

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

Katowice, 19.12.2022r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej
pt. „Modification of regenerated cellulose microfibers
with selected inorganic, optically active nanostructures, and their applications”
z Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej zatytułowana „Modification of regenerated cellulose microfibers with selected inorganic, optically active nanostructures, and their applications” została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem Pana dr hab. Marcina Runowskiego, prof. UAM.

Z formalnego punktu widzenia rozprawa opiera się na czterech publikacjach naukowych o spójnej tematyce, opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, o wysokim współczynniku wpływu, takich jak: *ACS Omega* (IF = 3,512), *Journal of Alloys and Compounds* (IF = 5,316), *Carbohydrate Polymers* (IF = 9,381) oraz *Nanomaterials* (IF = 5,719). Praca obejmuje łącznie 135 stron, w tym 114 stron zasadniczego tekstu, 3 stronicowe streszczenie w języku angielskim i polskim, główne cele rozprawy, wprowadzenie teoretyczne, przedstawienie metodyki badawczej, wykaz cytowanej literatury, wyniki eksperymentalne i ich dyskusję, podsumowanie, wykaz dorobku naukowego Doktorantki oraz oświadczenia współautorów dokumentujące rzeczywisty wkład w powstanie publikacji. Praca została podzielona na 6 głównych rozdziałów i kilkanaście podrozdziałów. Bibliografia obejmuje 122 pozycje literaturowe. W pierwszym rozdziale zostały sformułowane podstawowe cele naukowe i zakres rozprawy doktorskiej.

Celem naukowym pracy była modyfikacja regenerowanych mikrowłókien celulozowych z zastosowaniem wybranych nieorganicznych nanostruktur wykazujących aktywność optyczną oraz ich szczegółowa charakterystyka fizykochemiczna. Proponowana w rozprawie modyfikacja miała na celu nadanie mikrowłóknom dodatkowych właściwości (przede wszystkim aktywność optyczną) luminescencyjno-magnetycznych, termometrycznych lub plazmonicznych, co pozwoliłoby na ich wykorzystanie w produkcji inteligentnych tekstyliów. Ze względu na szereg interesujących właściwości jak biodegradowalność, powszechna dostępność oraz niska cena celuloza stanowi bardzo atrakcyjny surowiec w produkcji materiałów wielofunkcyjnych. Jej naturalna porowatość oraz obecność grup hydroksykowych w strukturze, pozwalająca na modyfikację zarówno chemiczną jak i fizyczną, daje szerokie możliwości dopasowania właściwości do wybranych zastosowań. Pochodne celulozy są z tego względu wykorzystywane do otrzymywania tak zwanych inteligentnych materiałów, między innymi tekstyliów. Doskonałym przykładem dostępnych komercyjnie pochodnych celulozy mogą być regenerowane włókna typu Lyocell, wykorzystywane powszechnie w przemyśle papierniczym i tekstylnym. Otrzymywane są poprzez rozpuszczenie celulozy w wodnym roztworze N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO), a następnie formowane metodą sucho-mokłą, która pozwala na ich fizyczną modyfikację przez wprowadzenie cząstek modyfikatora o odpowiednim rozmiarze i poziomie zdyspergowania w całej objętości. Dzięki takiej modyfikacji są znacznie trwalsze niż włókna modyfikowane powierzchniowo. Zaproponowana przez Doktorantkę tematyka rozprawy oraz jej główne założenia wpisują się w ten ciekawy obszar badawczy.

W początkowym etapie badań w ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzona została modyfikacja włókien z zastosowaniem modyfikatorów wykazujących równocześnie właściwości magnetyczne i luminescencyjne lub up-konwersyjne. Zsyntezowane zostały nanostruktury typu rdzeń/powłoka, które złożone są z magnetycznego rdzenia Fe_3O_4 oraz krzemionkowej powłoki, sfunkcjonalizowanej powierzchniowo za pomocą grup aminowych, z dodatkową zewnętrzną powłoką emisyjną wzbudzaną w zakresie UV lub up-konwersyjną wzbudzaną w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR). Fluorkowa powłoka luminescencyjna domieszkowana była jonami lantanowców: CeF_3 : 5% Tb^{3+} i LaF_3 : 10% Ce^{3+} , 30% Gd^{3+} , 1% Eu^{3+} . Powłokę up-konwersyjną stanowił tlenofluorek itru domieszkowany iterbem i erbem, YOF: 20% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} . Nanostruktury w ramach pracy doktorskiej otrzymano wykorzystując mokre metody chemiczne, tj. metodę współstrącania, metodę Stöbera i metodę hydrotermalną. Następnie nanostruktury w formie wodnych koloidów zostały wprowadzone do roztworu celulozy w NMMO, z którego wyprzędzono techniką sucho-mokłą modyfikowane włókna

celulozowe typu Lyocell. Włókna wykazywały emisję w różnym zakresie spektralnym (wielobarwną emisję). Pomiary magnetyczne wykazały natomiast, że włókna luminescencyjno-magnetyczne charakteryzowały się właściwościami superparamagnetycznymi, a włókna magnetyczno-upkonwersyjne właściwościami ferromagnetycznymi, częściowo maskowanymi przez właściwości paramagnetyczne pochodzące od erbu. Włókna wykorzystano do wytworzenia wielofunkcyjnych materiałów w postaci nici i dzianin, które można wykorzystać w praktyce na przykład do zabezpieczenia tekstyliów przed podrabianiem.

W kolejnej części pracy otrzymane zostały włókna celulozowe modyfikowane nanodrutami złota. Podobnie jak w pierwszym etapie, nanodrutę złota wprowadzono do roztworu celulozy w NMMO postaci wodnego koloidu, z którego wyprzędzono modyfikowane włókna celulozowe typu Lyocell z wykorzystaniem analogicznej techniki sucho-mokrej. Pomiary absorbancji potwierdziły plazmoniczny charakter otrzymanych włókien. Zostały one następnie zbadane pod kątem ich zastosowania jako podłoża w powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana (SERS). Wyniki eksperymentalne wskazują, że włókna rzeczywiście wzmacniają sygnał Ramanowski pochodzący zarówno od prostych związków, jak i złożonych molekuł. Włókna gwarantują ponadto nie tylko dobrą odtwarzalność sygnału Ramanowskiego, ale również zadowalającą granicę wykrywalności związków (granicę detekcji wykrywanych związków), co potwierdza ich przydatność jako podłoża do powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana.

Kolejna część pracy dotyczy modyfikacji włókien celulozowych otrzymanych przy użyciu nanocząstek wykazujących temperaturowo zależną emisję upkonwersyjną. Nanocząstki fluorku itru domieszkowanego iterbem i erbem otrzymano metodą współstrącenia, a następnie poddano działaniu warunków hydrotermalnych oraz wypalaniu w piecu. Otrzymane nanocząstki, zgodnie ze strategią przyjętą również we wcześniejszych przypadkach, w postaci wodnego koloidu wprowadzono do roztworu celulozy w NMMO, z którego następnie wyprzędzono włókna typu Lyocell. Pomiary spektroskopowe w funkcji temperatury, potwierdziły temperaturowo zależną emisję pochodzącą od termicznie sprzężonych poziomów (TCLs) jonów Er^{3+} . Wyniki otrzymane techniką LIR pokazały, że stosunek intensywności luminescencji pasm przy 525 i 550 nm rośnie liniowo ze wzrostem temperatury. Obliczone wartości względnej czułości i rozdzielczości temperaturowej dla włókien potwierdziły, że mogą one być wykorzystane jako bezprzewodowy czujnik temperatury.

Włókna przetworzone w dzianinę, wykorzystano z powodzeniem do określenia temperatury ludzkiej skóry. Łącząc włókna celulozowe, zapewniające elastyczność, przepuszczalność powietrza i odprowadzanie wilgoci, z nanocząstkami upkonwersyjnymi, zapewniającymi z kolei bezkontaktowy, ratiometryczny odczyt temperatury, można otrzymać elastyczny czujnik temperatury.

Bardzo interesujące wyniki uzyskane dla zsyntezowanych w ramach rozprawy doktorskiej, modyfikowanych włókien celulozowych, niosą z pewnością duży potencjał aplikacyjny w dziedzinie tak zwanych inteligentnych tekstyliów, zarówno w postaci znaczników zabezpieczających przed fałszerstwem, w postaci podłoży do SERS oraz czujników temperaturowych. Autorka zrealizowała postawione cele naukowe oraz sformułowała poprawne wnioski. Wykazała się także dojrzałością naukową sprawnie realizując zarówno zadania związane z syntezą chemiczną, jak również wykorzystując szereg metod instrumentalnych do charakterystyki właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów. Rozprawa jest zredagowana w sposób czytelny i logiczny. Autorka nie ustrzegła się co prawda drobnych błędów o charakterze edycyjnym, ale nie zmienia to mojej pozytywnej opinii dotyczącej rozprawy.

Poniżej zamieszczam niektóre pytania/uwagi wynikające z lektury rozprawy.

1. Czy nanocząstki lantanowców wykazywały tendencję do aglomeracji, która wpływa niekorzystnie na właściwości luminescencyjne?
2. Z danych literaturowych powszechnie znany jest fakt, że obecność grup hydroksylowych wpływa znacząco na zjawisko wygaszania luminescencji. Taką sytuację obserwuje się między innymi w celulozie która, jak pisze Autorka w swoim streszczeniu, dzięki właściwościom fizykochemicznym, takim jak porowatość, czy obecność licznych grup OH⁻ w strukturze, może być modyfikowana zarówno chemicznie jak i fizycznie, w celu dostosowania jej właściwości do konkretnych zastosowań. Z drugiej strony może jednak skutecznie wygaszać luminescencję. Czy była kontrolowana zawartość grup OH⁻? Czy grupy OH⁻ były skutecznie usuwane podczas procesu wygrzewania tych układów w celu otrzymania nanocząstek lantanowców?
3. Co było powodem zastosowania do badań procesów konwersji energii w górę nanocząstek tlenofluorku itru YOF w drugiej pracy wchodzącej do cyklu rozprawy (opublikowanej w Journal of Alloys and Compounds), natomiast w ostatniej pracy opublikowanej w Nanomaterials - nanocząstek fluorku itru YF₃? Ze względu na energię fononową, udział przejść promienistych, czy wydajność kwantową nanocząstki fluorkowe YF₃ wydają się być lepszym rozwiązaniem niż mieszane tlenofluorki itru.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Skwierczyńskiej spełnia w mojej ocenie wymagania i warunki art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017r. poz. 1789 z późn. zm.). Wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Wojciech Piśmiński', is written over the text.