiągnięciem pracy mgra Rutowskiego jest modyfikowanie właściwości fizykochemicznych próbek poprzez albo to dodatkowe techniki hodowli np. formowanie hydrotermalne albo nakładanie dodatkowych powłok jak krzemionka, kontrolowanie porowatości materiałów i tworzenie nanostruktur typu rdzeń/powłoka (*core/shell*) lub wreszcie dodawanie grup organicznych w postaci anty-aglomeratów i surfaktantów zmniejszających napięcie powierzchniowe układu. Wreszcie mgr Rutowski tworzy próbki o kilku funkcjonalnych właściwościach, tj. magnetyczne i optyczne oraz wykazujące aktywność biologiczną.

Trudno przecenić pracę Autora dysertacji. Poprzez swoje badania uzyskuje on nowe materiały i wiedzę potrzebną do dalszego rozwoju nauki dotyczącej tworzenia materiałów wysokich technologii (high Tech). Uzyskane materiały nie tylko wykazują luminescencje, ale mogą, jak pokazuje autor, wykazywać właściwości magnetyczne. Takie właściwości są bardzo pożądane zwłaszcza w zastosowaniach biologicznych.

Należy tu dodać, że Autor we współpracy z naukowcami z Wydziału Biologii UAM w Poznaniu oraz z Instytutu Immunologii PAN we Wrocławiu badał aktywność biologiczną modyfikowanych przez siebie próbek i udowodnił, że jest w stanie modyfikować cytotoksyczność otrzymanych próbek poprzez odpowiednią modyfikację ich powierzchni. Wykazał, że poprzez modyfikacje powierzchni zmienia się właściwości spektroskopowe,

morfologiczne, wielkość powierzchni właściwej, ładunek powierzchniowy (zeta potencjał) oraz aktywność biologiczna (cytotoksyczność) zsyntetyzowanych nanomateriałów.

Praca, jak każda ludzka czynność, zawiera drobne niedociągnięcia, których nie będę tutaj wymieniał gdyż wg mnie nie obniżają jej wartości. Wskażę jednak tylko na to, że wstęp teoretyczny dotyczy bardzo podstawowych zagadnień a niestety nie zawiera informacji o bardziej wyrafinowanych narzędziach, które stosował Autor w swojej pracy. Jest to teoria Judda-Ofelta użyta do pogłębionej analizy otrzymanych danych eksperymentalnych próbek domieszkowanych jonami europu.

Postawione cele badawcze, ich realizacja oraz otrzymane wyniki są potwierdzeniem nabytej wiedzy przez mgra Runowskiego. Jest to praca doktorska niepowszednia i dlatego wnioskuję o jej wyróżnienie. Uważam, że praca zawiera szereg ciekawych i nowych wyników, które stanowią znaczący wkład wiedzy o nowych materiałach multifunkcyjnych. Autor opracował metody ich wytwarzania i potrafił stosując wiele technik eksperymentalnych określić ich nowe właściwości. Praca ta plasuje się w głównym nurcie badań z dziedziny nanotechnologii, syntezy i właściwości takich materiałów. Należy podkreślić, że mgr Runowski jest współautorem aż 18 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych, co potwierdza jego nabyte doświadczenie, pracowitość i efektywność.

Stwierdzam, zatem, że praca doktorska mgr Marcina Runowskiego spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 16 kwietnia 2003 r.), tekst jednolity ogłoszony w Dz.U. 2014 poz. 1852 przez Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 grudnia 2014 r. i wnioskuję o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego

Przemysław Kowalski