

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

Katowice, 22.10.2018r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej  
mgr Konrada Kubasiewicza**

**pt. „Otrzymywanie i charakterystyka luminescencyjno-elektrycznych kompozytów  
opartych o nanoluminofory domieszkowane jonami Ln(III) i nanostruktury węglowe”  
z Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu**

Rozprawa doktorska Pana Konrada Kubasiewicza zatytułowana „Otrzymywanie i charakterystyka luminescencyjno-elektrycznych kompozytów opartych o nanoluminofory domieszkowane jonami Ln(III) i nanostruktury węglowe” została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Zakładzie Ziem Rzadkich, pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Stefana Lisa. Rozprawa została zredagowana w języku angielskim. Obejmuje ona 104 strony zasadniczego tekstu, w tym trzystronicowe streszczenie w języku polskim i angielskim. W piątej, końcowej części rozprawy znajduje się wykaz najważniejszych osiągnięć Autora, wykaz zastosowanej aparatury, spis rysunków, tabel, stosowanych w pracy skrótów oraz 5 stron wykazu literaturowego. Praca została podzielona na pięć głównych rozdziałów, zawiera 70 rysunków obejmujących widma, schematy, diagramy i zdjęcia mikroskopowe oraz 4 tabele. Bibliografia zawiera 83 pozycje literaturowe, z których większość stanowią pozycje anglojęzyczne. Praca doktorska podzielona jest na krótkie wprowadzenie, cel pracy, część teoretyczną, eksperymentalną oraz trzystronicowe podsumowanie badań własnych Autora. Praca zredagowana jest w sposób logiczny, a kolejność rozdziałów jest dobrze przemyślana.

Dorobek naukowy Pana mgr Konrada Kubasiewicza to 6 publikacji naukowych o wysokim współczynniku wpływu (IF). Jest także współautorem 36 prezentacji obejmujących postery oraz kilka wystąpień ustnych na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych, co potwierdza dużą aktywność Doktoranta i Jego dojrzałość w podejmowaniu poważnych i ambitnych wyzwań naukowych.

Rozprawa doktorska wpisuje się w aktualny nurt poszukiwań nowych materiałów kompozytowych domieszkowanych trójwartościowymi jonami lantanowców. Badania obejmowały projektowanie, syntezę oraz charakterystykę materiałów kompozytowych opartych na nieorganicznych nanoluminoforach domieszkowanych jonami lantanowców oraz nanostrukturach węglowych, wykazujących bardzo interesujące połączenie właściwości elektrochemicznych i luminescencyjnych. Pan mgr Konrad Kubasiewicz precyzyjnie określił cel swoich badań oraz procedurę badawczą, prowadzącą konsekwentnie do jego realizacji poprzez dobór składu chemicznego, stosunków stężeń składników, dobór domieszek, metody otrzymywania oraz charakterystykę właściwości fizykochemicznych, przede wszystkim luminescencyjnych oraz elektrochemicznych. Cel rozprawy został nakreślony jasno i rzeczowo oraz w pełni zrealizowany.

We wprowadzeniu teoretycznym Pan mgr Kubasiewicz omówił właściwości chemiczne, fizyczne i zastosowania lantanowców oraz zastosowane metody syntezy nanoluminoforów. Przedstawił również szeroki wachlarz zastosowanych technik analitycznych jak między innymi dyfrakcja promieni rentgenowskich, spektroskopia w podczerwieni, mikroskopia elektronowa, spektroskopia luminescencyjna, cykliczna woltamperometria oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.

Kolejna część rozprawy doktorskiej dotyczy przeprowadzonych badań eksperymentalnych, które rozpoczęły się badaniem różnych nanostruktur węglowych i sprawdzeniem różnych metod przygotowania kompozytów. Na ich podstawie wybrano dwa najlepsze luminofory otrzymane metodą strąceniową oraz kombinowaną metodą strąceniowo-hydrotermalną. Podjęto także próby otrzymania materiałów z utlenionymi karbonizowanymi włókninami lub z warstwami czystego grafenu. Materiały te nie wykazały jednak dostatecznej odporności mechanicznej i wobec tego ten kierunek badań został zaniechany. Wykazano, że najlepszą nanostrukturą węglową były aktywowane węgle otrzymywane z kokosa. Autor otrzymał pierwsze materiały kompozytowe z nanostruktur węglowych i nieorganicznych luminoforów lantanowców, a uzyskanie intensywnej emisji czerwonego światła niewątpliwie można uznać za znaczący sukces projektu badawczego. Stosował także różne modyfikacje, zmierzające do wzmocnienia właściwości elektrycznych oraz luminescencyjnych.

Efektom tych systematycznych badań Doktoranta, przy współpracy z Politechniką Poznańską, było zaprojektowanie, skonstruowanie oraz zbadanie prototypowych modeli urządzeń LEC (*Light Emitting Capacitor*). Badania zostały również poszerzone o badania możliwości uzyskania różnych barw emisji w otrzymanych kompozytach. Autor zaproponował nowe materiały zapewniające wydajną zieloną, czerwoną oraz żółtą emisję światła z elektrod węglowych, co należy uznać za innowacyjne osiągnięcie Doktoranta, a badania podjęte w rozprawie doktorskiej mają charakter nowatorski.

W trakcie lektury rozprawy pojawiły się uwagi, komentarze i pytania, które korzystając z przywilejów recenzenta wymieniam poniżej. Nie umniejszają one wysokiego poziomu merytorycznego rozprawy.

1. Autor otrzymał materiały kompozytowe złożone z nanostruktur węglowych i luminoforów lantanowców. Testował różne nanostruktury węglowe: aktywowane włókniiny węglowe oraz aktywowane węgle opisane w rozdziałach 12 i 13. Znaczną uwagę poświęcił wyborowi luminoforów pod kątem zastosowania w kondensatorze emitującym światło. Spośród szeregu testowanych luminoforów wybrał trzy nanoproszki aktywowane trójwartościowymi jonami europu: itrowo-boranowe ( $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ ), tlenkowo-fluorkowe ( $\text{GdOF}:\text{Eu}$ ) i ortowanadanu gadolinu ( $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ ). W dalszej kolejności przedstawił wpływ anionów na właściwości emisyjne kompozytów złożonych z luminoforów i aktywowanych włókniin węglowych (rozdział 12.2). Autor zrecenzje przedstawił różnice widoczne w widmach wzbudzenia tych układów w przeciwieństwie do widm emisji (strona 46, rys. 20). Brakuje mi w tym miejscu dyskusji na temat zachodzących przejść i różnic wynikających z zastosowanych luminoforów. Podobną sytuację obserwuje się przy omawianiu widm emisyjnych kompozytów opartych na nanoluminoforach i aktywowanym węglu (rozdział 13.8). W tym przypadku Doktorant wyselekcjonował dwa luminofory z jonami europu: fluorek lantanu i ortowanadan gadolinu. Na rysunku 44 (strona 69) przedstawił wpływ dodatków polimerowych lepiszczy na intensywność przejść jonów europu porównując widma emisyjne w kompozytach zawierających nanoluminofory fluorkowe i  $\text{GdVO}_4$ . Bardzo interesujące byłoby wyjaśnienie znaczących różnic obserwowanych w widmach emisyjnych obydwu badanych układów. Różnice spektroskopowe widoczne szczególnie w przejściach emisyjnych  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  i  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$  wynikają z całkowicie odmiennego bezpośredniego otoczenia trójwartościowych jonów europu. Znaczące walory poznawcze miałyby również dyskusja i porównanie właściwości emisyjnych przy przedstawieniu wyników dla prototypów kondensatora emitującego światło opartych na luminoforach fluorkowych i ortowanadanu gadolinu (strona 85, rys. 56).

2. Czy próbowano wyznaczyć wydajność kwantową poziomów wzbudzonych jonów lantanowców omawianych w rozdziale 15?

3. W rozdziałach 15.2 i 15.4 Autor przedstawił właściwości spektroskopowe jonów  $Tb^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  i  $Dy^{3+}$ . Zaproponował nowe materiały domieszkowane lantanowcami, które zapewniają wydajną emisję światła widzialnego z elektrod węglowych. Autor poprawnie uzasadnił wybór jonów lantanowców. Stwierdził między innymi, że zastosowanie jonów  $Sm^{3+}$  jest bardzo atrakcyjne i ekonomiczne w porównaniu do drogiego jonu  $Eu^{3+}$ . Z drugiej strony, trójwartościowe jony samaru wykazują silne stężeniowe wygaszanie luminescencji na drodze relaksacji krzyżowej. Czy takie zjawisko było obserwowane w badanych układach?

Uważam, że tematyka badawcza zaproponowana przez Doktoranta jest bardzo ciekawa i niezwykle aktualna. Poziom zaprezentowanych wyników badań jest bardzo wysoki. Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczam opracowanie materiałów kompozytowych (złożonych z nanostruktur węglowych i nieorganicznych luminoforów lantanowców) emitujących światło widzialne. Dało to możliwość zaprojektowania, skonstruowania oraz zbadania prototypowych modeli urządzeń LEC.

Pracę doktorską Pana mgr Konrada Kubasiewicza oceniam bardzo pozytywnie. Stwierdzam, że recenzowana przeze mnie praca spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim (określone w art. 13 ust. 1 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z późniejszymi zmianami) oraz wnoszę o dopuszczenie mgr Konrada Kubasiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Bożena Piorko*