



Poznań, dnia 02.09.2024

Prof. UAM dr hab. Marcin Runowski
Wydział Chemii UAM
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Izabela Wojtczak

Rozprawa doktorska Pani mgr Izabeli Wojtczak pod tytułem „*Mikro- nanostrukturyzowane kompozyty na bazie biokrzemionki okrzemkowej funkcjonalizowanej nanocząstkami tlenków ziem rzadkich (Ce, Tb) i nanocząstkami srebra*” wykonana została w Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalitiky, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika (UMK) w Toruniu, pod kierunkiem promotora dr. hab. inż. Myrosława Sprynskiego, profesora UMK. Rozprawa napisana została w języku polskim, na podstawie trzech publikacji naukowych o spójnej tematyce, z których jedna ukazała się już w druku w recenzowanym czasopiśmie międzynarodowym, tj. *Journal of Cluster Science* (IF = 2.8; MNiSW = 70 pkt.). Dysertacja Pani mgr Izabeli Wojtczak liczy łącznie 137 stron, z czego większość stanowi część eksperymentalną, a pozostała część obejmuje wstęp i wprowadzenie do tematu. Praca doktorska ma klasyczny układ, typowy dla tego typu dysertacji naukowych, poczynając od wykazu skrótów, wprowadzenia, omówieniu celów badań, omówieniu wyników, dyskusji, poprzez podsumowanie, streszczenia w języku polskim i angielskim, bibliografie, kończąc na wykaz osiągnięć naukowych.

Prace wchodzące w skład rozprawy skupiają się na syntezie, analizie strukturalnej i morfologicznej oraz badaniach spektroskopowych kompozytów opartych o biokrzemionkę okrzemkową modyfikowaną nanocząstkami pierwiastków ziem rzadkich, tj. tlenkami ceru (IV) i terbu (III i IV). Badania były prowadzone pod kątem optymalizacji właściwości optycznych, biologicznych (antybakteryjnych) i katalitycznych (w teorii). W szczególności praca doktorska dotyczy opracowania nowej metody syntezy nanokompozytów złożonych z bio-krzemionki okrzemkowej funkcjonalizowanej nanocząstkami tlenków ceru (IV) i terbu (III i IV). Autorka skupiła się na optymalizacji procesów metabolicznego wprowadzania jonów metali do struktury



biokrzemionki, przy zachowaniu zasad tzw. zielonej chemii. W dalszej części doktorantka skupia się na opracowaniu jeszcze bardziej złożonych kompozytów opartych o biokrzemionkę okrzemkową sfunkcjonalizowaną nanocząstkami tlenków ceru (IV), metalicznego srebra i chlorku srebra (I). Otrzymane związki zostały zbadane metodami takimi jak XRD, TEM, SEM, TGA, ICP, spektroskopia w podczernieni, absorpcyjna i spektrofluorymetria. Generalnie, wspomniane analizy zostały przeprowadzone poprawnie, niemniej jednak w pracy rzuca się w oczy problem Doktorantki z właściwą interpretacją części uzyskanych wyników, a w szczególności badań w zakresie spektroskopii luminescencyjnej jonów lantanowców, przez co praca zawiera liczne braki, spekulacje i błędy.

Ogólnie rzecz biorąc, praca doktorska wnosi pewien wkład w rozwój badań nad otrzymywaniem kompozytów na bazie biokrzemionki okrzemkowej i ich modyfikacją nanocząstkami tlenków pierwiastków ziem rzadkich. W kwestii formalności, przedstawiona praca jest bez zarzutu, a wkład autorski Pani mgr Izabeli Wojtczak nie ulega wątpliwości.

Pytania, uwagi i komentarze:

- W tytule Doktorantka używa frazy: „Mikro- nanostrukturyzowanych” (z odstępem) a w tekście (bez odstępem) : „Mikro-nanostrukturyzowanych”
- Spis treści: „Biosynteza biokrzemionki” – niepotrzebne powtórzenie przedrostka „bio”
- Zamiast „domieszkowane cerem” powinno być „domieszkowane jonami ceru” wraz z podaniem stopnia utleniania (sam cer jest metalem)
- Wprowadzenie: na pierwszej stronie Autorka wskazała materiały które można zaliczyć do „podstawowych nanomateriałów”. Nie rozumiem co miała na myśli pisząc o „podstawowych nanomateriałach”. Ponadto nie wymieniła wielu ważnych nanomateriałów, takich jak np. nanomateriały dielektryczne, ferroelektryczne, półprzewodnikowe kroki kwantowe, hybrydy nieorganiczno-organiczne, etc.



- strona 10: Autorka pisze o redukcji jonów ceru prowadzącej do uzyskania tlenku ceru (IV), czyli CeO_2 . Ewidentnie jest to błąd, gdyż najwyższym stopniem utlenienia jonów ceru jest stopień +4, nie ma więc możliwości redukcji jonów ceru do tego stopnia.
- strona 11: Autorka pisze o „produkcji światła białego” – jest to niepoprawne określenie, można powiedzieć np. „generowanie światła białego”
- Autorka napisała, że procesy relaksacji wielofononowej mogą przyczynić się do ograniczenia strat niepromienistych (w odniesieniu do emisji jonów lantanowców) – jest to nieprawdziwe stwierdzenie, gdyż procesy te przyczyniają się do zwiększenia strat niepromienistych
- Autorka napisała, że nanocząstki tlenku terbu emitują światło zielone i czerwone, co jest nieprawdą, gdyż wykazują one jedynie zieloną emisję
- Jestem ciekawy co doktorantka miała na myśli pisząc o „silnej absorpcji jonów Tb^{3+} w zakresie 240-260 nm do którego trudno dotrzeć (trudno dotrzeć?)
- Co Autorka miała na myśli pisząc o „uwięzieniu fononów” ?
- Nie jest dobrze widziane nadmierne używanie anglicyzmów niezakorzenionych w języku polskim, np. pisząc o podejściu „eco-friendly”, etanolu „anhydrowego” (???), „zoom”, itd.
- strona 21: Użycie strzałek dwukierunkowych w równania 4 i 5 sugeruje odwracalność podanych reakcji chemicznych, które to akurat są nieodwracalne.
- strona 23: Co Autorka miała na myśli pisząc o „normalnym świetle padającym” ?
- równanie 7: W pracy napisanej w języku polskim nie powinno się używać niepotrzebnie słów angielskich (nawet w równaniach).
- strona 28: Paragraf trzeci to czyste spekulacje, których należy unikać w tego typu opracowaniach.
- strona 31: Rys. 3: Panele E i F są nieczytelne (nic z tego nie wiadomo). Ponadto nie uwzględniono ich w podpisie rysunku jak również widm EDX (dodatkowo brak oznaczenia literowego).



- strona 33: w podpisie rysunku 4 jest mowa o nanocząstkach ceru, a tak naprawdę chodzi o nanocząstki tlenku ceru
- strona 35: Autorka napisała, że przesunięcia wartości kąta 2θ dla tlenku ceru (IV) wynikają prawdopodobnie ze złożoności powstałego materiału. W mojej ocenie takie stwierdzenie jest błędne, gdyż takie przesunięcia mogą występować np. w przypadku domieszkowania materiału jonami o różnym promieniu jonowym w stosunku do podstawianych jonów w strukturze kryształów, jak również mogą być wynikiem defektów czy naprężeń w sieci krystalicznej.
- dalej Autorką stwierdza, że preferencyjna orientacja cząstek (krystalitów) może wpływać na intensywność i położenie pików (refleksów) na dyfraktogramie. Rzeczywiście efekt ten może mieć wpływ na różne względne intensywności refleksów względem siebie, jednak nie wpływa on na położenie ich na dyfraktogramie.
- strona 36: Doktorantka na kolejnej stronie konkluduje, iż przesunięcia kątowe obserwowane na dyfraktogramie dla kompozytu mogą być spowodowane kurczeniem się sieci CeO_2 . Mogło by tak być, gdyby były obserwowane przesunięcia ku większym wartościom kąta 2θ , jednak w omawianym przypadku widzimy przesunięcia w kierunku mniejszych wartości kątowych, czyli większych odległości międzypłaszczyznowych (ekspansja komórki elementarnej).
- strona 38; rys. 7: Dlaczego dodatek tlenku ceru do biokrzemionki prowadzi do zmniejszenia się potencjału zeta poniżej pH 6?
- strona 41: Aktywności foto-katalitycznej nie można stwierdzić na podstawie samych widm absorpcyjnych materiału.
- strony 41-43: Praktycznie cała część dotycząca analizy luminescencji biokrzemionki i otrzymanego na jej bazie kompozytu modyfikowanego tlenkiem ceru jest błędna. Widać wyraźnie, że na zamieszczonych widmach obserwujemy emisję lampy ksenonowej, tj. artefakty (podręcznikowy przykład). Należy nadmienić, iż w oparciu o skład otrzymanych materiałów, nie należało spodziewać się ich luminescencji. Ponadto, jony ceru (IV) nie mają elektronów na podpowłokach d lub f, przez

co są optycznie nieaktywne. Również cała dyskusja o zjawisku tzw. emisji up-konwersyjnej (konwersja energii w górę) jest błędną, gdyż up-konwersja jest nieliniowym procesem optycznym obserwowanym w odpowiednio zaprojektowanych materiałach nieorganicznych zawierających jony lantanowców takie jak Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , gdzie wymagane jest wzbudzenie laserem o względnie dużej gęstości mocy, co jest praktycznie nie możliwe do uzyskania przy zastosowaniu lampy ksenonowej i klasycznego spektrofluorymetru.

- strona 61: Autorka napisała: „Wysoki poziom absorpcji w zakresie krótkich długości fal może sugerować efektywne pochłanianie promieniowania UV, co ma znaczenie w aplikacjach takich jak lampy fluorescencyjne” – naprawdę nie rozumiem co to ma do rzeczy? Stosowność otrzymanych materiałów kompozytowych w lampach fluorescencyjnych jest praktycznie zerowa.

- Kolejny raz Doktorantka pisze o przejściach elektronowych jonów ceru (IV), co potwierdza brak odpowiedniego zrozumienia podstaw spektroskopii luminescencyjnej jonów lantanowców.

- Dalej doktorantka napisała, iż jony Tb^{3+} są znane z intensywnych przejść f-f elektronowych (do 300 nm), jednakże jony te wskazują również intensywne przejściowa 4f-4f elektronowe w bliższym ultrafiolecie jak i w widzialnej części widma elektromagnetycznego.

- Następnie Autorka niepoprawnie napisała, że „luminescencja jest emitowana”, poprawnie można powiedzieć np. „luminescencja jest generowana”.

- Strona 63: Rysunek 22 ponownie przedstawia artefakty związane z emisją lampy ksenonowej, stąd też załączony schemat energetyczny (d) nie ma w tym miejscu zastosowania. Ponadto praktycznie cała dyskusja dotycząca analizy luminescencji otrzymanych kompozytów jest błędna, gdyż z załączonych widm emisji widać wyraźnie, iż nie obserwuje się żadnej emisji z badanych materiałów (tj. charakterystycznych pasm dla jonów Tb^{3+} , związanych z przejściami $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ przy ok 490, 545, 580 i 620 nm. W zgodzie z powyższym są bardzo niskie wydajności kwantowe wyznaczone dla badanych kompozytów (poniżej 1%). Następuje pytanie czy otrzymane materiały rzeczywiście nie wykazują właściwości luminescencyjnych, czy może pomiary spektroskopowe zostały wykonane nieprawidłowo.



- Strona 67: Mowa jest o nanocząstkach chlorku srebra, a z tego co wiadomo AgCl jest niestabilny na powietrzu i rozkłada się do srebra metalicznego. Proszę o wyjaśnienie tej kwestii.

Podsumowanie:

Rozpatrywana rozprawa prezentuje generalnie spójny materiał badawczy. Praca zawiera dość intrygujące rezultaty eksperymentów, pomimo licznych spekulacji, niedociągnięć i błędnych interpretacji wyników uzyskanych z badań spektroskopii luminescencyjnej. Niemniej jednak, warto nadmienić, iż przedstawiona rozprawa jest interdyscyplinarna, łącząc elementy chemii biologii. Warto też zaznaczyć, że Doktorantka ma dobry dorobek naukowy, na który składa się współautorstwo 13 publikacji naukowych, 6 wystąpień konferencyjnych oraz uczestnictwo w kilku grantach badawczych.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Izabeli Wojtczak, zatytułowana „*Mikro- nanostrukturyzowane kompozyty na bazie biokrzemionki okrzemkowej funkcjonalizowanej nanocząstkami tlenków ziem rzadkich (Ce, Tb) i nanocząstkami srebra*” spełnia w stopniu minimalnym ustawowe wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U. z 2023 r. poz. 742 ze zm.) stawiane rozprawom doktorskim i może być dopuszczona do obrony. Wnoszę o dopuszczenie mgr Izabeli Wojtczak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Niemniej jednak, praca ta wymaga wyjaśnień i odpowiedniej dyskusji podczas jej obrony.