

Prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak  
Instytut Chemii  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Katowice, 24 maja 2022 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr. inż. Magdy Antoniak, zatytułowanej:

„*Synthesis and optical properties of luminescent nanomaterials with extended functionalities*”  
ubiegającej się o nadanie stopnia doktora nauk chemicznych

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych, na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Marcina Nyka, prof. PWr. Rolę promotora pomocniczego pełniła Pani dr hab. inż. Dominika Wawrzyńczyk prof. PWr.

Zagadnienia podjęte w rozprawie doktorskiej przez mgr inż. Magdę Antoniak wpisują się w aktualny w skali światowej nurt badań z zakresu nanotechnologii, która jest intensywnie rozwijającą się dziedziną umożliwiającą otrzymywanie materiałów o unikatowych właściwościach spektroskopowych, magnetycznych, czy też biologicznych, co predysponuje je do różnorodnych zastosowań np. w szeroko pojętej optoelektronice, czy też medycynie. Bardzo dużym zainteresowaniem cieszą się nanomateriały o właściwościach luminescencyjnych, takie jak związki nieorganiczne np. tlenki, fluorki aktywowane jonami pierwiastków ziem rzadkich oraz nanostruktury o charakterze kropek kwantowych (QDs). Tego typu nanomateriały zapewniają luminescencję o szczególnych właściwościach i intensywności. Istotnym i stosunkowo nowatorskim kierunkiem badań jest otrzymanie wielofunkcyjnych nanomateriałów, które mogą wykazywać np. naraz kilka oczekiwanych właściwości (obniżoną cytotoksyczność, magnetyzm i luminescencję), synergii właściwości, czy też całkowicie nową właściwość, która nie była obserwowana dla poszczególnych elementów tworzących nowy układ. Zagadnieniu opracowania i badania nanomateriałów luminescencyjnych o rozszerzonej funkcjonalności podjęła się w swojej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Magda Antoniak. Przedmiotem badań były materiały nieorganiczne oparte na nanomatriach fluorkowych (fluorek itrowo-sodowy  $\text{NaYF}_4$  i fluorek niobowo-

bizmutowy NbBiF<sub>4</sub>) domieszkowanych jonami lantanowców (Er<sup>3+</sup> i Yb<sup>3+</sup>) oraz na kropkach kwantowych selenku kadmu, które należą do materiałów od wielu lat szeroko badanych. Posłużyły one Doktorantce do otrzymania nanomateriałów o nowych właściwościach. Domieszkowany fluorek itrowo-sodowy modyfikowano kropkami kwantowymi CdSe, co doprowadziło do otrzymania koloidalnych nanostruktur hybrydowych oraz poprzez enkapsulację do utworzenia nanokapsuł polimerowych. Z kolei z kropek kwantowych CdSe z dodatkiem magnetycznych nanocząstek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> utworzono nanokapsuły lub koniugaty z polipeptydami.

Rozprawa obejmuje 135 stron i podzielona jest na 5 rozdziałów oraz zawiera streszczenie w j. polskim i angielskim, zestawienie oznaczeń i skrótów, wykaz literatury a także dorobek naukowy Doktorantki umieszczony w załączniku. Wykaz skrótów nie jest kompletny i nie uwzględnia takich oznaczeń jak np.  $\delta_2$ ,  $\sigma_2/M$ ,  $\sigma_2^*QY$ ,  $\eta$ ,  $\tau$ ,  $S_R$ . Praca napisana jest w języku angielskim, jednak nie znajduję uzasadnienia, dlaczego nie jest przygotowana w języku polskim. Doktorantka nieprawidłowo przetłumaczyła stopnie naukowe promotora i promotora pomocniczego na j. angielski. Zarówno promotor jak promotor pomocniczy posiadają stopień naukowy doktora habilitowanego, którego tłumaczenie na j. ang., jako Doctor of Science (DSc) już dosyć dawno przyjęło się w Polsce (polecam artykuły z Forum Akademickiego FA 05/2014 i 06/2014). Prawidłowe byłoby zastosowanie następującego zapisu: BEng, PhD, DSc, Assoc. Prof w miejsce Dr. Eng.

W pierwszym rozdziale pracy określono problem badawczy i jej cel. Kolejny rozdział liczący 17 stron to *Część literaturowa*. Rozdział trzeci (6 stron) to bardzo ogólna *Część eksperymentalna*. Istotę pracy stanowi rozdział czwarty liczący 67 stron, w którym znajdujemy omówienie wyników uzyskanych z przeprowadzonych badań oraz dane eksperymentalne dotyczące syntezy i zastosowanych metod pomiarowych. Rozdział ten podzielony jest na 5 podrozdziałów dotyczących poszczególnych syntezowanych i badanych rodzajów nanomateriałów. Każdy podrozdział oprócz omówienia wyników zawiera wprowadzenie, szczegółowy opis syntezy i wykorzystanej aparatury badawczej. Jest to nietypowy układ pracy, nie do końca zgodny z ogólnie przyjętą budową pracy doktorskiej. Zastosowanie tradycyjnego układu pracy doktorskiej, czyli umieszczenie szczegółowych przepisów preparatywnych z wykazem stosowanych odczynników, a przede wszystkim opisu aparatury w *Części eksperymentalnej* pozwoliłoby na uniknięcie wielokrotnych powtórzeń. Np. w każdym podrozdziale znajdujemy opis zastosowanej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego

(EDX), czy też metody dwufotonowo wzbudzonej emisji (TPEE). A z kolei brak np. opisu metody dynamicznego rozpraszania światła (DLS), której wyniki średnicy hydrodynamicznej nanocząstek podano w rozdziale 4.3.4, a także opisu preparatywnego przygotowania foli polimerowej z nanocząstkami  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{CdSe}$ . Pracę kończy podsumowanie, do którego dodano dalsze możliwości kontynuacji badań przedstawionych w niniejszej pracy doktorskiej. Dysertacja zawiera 258 pozycji literatury cytowanej, przy czym niektóre pozycje się powtarzają np. 101 z 160, 187 z 197.

W *Części Literaturowej* Doktorantka wprowadza czytelnika w zagadnienia dotyczące zjawisk występujących w badanych materiałach związanych z zakresem pracy. Opisuje proces optyczny polegający na absorpcji promieniowania z zakresu podczerwieni lub bliskiej podczerwieni i następującej po niej konwersji na promieniowanie wyżej energetyczne (tzw. zjawisko konwersji energii promieniowania w górę), absorpcji dwufotonowej oraz możliwości rozszerzania właściwości nanomateriałów poprzez odpowiednie modyfikacje, które wykorzystwała Doktorantka w swojej pracy, np. łączenie domieszkowanych jonami lantanowców nanokryształów fluorkowych z kropkami kwantowymi, enkapsulacja różnych nanomateriałów, czy też pokrywanie nanostruktur materiałami biozgodnymi. *Część eksperymentalna* (rozdział 3) jest zbyt ogólna. Doktorantka krótko w niej przedstawia sposób otrzymywania nanocząstek z uwzględnieniem stosowanej linii Schlenka oraz opisuje wykorzystanie metody spektroskopowej - dwufotonowo wzbudzonej emisji do pomiarów nieliniowych właściwości optycznych. Jak już wspominałam wyżej, w tej części właśnie powinny znaleźć się szczegółowe opisy syntez i metody badawcze zastosowane w pracy. Opis dokonań własnych Doktorantki znajdziemy w rozdziale 4.

Doktorantka z sukcesem podjęła się syntezy pięciu rodzajów nanomateriałów, a mianowicie:

- nanomateriałów hybrydowych otrzymanych z nanokryształów  $\text{NaYF}_4$  współdomieszkowanych jonami  $\text{Er}^{3+}$  oraz  $\text{Yb}^{3+}$  otoczonych kropkami kwantowymi  $\text{CdSe}$  o różnych rozmiarach (6,6-7,0 nm),
- nanokapsuł zawierających  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{CdSe}$  do otrzymania których zastosowano kwas oleinowy oraz amfifilowy kopolimer poli(tlenek etylenu)-*blok*-poli(tlenek propylenu)-*blok*-poli(tlenek etylenu) (PEG-PAG-PEG),
- nanokapsuł utworzonych z kropek kwantowych  $\text{CdSe}$  i nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oraz kwasu oleinowego i kopolimeru PEG-PAG-PEG,
- koniugatów kropek kwantowych  $\text{CdSe}$  z białkiem rodziny pumilio ( $\text{CdSe}:\text{PUF}$ ),

- nanokryształów  $\text{NbBiF}_4$  współdomieszkowanych jonami  $\text{Er}^{3+}$  oraz  $\text{Yb}^{3+}$

Otrzymane nanomateriały Doktorantka poddała badaniom mającym na celu obrazowanie struktury wewnętrznej i określenie wielkości poszczególnych nanokryształów przy wykorzystaniu TEM, składu chemicznego metodą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, struktury krystalicznej przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) i dodatkowo dla nanomateriałów hybrydowych  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{CdSe}$  wykorzystano spektroskopię w podczerwieni w celu identyfikacji ligandów na powierzchni nanomateriałów. Następnie Doktorantka przeprowadziła badania właściwości optycznych, także nieliniowych syntezowanych układów, w celu określenia wpływu przeprowadzonych modyfikacji na właściwości absorpcyjne i emisyjne. Analizując właściwości optyczne brała pod uwagę czas życia luminescencji ( $\tau$ ) i wydajności kwantowe (QY) luminescencji, wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową ( $\sigma_2$ ), z uwzględnieniem także masy cząsteczkowej nanocząstki ( $\sigma_2/M$ ) oraz tzw. dwufotonowy parametr dobroci ( $\sigma_2 \cdot \text{QY}$ ). Dodatkowo do badań wybranych nanomateriałów zastosowano luminescencyjny skaningowy mikroskop konfokalny. Ponadto przeprowadzono badania mające na celu wykazanie potencjału aplikacyjnego otrzymanych nanomateriałów np., jako atramentu do zabezpieczeń optycznych, znaczników luminescencyjnych do nieliniowego bioobrazowania, czy też, jako czujnika do jednoczesnego pomiaru temperatury i ciśnienia.

Należy podkreślić, że wyniki uzyskane z realizacji badań opisano w 5 publikacjach, w których Doktorantka jest pierwszym autorem, co świadczy o jej istotnej roli w wykonaniu badań i przygotowaniu manuskryptów. Wyniki z przeprowadzonych badań dotyczących wymienionych wyżej 5 rodzajów syntezowanych nanomateriałów przedstawiono w artykułach opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych z listy Journal Citation Reports o wysokiej liczbie wpływu, a mianowicie w: Journal of Materials Chemistry (2 artykuły), Materials Science & Engineering C, Journal of Luminescence i ACS Applied Nano Materials. Każdy podrozdział doktoratu (4.1. – 4.5.), w którym przedstawiono wyniki dotyczące poszczególnych grup nanomateriałów odpowiada poszczególnym publikacjom, co więcej zdecydowana większość rysunków prezentowanych w dysertacji pochodzi z wymienionych publikacji Autorki, przy czym podane jest źródło. Dlatego można się zastawiać, dlaczego Autorka nie przygotowała rozprawy doktorskiej w postaci spójnego tematycznie cyklu publikacji, a wybrała formę nie do końca poprawnej pracy doktorskiej. Należy zwrócić uwagę na fakt, że badania w wykonane w ramach

pracy doktorskiej są kompleksowe - od syntezy nanomateriałów poprzez charakterystykę strukturalną, morfologiczną i optyczną do badań mających na celu wskazanie możliwych zastosowań.

Doktorantka na pierwszym etapie przeprowadziła badania strukturalne, morfologiczne oraz optyczne poszczególnych nanoskładników tworzących układy o poszerzonej funkcjonalności a następnie finalnych nanostruktur. W przypadku nanomateriałów hybrydowych NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>/CdSe w wyniku częściowego pokrywania się pasm absorpcji układów hybrydowych i emisji jonów Er<sup>3+</sup> stwierdzono transfer energii wg mechanizmu Förster'a o niewysokiej wydajności (2,5-6%) zachodzący pomiędzy poszczególnymi komponentami układu. Materiały hybrydowe wykazywały zakresy luminescencji typowe dla samych kropek kwantowych oraz dla nanokryształów NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>, szerokie przekroje czynne na absorpcję dwufotonową, szczególnie w przypadku zastosowania QDs o wymiarach 6,8 i 7 nm i możliwa była obserwacja ich charakterystycznej emisji na skutek jednoczesnej absorpcji dwóch fotonów. Doktorantka wykazała możliwość jednoczesnego fotoindukowania zarówno emisji związanej z konwersją energii promieniowania w górę w jak i dwufotonowo wzbudzonej emisji QDs oraz emisję w zakresie bliskiej podczerwieni, czyli uzyskała nanomateriał o właściwościach optycznych charakterystycznych dla obu rodzajów komponentów tworzących układ hybrydowy. Doktorantka, wykorzystując synergii właściwości fotoluminescencyjnych przeprowadziła eksperyment, którym wykazała możliwość zastosowania syntezowanych nanomateriałów do przygotowania optycznie aktywowanych tuszy zabezpieczających. Eksperyment polegał na przygotowaniu napisu WUST (akronimu w j. ang. Politechniki Wrocławskiej) z NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>/CdSe na foli z poli(chlorku) winylu i jego odczycie w wyniku wzbudzenia optycznego przy użyciu trzech wiązek laserowych, powodujących jednofotonowe wzbudzenie QDs, konwersję energii promieniowania w górę oraz dwufotonowe wzbudzenie QDs, co pozwoliło na skomplikowanie zabezpieczenia w celu podniesienia jego skuteczności.

Badania kolejnego rodzaju nanomateriału, syntezowanego w celu otrzymania nanocząstek, które mogą być stosowane w roztworach wodnych, czyli nanokapsuł polimerowych zawierających NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>/CdSe Doktorantka rozpoczęła, jak wynika z opisu na str. 54, od ustalenia odpowiedniej zawartości obu komponentów zapewniającej najbardziej wydajną luminescencję, lecz szkoda, że tych wyników nie przedstawiono w pracy doktorskiej. Dodatkowo przygotowała też nanokapsuły zawierające tylko NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>. Nanokapsuły z NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>/CdSe

zachowały wysoką wydajność konwersji energii promieniowania w górę, emisję QDs indukowaną jednym fotonem i długie czasy życia luminescencji. Z badań TPEE prowadzonych w szerokim zakresie spektralnym 725-925 nm uzyskano najintensywniejszą dwufotonową emisję przy wzbudzeniu laserem o długości fali 850 nm, czyli w zakresie odpowiadającemu tzw. pierwszemu „oknu biologicznemu” (650-950 nm). Wyniki z przeprowadzonych badań uzupełnionych o badania biologiczne potwierdzające niską cytotoksyczność wykazały, że otrzymane rozpraszalne w roztworach wodnych nanokapsuły mogą być stosowane jako aktywne optycznie markery w mikroskopowych technikach obrazowania, wykorzystujących zjawiska optyki nieliniowej.

Następne zagadnienie badawcze podjęte przez Doktorantkę dotyczyło przygotowania nanomateriałów wykazujących jednocześnie właściwości luminescencyjne i magnetyczne. W tym celu Doktorantka otrzymała nanokapsuły zawierające kropki kwantowe CdSe i nanocząstki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Na stronie 70 znajdujemy informację, że optymalną zawartość obu składników dobrano eksperymentalnie, warto byłoby przedstawić te badania. Doktorantka wykazała, że przygotowane nanokapsuły charakteryzowały się intensywną jedno- i dwufotonową emisją z maksimum w 535 nm. Wydajną dwufotonowo indukowaną emisję, podobnie jak w przypadku nanokapsuł z NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>/CdSe uzyskano przy zastosowaniu wzbudzenia 850 nm. Natomiast zastosowanie pola magnetycznego i wzbudzenia 808 nm powodowało generowanie ciepła. Przeprowadzone badania biologiczne wykazały możliwości wykorzystania otrzymanych nanomateriałów w hipertermicznej terapii antynowotworowej oraz do bioobrazowania.

Czwartym rodzajem syntezowanych i badanych nanomateriałów były koniugaty kropek kwantowych CdSe z białkiem rodziny pumilio (CdSe:PUF), stanowiącym otoczkę hydrofilową umożliwiającą uzyskanie stabilnych roztworów wodnych. Celem było określenie wpływu takiej modyfikacji kropek kwantowych na ich właściwości optyczne, także nieliniowe w zakresie spektralnym od 700 to 1000 nm w buforze wodnym w odniesieniu do wyjściowych QDs w chloroformie. Przeprowadzona funkcjonalizacja spowodowała obniżenie intensywności emisji i parametrów nieliniowych ( $\sigma_2$ ,  $\sigma_2/M$  i  $\sigma_2*QY$ ) wyznaczonych w H<sub>2</sub>O w stosunku do niemodyfikowanych QDs w chloroformie. Jednakże otrzymane nanostruktury mogą stanowić potencjalny materiał do bioobrazowania wykorzystującego zjawiska optyki nieliniowej, ponieważ, jak podaje Doktorantka, uzyskane parametry są porównywalne z parametrami organicznych luminoforów charakteryzujących się wydajną dwufotonowo wzbudzoną emisją.

Ostatnim rodzajem badanych nanomateriałów to nanokryształy fluorku niobowo-bizmutowego domieszkowanego jonami erbu i terbu dla potencjalnych zastosowań w bezkontaktowych czujnikach temperatury i ciśnienia. Przeprowadzone badania luminescencji przy wzbudzeniu 980 nm wykazały intensywną konwersję energii promieniowania w górę i obserwowano emisję światła zielonego i czerwonego oraz emisję Stokesowską przy 1550 nm. Doktorantka mając na celu wykorzystanie  $\text{NbBiF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  jako czujnika temperatury analizowała wpływ temperatury (303-523 K) na intensywność pasma emisji jonów erbu w zakresie światła zielonego 520 i 540 nm. Wraz ze wzrostem temperatury malała i rosła intensywność pasm emisji odpowiednio przy 520 i 540 nm. Stosunek intensywności tych pasm zmieniał się liniowo w zakresie badanych temperatur, co jest oczekiwaną zależnością dla czujników temperatury. Wyznaczona względna czułość  $\text{NbBiF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  wahała się w zakresie od 1,07%/K w 303 K do 0,27%/K w 523 K, co jak wynika z porównania z innymi czujnikami opartymi także na jonach terbu i erbu zamieszczonego w tabeli 4.5.1 jest bardzo dobrym wynikiem, którym wykazała Doktorantka, że nanokryształy nie zawierające pierwiastków ziem rzadkich domieszkowane  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  mogą pełnić funkcję czujników temperatury. Doktorantka badała także wpływ temperatury na emisję z maksimum przy ok. 1500 nm i obserwowała wzrost intensywności luminescencji do temperatury 373 K, powyżej której następował spadek oraz zwiększenie szerokości połówkowej pasma emisji. Następnie Doktorantka skupiła się na określeniu wpływu ciśnienia (0,3 – 13,2 GPa) na właściwości luminescencyjne  $\text{NbBiF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$  w zakresie widzialnym jak i w bliskiej podczerwieni. Wykazała, możliwość wykorzystania emisji w zakresie 540-560 nm dla czujników ciśnienia pomimo znacznego obniżenia intensywności luminescencji oraz emisji w bliskiej podczerwieni. Badania wpływu ciśnienia na emisję Stokesowską jonów erbu nie były wcześniej opisane w literaturze. Otrzymane przez Doktorantkę nanokryształy mogą stanowić alternatywę dla kryształu rubinu, stosowanego jako bezkontaktowy czujnik ciśnienia.

Jak wynika z przedstawionego opisu, pani mgr. inż. Magda Antoniak podjęła się i zrealizowała kompleksowe badania, wykazując się dużymi umiejętnościami w zakresie preparatyki nanomateriałów, ich charakterystyki oraz badania właściwości optycznych. Rozprawa zawiera szereg interesujących wyników, które przyczyniają się do poszerzenia wiedzy dotyczącej wielofunkcyjnych nanomateriałów dla zastosowań w obrazowaniu biologicznym, jako aktywowanych optycznie tuszy do drukowanych zabezpieczeń, czy też bezkontaktowych czujników

temperatury i ciśnienia. Ponadto, biorąc pod uwagę rozdział 5.2 otrzymane wyniki mogą stanowić inspirację do dalszych prac.

Wysoko oceniam wkład pracy Doktorantki w przeprowadzone badania, wartość uzyskanych wyników i ich analizę. Wyniki przedstawione w rozprawie dotyczące każdego badanego nanomateriału zostały opublikowane w renomowanych czasopismach, czyli przeszły przez krytyczne oceny recenzentów. W moim odczuciu zabrakło podjęcia próby zebrania niektórych wyników np. w celu określenia wpływu prowadzonych modyfikacji na intensywność konwersji energii promieniowania w górę w przypadku nanomateriałów zawierających  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , porównania z  $\text{NbBiF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$ , czy też wpływu otoczenia QDs na właściwości emisyjne. Można mieć też parę uwag edytorskich np. w tabeli 4.1.1 zabrakło wyjaśnienia, jakiej emisji dotyczą wartości  $\tau$  i  $\eta$ , a mało czytelne jest widmo EDX na rys. 4.1.2. Zastrzeżenia może budzić kopiowanie rysunków z innych prac opublikowanych w czasopismach niebędących w Open Access, bez zgody wydawnictwa np. rys.2.1.1. czy rys. 2.2.1.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny dysertacja Pani mgr inż. Magdy Antoniak spełnia kryterium nowości naukowej, co udokumentowano artykułami opublikowanymi w prestiżowych czasopismach. Ponadto zawiera bogaty materiał doświadczalny, który wnosi istotny wkład w problematykę nanomateriałów wielofunkcyjnych. Recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym...” z dnia 18 marca 2011 r i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdy Antoniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Schab-Balunek