

dr hab. Szymon Chorąży, prof. UJ

Kierownik Grupy Wielofunkcyjnych Materiałów Luminescencyjnych

Zakład Chemii Nieorganicznej

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

Tel. +48(12) 686 2607, e-mail: simon.chorazy@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 12.04.2026 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Adama Kabańskiego zatytułowanej
**„High-sensitive luminescent thermometers based on formate hybrid perovskites
containing Cr³⁺ ions”**

Wydział Chemii

Otrzymana przeze mnie do recenzji rozprawa doktorska pana mgr inż. Adama Kabańskiego zatytułowana „**High-sensitive luminescent thermometers based on formate hybrid perovskites containing Cr³⁺ ions**” została wykonana w Oddziale Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk pod opieką pani dr hab. Dagmary Stefańskiej, prof. INTiBS PAN, uznanej badaczki zajmującej się syntezą i charakterystyką fizykochemiczną nowych materiałów luminescencyjnych, zwłaszcza nieorganicznych i hybrydowych materiałów perowskitowych.

Pan Adam Kabański przygotował rozprawę doktorską w formie komentarza do pięciu artykułów naukowych opublikowanych w dobrych i bardzo dobrych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, w tym *ACS Applied Materials & Interfaces* (1 artykuł), *Advanced Optical Materials* (1 artykuł), *Journal of Materials Chemistry C* (2 artykuły) oraz *Dalton Transactions* (1 artykuł). W czterech z pięciu wymienionych artykułów mgr inż. Adam Kabański jest pierwszym autorem i miał wiodący wkład w ich powstanie, na co wskazują zarówno oświadczenie autora rozprawy doktorskiej, jak i oświadczenia pozostałych współautorów publikacji. W jednej pracy, w *Journal of Materials Chemistry C*, Pan Adam Kabański jest drugim autorem, mając istotny wkład w jej powstanie, oceniając na podstawie wspomnianych oświadczeń współautorów tej pracy. Sądząc po tematyce całego zestawu publikacji, można wysunąć wniosek, że w tej ostatniej pracy Pan Adam Kabański był odpowiedzialny za część publikacji związaną z badaniem właściwości optycznych, zwłaszcza fotoluminescencyjnych. Nie jest jednak jednoznacznie stwierdzone, który fragment powstałego artykułu należy zaliczyć do osiągnięcia autora rozprawy, co warte jest uściślenia na etapie publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Niezależnie od pewnych wątpliwości dotyczących tej pracy, zestaw pozostałych czterech artykułów naukowych można z całą pewnością w pełni zaliczyć do osiągnięć naukowych stanowiących podstawę przygotowanej rozprawy. Pan Adam Kabański przygotował rozprawę doktorską typową dla przypadku komentarza do już opublikowanych prac naukowych. Rozprawa zawiera zatem streszczenia (w języku polskim i angielskim),

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

opis celów pracy, wstęp obejmujący przegląd literatury, opis wykonanych syntez i stosowanych technik eksperymentalnych, dyskusję kluczowych wyników uzyskanych w ramach poszczególnych artykułów, podsumowanie, spis referencji, kopie artykułów naukowych stanowiących podstawę rozprawy wraz z materiałami dodatkowymi, zestaw oświadczeń współautorów prac oraz życiorys naukowy autora pracy. W rozprawie zawarte zostały zatem wszystkie kluczowe elementy pozwalające na jej rzetelną ocenę.

Przedstawione przez autora rozprawy streszczenia rzetelnie wprowadzają do tematyki realizowanych badań, zawierają również motywację i cele pracy oraz jej zakres. Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy poszukiwania materiałów do konstrukcji nowej generacji termometrów luminescencyjnych, czyli układów, które pozwalają na wygodną detekcję temperatury poprzez śledzenie sygnału optycznego, tj. luminescencji. Jest to szeroko rozwijana dziedzina badań ze względu na szereg zalet takich termometrów względem konwencjonalnych sposobów detekcji temperatury, do których należy zaliczyć ich wysoką czułość i możliwość zdalnego śledzenia temperatury bez konieczności ingerowania w monitorowany układ. Tego typu termometry są obecnie testowane pod kątem specyficznych zastosowań przemysłowych i biomedycznych, w których niewydajne są termometry tradycyjne. Termometria luminescencyjna jest szczególnie szeroko badana w rodzinie materiałów opartych na fazach nieorganicznych oraz sieciach typu MOF domieszkowanych jonami lantanowców. Natomiast w ostatnich latach pojawiły się doniesienia literaturowe dotyczące możliwości stosowania jako termometry luminescencyjne materiałów typu MOF oraz innych związków koordynacyjnych, które są oparte na jonach metali przejściowych. Rozprawa doktorska Pana Adama Kabańskiego wpisuje się właśnie w ten aktualny trend badań, skupiając się na poszukiwaniu nowych termometrów optycznych wykorzystujących fotoluminescencję jonów Cr^{3+} wprowadzonych do materiałów typu MOF o strukturze perowskitowej. Tego typu materiały są znane w literaturze już od kilkunastu lat, jednak ich wykorzystanie w kierunku termometrii luminescencyjnej jest nowością pokazaną w pracach będących podstawą tej rozprawy doktorskiej. W tym kontekście nie mam wątpliwości, że podjęta przez doktoranta praca badawcza wpisuje się znakomicie w wiodące trendy badań w dziedzinie nowych funkcjonalnych materiałów optycznych do konstrukcji czujników. Zawarte w pracy streszczenia jasno sytuują rozprawę doktorską we wspomnianym szerszym kontekście badań. Moją jedyną wątpliwość w treści streszczeń budzi (pojawiające się w dalszych rozdziałach pracy) określenie „perovskite stoichiometry”, zamiast np. „perovskite structure”. Częściowo zrozumiałe jest nawiązanie tym określeniem do stechiometrii ABX_3 typowych materiałów perowskitowych. Natomiast istnieją materiały niespełniające tej stechiometrii, które tworzą struktury perowskitowe. Faktem jest, że w literaturze różnie definiuje się zakres materiałów określanych jako perowskitowe. Kwestia ta jest warta przedyskutowania w kontekście recenzowanej pracy. Jakie jest zdanie autora rozprawy na temat klasyfikacji materiału jako perowskitowego?

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Po streszczeniach autor zamieścił opis celów przedstawionej rozprawy doktorskiej. Do głównych celów rozprawy zaliczone zostały: (1) opracowanie metod syntezy perowskitowych materiałów typu MOF (*metal-organic framework*) opartych na jonach metali przejściowych, łącznikach mrówczanowych i polarnych przeciwjonach organicznych, domieszkowanych jonami Cr^{3+} , konstruowanych pod kątem generowania efektu termometrii luminescencyjnej, (2) analiza spektroskopowa otrzymanych materiałów, zwłaszcza badania efektu termometrii fotoluminescencyjnej, (3) weryfikacja z wykorzystaniem otrzymanych materiałów obecnie stosowanych modeli do konstrukcji termometrów optycznych oraz określenie zakresu ich przydatności praktycznej. Cele zostały w tym rozdziale skrupulatnie wypunktowane i skomentowane; znajdują one również w pełni odniesienie w kolejnych rozdziałach pracy. Stąd ta część pracy nie budzi moich żadnych zastrzeżeń.

Kolejnym rozdziałem rozprawy doktorskiej jest wstęp nakreślający tło literaturowe badań. Autor rozprawy wprowadza czytelnika do tematyki materiałów hybrydowych, zwłaszcza hybrydowych perowskitów. Z kolei omówione zostały krótko podstawy luminescencji, następnie właściwości spektroskopowe jonów Cr^{3+} oraz ich kluczowe zależności temperaturowe. W następnej części wstępu autor rozprawy opisuje badania dotyczące konstrukcji czujników temperatury, zaczynając od konwencjonalnych termometrów, a następnie przechodząc do termometrii luminescencyjnej ze szczególnym uwzględnieniem podejścia racjometrycznego oraz podejścia opartego na czasach życia emisji. Zaprezentowany wstęp oparty na bogatym zestawie pozycji literaturowych (ponad 160 cytowanych prac) został przygotowany rzetelnie. Jest on odpowiednio skonstruowany w kontekście spójności wszystkich artykułów zawartych w rozprawie doktorskiej. Zawiera jednak kilka niejasności lub braków, które wymagają uściślenia lub uzupełnienia. Po pierwsze, została zastosowana bardzo ogólna definicja materiałów hybrydowych obejmująca zarówno materiały kompozytowe łączące kilka niezależnych materiałów, jak i jednolite ciała stałe zawierające fragment organiczny i nieorganiczny. Warto rozdzielić te dwa podejścia syntetyczne realizowane w chemii materiałów, wyraźnie zaznaczając różnice w obu strategiach i powstających materiałach funkcjonalnych. Nieścisłość, wynikającą tym razem ze zbyt wąskiego spojrzenia na omawiane zagadnienie, należy z kolei wymienić w rozdziale dotyczącym właściwości spektroskopowych jonów Cr^{3+} . Autor pracy zaznaczył, że emisja światła związana ze wzbronionymi spinowo przejściami elektronowymi ze stanu 2E_g obserwowana jest w zakresie 680–720 nm. Oczywiście, w przypadku szerokiej gamy związków, w tym badanych w ramach rozprawy, tak rzeczywiście jest. Jednak istnieją liczne w ostatnich latach doniesienia literaturowe dotyczące kompleksów Cr(III) wykazujących analogiczną emisję o znacząco niższej energii ze względu na inne otoczenie koordynacyjne, z udziałem, m.in. polipirydylowych ligandów organicznych (prace z grupy prof. K. Heinze, opisane, np. w pracy przeglądowej *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202213207) oraz ligandów cyjanowych (np. *Adv. Optical Mater.* **2025**, *13*,

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

2404564). Tego typu badania jak najbardziej powinny być pojawić się w ramach nakreślenia pełnego tła literaturowego dla prezentowanych wyników, zwłaszcza że luminescencja Cr(III) w obu wspomnianych rodzajach kompleksów była wykorzystywana do termometrii optycznej (co pokazano we wspomnianej pracy w *Adv. Optical Mater.* **2025** oraz można znaleźć w pracy zespołu prof. K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12131). W kontekście prac z grupy prof. K. Heinze, pojawia się dodatkowa kwestia, która wymaga dyskusji przez autora rozprawy. Czy autor rozprawy rozważał emisję światła ze stanu $^2T_{1g}$, leżącego bardzo blisko stanu 2E_g ? Jakie jest zdanie autora rozprawy na temat możliwości obserwowania emisji z obu tych stanów jednocześnie w prezentowanych w rozprawie doktorskiej materiałach? Kolejną kwestią, której brakuje we wstępie, jest opisanie nieco szerzej pochodzenia termometrii optycznej w materiałach opartych na jonach Cr^{3+} . Jakie mechanizmy do tej pory wykorzystywano do generowania termometrii z udziałem tych jonów metali? Z kolei w rozdziale dotyczącym strategii generowania termometrii luminescencyjnej z wykorzystaniem różnorodnych parametrów spektroskopowych, warto byłoby dodać choćby po jednym przykładzie materiału, w którym dana strategia prowadzi do efektywnej termometrii optycznej wraz z parametrami osiągniętej czułości termometrycznej. W podrozdziale dotyczącym podejścia racjometrycznego do termometrii luminescencyjnej dziwi brak wspomnienia choćby krótko związków opartych na dwóch jonach lantanowców, np. Eu(III)/Tb(III), które są szeroko badane w tym kontekście. We wstępie brakuje również dyskusji innych badanych aspektów związków fotoluminescencyjnych opartych na jonach Cr^{3+} , jak choćby zastosowań w konstrukcji emiterów światła kołowo spolaryzowanego (CPL, M. Poncet et al. *ChemPhotoChem* **2021**, *5*, 880) czy wydajnych emiterów w zakresie bliskiej podczerwieni (V. Rajendran et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *45*, 19058).

W kolejnej części pracy pan Adam Kabański opisuje część eksperymentalną, w tym wykonane syntezy oraz metody charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych materiałów. Jest to cenny rozdział pokazujący spójność zaprezentowanych wyników zawartych w pięciu różnych artykułach naukowych. Warta dodatkowego komentarza autora jest jedynie część syntetyczna, w której opisane są dwie główne ścieżki syntetyczne, tj. hydrotermalna (dla związków z publikacji P1 i P2) oraz powolnej dyfuzji (dla związków z publikacji P3, P4 i P5). Dlaczego akurat te dwie metody zostały wybrane do otrzymania związków opisanych w opublikowanych pracach? Dlaczego różnią się w zależności od serii związków? Cenny byłby komentarz autora dotyczący optymalizacji warunków syntezy prowadzącej do konkretnych typów materiałów.

Po części eksperymentalnej w rozprawie doktorskiej zamieszczony jest zwięzły opis najważniejszych osiągnięć naukowych zawartych w pięciu publikacjach naukowych reprezentujących wyniki pracy badawczej doktoranta. Pierwsza publikacja (pierwszoautorska, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 7074) prezentuje pionierskie zastosowanie luminescencji kompleksów Cr(III) umieszczonych w perowskitowej sieci

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

koordynacyjnej typu MOF do konstrukcji racjometrycznego termometru luminescencyjnego. W pracy pokazana została synteza i charakterystyka fizykochemiczna serii materiałów MOF opartych na łącznikach mrówczanowych, jonach Na^+ i Al^{3+} , domieszkach jonów Cr^{3+} , oraz wspierających kationach organicznych, użytych w stechiometrii prowadzącej do struktury perowskitowej. Wyniki zawarte w tej pracy z całą pewnością prezentują ważny wkład w dziedzinę badań materiałów do termometrii optycznej z zastosowaniem nietestowanej wcześniej w tym kontekście grupy perowskitowych sieci MOF. W pracy tej zostało pokazane, że racjometryczne podejście do termometrii optycznej można w ramach takich materiałów zrealizować poprzez wykorzystanie jedynie luminescencji kompleksów Cr(III) , bez konieczności wprowadzenia drugiego centrum emisyjnego. Jest to możliwe ze względu na obecność dwóch rodzajów współistniejącej luminescencji Cr(III) pochodzącej od przejść elektronowych ze stanu 2E_g (wąska emisja obserwowana w szerokim zakresie temperatur) oraz ${}^4T_{2g}$ (szeroka emisja wykazująca szybko malejącą intensywność przy chłodzeniu materiału). W pracy pokazano wykorzystanie stosunku intensywności pomiędzy tymi dwoma sygnałami emisji jako parametru termometrycznego oraz przykład zestawu termometrycznego, który pokazuje możliwość praktycznego zastosowania takiej termometrii optycznej. Wyniki zawarte w tej publikacji są kompletne i pokazują wnikliwą analizę właściwości spektroskopowych otrzymanych materiałów. Kilka drobnych wątpliwości wymaga jednak wyjaśnienia przez autora: (1) na rysunku 6c załączonej publikacji pokazana je temperaturowa zależność stosunku intensywności emisji ze stanu 4T do emisji ze stanu 2E wskazująca na spadek tego stosunku przy wzroście temperatury (zwłaszcza powyżej 120 K), jednocześnie rysunki 6a oraz 7 sugerują, że wraz ze wzrostem temperatury rośnie udział szerokiego pasma pochodzącego od emisji ze stanu 4T ; jakie są przebiegi temperaturowe obu tych składowych emisji i która z tych emisji zmniejsza swoją intensywność bardziej znacząco przy wzroście temperatury? (2) pokazane zależności termometryczne wskazują na zakres pracy termometrów do maksymalnie 240 K; czy w wyższych temperaturach nie obserwuje się żadnej zależności termometrycznej? czy istnieją perspektywy poprawy termometrii optycznej w tego typu materiałach w zakresie wyższych temperatur? (3) zależność temperaturowa parametru termometrycznego została przeanalizowana jedynie pod kątem danych eksperymentalnych, bez zastosowania żadnego modelu pozwalającego na dopasowanie krzywej kalibracyjnej; zwykle w badaniach termometrów optycznych podejmuje się próby dopasowania takich krzywych; czy takie próby były podejmowane? jakie mogą być przyczyny trudności w znalezieniu odpowiedniego modelu opisu zależności termometrycznych dla tego typu termometrii luminescencyjnej?

Druga publikacja (druga pozycja autora rozprawy na liście współautorów, *J Mater. Chem. C* **2024**, *12*, 4663) dotyczy w głównej mierze badania przejścia fazowego typu porządek-nieporządek w perowskitowym materiale MOF, bardzo podobnym do

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

pokazanego w pierwszej publikacji, tj. różniącego się obecnością jonów Ga^{3+} zamiast Al^{3+} . Wnioskując z tekstu samej rozprawy doktorskiej i załączonych oświadczeń, można wnioskować, że wkład autora pracy dotyczy badania właściwości optycznych, stąd ograniczę się do oceny tej części publikacji. Podobnie jak w publikacji pierwszej, autor rozprawy pokazał, że możliwe jest generowanie efektu racjometrycznej termometrii luminescencyjnej opartej na wybranych składowych emisjach luminescencji jonów Cr^{3+} wprowadzonych do sieci opartej pierwotnie na jonach Na^+ i Ga^{3+} . Pokazane w publikacji drugiej wyniki pokazują zatem, że taka termometria optyczna może być obserwowana w szerokiej gamie materiałów o zmieniającym się składzie i szczegółach strukturalnych, co prowadzi do modulowania parametrów termometrycznych. Dodatkowym atutem grupy związków pokazanych w publikacji drugiej są ich właściwości pyroelektryczne wynikające z niecentrosymetrycznej grupy przestrzennej Pn . Co więcej, dzięki temu obserwuje się efekt drugiej harmonicznej oraz jego silną zależność temperaturową wynikającą z izosymetrycznego przejścia fazowego, będącego głównym tematem tej publikacji. W kontekście termometrii optycznej otwiera to ciekawą perspektywę przyszłych badań dotyczących konstrukcji termometrów wykorzystujących zarówno liniowe, jak i nieliniowe efekty optyczne. Perspektywa ta została jedynie zaznaczona w dyskusji rozprawy i tekście publikacji; jest jednak jak najbardziej ciekawą ścieżką dalszych badań. Część publikacji drugiej, związana z tematyką pracy autora rozprawy, należy ocenić wysoko. Opis właściwości optycznych jest rzetelny i analogiczny do zawartego w publikacji pierwszej. Z dodatkowych uwag warte zaznaczenia są jedynie dwie: (1) określenie „fluorescence intensity ratio” (FIR) stosowane w przypadku stosunku intensywności emisji wykorzystującego przejście typu „spin-flip” (ze stanu 2E_g do stanu ${}^4A_{2g}$) jest raczej nieprecyzyjne, na pewno może być mylące dla czytelnika, (2) w publikacji podano, że maksymalna względna czułość termometryczna wynosi $2.114\% \text{ K}^{-1}$; czy rzeczywiście dane eksperymentalne, tzn. ich dokładność i błąd eksperymentu, pozwala na tak precyzyjne wyznaczenie wartości czułości termometrycznej? czy może jednak błąd eksperymentalny wyznaczenia tej wartości czułości jest znacząco większy?

W trzeciej publikacji (pierwszoautorska, *Adv. Optical Mater.* **2025**, *13*, e01057) pokazane zostały wyniki badań dotyczących serii perowskitowych materiałów MOF opartych na kationach dimetyloamoniowych, łącznikach mrówczanowych oraz różnych dwudodatnich jonach metali przejściowych. Materiały te, podobnie jak w przypadku dwóch pierwszych publikacji, domieszkowane były jonami Cr^{3+} , co pozwoliło na ich zastosowanie jako racjometrycznych termometrów luminescencyjnych. Praca ta zawiera rzetelny opis syntezy i szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej nowej serii materiałów, ich zastosowanie jako termometrów luminescencyjnych i cenną dyskusję wpływu różnych czynników, w tym składu chemicznego, na parametry termometryczne. W kontekście termometrii, nowym aspektem tej pracy jest wykorzystanie luminescencji związanej z jednym przejściem elektronowym Cr^{3+} , tj. 2E_g

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



→ ${}^4A_{2g}$, ponieważ zanika obserwowany wcześniej drugi rodzaj emisji, związany z przejściem elektronowym ze stanu ${}^4T_{2g}$. Wyniki te pokazują zatem, że termometry luminescencyjne oparte na kompleksach Cr(III) można konstruować dla szerszej grupy materiałów bez potrzeby generowania pośredniego pola ligandów pozwalającego na jednoczesną obserwację obu rodzajów emisji. Otrzymane parametry termometryczne są dobre w porównaniu z emisją opartej na dwóch różnych rodzajach emisji Cr(III), co pokazuje, że przyjęte podejście jest co najmniej równie efektywne i przydatne do zastosowań praktycznych. Praca ta jest zatem cennym wkładem w poszukiwania nowych strategii termometrii optycznej. Zaprezentowana analiza wyników i ich dyskusja wymagają jednak ustosunkowania się do kilku nasuwających się wątpliwości: (1) zarówno w tej pracy, jak i w pozostałych, brakuje głębszej dyskusji efektywności samej emisji, w tym zwłaszcza wydajności kwantowej emisji; jakie są jej wartości i jakie strategie można by zaproponować w celu polepszenia tego ważnego parametru dla badanych grup związków? (2) podobnie jak w poprzednich pracach, brak jest dyskusji prób dopasowania zależności parametru termometrycznego od temperatury, czyli dopasowania krzywej kalibracyjnej termometrii; o ile w poprzednich pracach termometria opierała się na stosunku intensywności dwóch różnych typów emisji, co mogło komplikować dobór odpowiedniego modelu teoretycznego, o tyle w przypadku tej pracy parametr termometryczny oparty jest na składowych emisji pochodzącej z jednego stanu elektronowego; ważne jest skomentowanie tego zagadnienia; (3) często zakres wysokiej jakości termometrii optycznej definiuje się z użyciem wartości względnej czułości termometrycznej przekraczającej $1\% K^{-1}$; jak otrzymane termometry prezentowałyby się przy użyciu takiego kryterium? jak takie podejście odbiega od zaprezentowanego w pracy sposobu wyznaczenia zakresu efektywnego działania termometru? (4) badane w ramach tej pracy materiały MOF są otrzymywane poprzez domieszkowanie jonów trójwartościowych w matrycy opartej na jonach dwuwartościowych, co prowadzi do defektów w strukturze; zostało wspomniane w dyskusji wyników, że wielkość domieszki jonów Cr^{3+} jest ograniczona właśnie przez destabilizację struktury związaną z formowaniem się takich domieszek; jakiego rodzaju defekty powstają? jaki jest stan wiedzy dotyczący badania tego typu defektów w perowskitowych materiałach MOF? (5) w badanych materiałach obserwuje się temperaturowe przejście fazowe typu porządek-nieporządek; czy były podjęte próby (dla tego materiału lub pokrewnych) korelacji pomiędzy tym przejściem fazowym a efektem termometrii optycznej? czy można spodziewać się wzrostu czułości termometrii optycznej przy wykorzystaniu tego przejścia fazowego? (6) materiały MOF pokazane w trzeciej pracy wykazują efekt termometrii poniżej temperatury pokojowej; jakie zmiany strukturalne należałoby wymusić, żeby możliwe było przesunięcie zakresu termometrii w kierunku wyższych temperatur?

W czwartej publikacji (pierwszoautorstwa, *Dalton Trans.* **2025**, *54*, 15899) rozszerzono badania przedstawione w trzeciej publikacji poprzez pokazanie, że



termometria optyczna w perowskitowych materiałach MOF domieszkowanych jonami Cr^{3+} może nie tylko opierać się na podejście racjometrycznym z wykorzystaniem stosunku intensywności składowych obserwowanej emisji, ale również może wykorzystywać zależność temperaturową czasu życia emisji. Jest to rozwiązanie przydatne, zwłaszcza biorąc pod uwagę wygodny milisekundowy zakres czasów życia obserwowany dla emisji kompleksów Cr(III) ze stanu ${}^2\text{E}_g$. Otrzymane w ten sposób parametry termometryczne są równie dobre jak otrzymane uprzednio dla podejścia racjometrycznego. Wyniki te pokazano dla serii materiałów MOF opartych na jonach Mg^{2+} , niebadanych wcześniej pod kątem termometrii optycznej. Dodatkowym aspektem zasygnalizowanym w tej pracy jest znaczący wpływ kationu organicznego na efekt termometrii optycznej. Autor rozprawy wspomina, że bardziej liniowy kation etyloamoniowy prowadzi do lepszej czułości termometrycznej w porównaniu z kationem dimetyloamoniowym. Jakie mogą być prawdopodobne przyczyny takich różnic? Czy kluczowe znaczenie będą mieć zmieniające się stany wibracyjne związane z obecnością danego kationu w strukturze, czy też subtelne zmiany w geometrii kompleksów metali następujące w wyniku obecności innego kationu w strukturze?

Piąta publikacja wchodząca w skład rozprawy doktorskiej (pierwszoautorska, *J. Mater. Chem. C* **2025**, *13*, 23935) dotyczy zastosowania serii perowskitowych materiałów MOF o strukturze i składzie analogicznych do tych badanych w ramach publikacji trzeciej i czwartej, ale opartych na jonach Mn^{2+} . Materiały te wykorzystano do konstrukcji termometrów luminescencyjnych po uprzednim domieszkowaniu jonami Cr^{3+} . Przetestowano w tym celu różne zakresy obserwowanej emisji, realizując podejście racjometryczne do termometrii optycznej. Otrzymane parametry termometryczne pokazały, że najefektywniejsza jest termometria wykorzystująca składowe sygnały emisji pochodzącego ze stanu ${}^2\text{E}_g$ bez potrzeby stosowania emisji ze stanu ${}^4\text{T}_{2g}$. Jednocześnie bardzo dobre parametry termometryczne uzyskano dla termometrii optycznej opartej na czasach życia emisji. Wyniki zawarte w tej pracy są ciekawym rozwinięciem wcześniejszych i pokazują szeroki potencjał materiałów MOF o perowskitowej strukturze domieszkowanych jonami Cr^{3+} w konstrukcji termometrów luminescencyjnych. Jedynym aspektem wartym szerszego przedyskutowania w kontekście pokazanych w tej pracy wyników jest rola jonów Mn^{2+} i brak możliwości wykorzystania ich właściwości optycznych. Autor rozprawy wspomina w pracy, że nie jest obserwowana emisja pochodząca od jonów Mn^{2+} ze względu na wygaszanie emisji związane z dużym stężeniem tych jonów. Czy zatem istnieją analogiczne materiały MOF, w których obserwowana jest emisja kompleksów Mn(II) w sytuacji ich zastosowania jako domieszki w matrycy opartej na innych jonach metali? Czy zauważono lub rozważano wpływ jonów Mn^{2+} i ich bogatej struktury elektronowej na emisję jonów Cr^{3+} , np. częściowe osłabienie lub wzmocnienie emisji poprzez procesy transferu energii między tymi centrami metalicznymi?



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Wyniki naukowe zawarte w zestawie pięciu wyżej opisanych publikacji naukowych są cennym wkładem w dziedzinę badań materiałów MOF do zastosowania w termometrii optycznej. W szczególności pokazują, że niezwykle przydatne może być wykorzystanie do tego celu jonów Cr^{3+} , które mogą wykazywać efekt termometrii luminescencyjnej, będąc domieszką w szerokiej gamie perowskitowych materiałów MOF. Najważniejsze osiągnięcia naukowe i wykonana praca badawcza zostały zebrane przez autora rozprawy w kolejnym, podsumowującym rozdziale. Autor rozprawy skrupulatnie wymienił siedem głównych aspektów swojej pracy doktorskiej, w tym rozwinięcie metod syntezy i badania nowych materiałów, analizę spektroskopową otrzymanych materiałów, wyznaczenie siły pola krystalicznego, analizę efektu termometrii optycznej, rozwój wielomodalnego podejścia do termometrii optycznej, badanie wpływu kationów organicznych na czułość termometryczną i określenie potencjału aplikacyjnego badanych termometrów. Wszystkie te aspekty znalazły przynajmniej częściowe odzwierciedlenie w rozprawie doktorskiej. Wskazane zostały także te elementy pracy, które wymagają dalszych badań. W tej części pracy brakuje jedynie choćby krótkiej dyskusji nad perspektywami dalszego rozwijania tej ścieżki badawczej. Jakie są, według autora rozprawy, dalsze perspektywy wykorzystania perowskitowych materiałów MOF do zastosowań w termometrii luminescencyjnej?

Po części dotyczącej uzyskanych wyników i ich podsumowania autor rozprawy załączył treści publikacji oraz oświadczenia współautorów. Następnie zaprezentowany został dorobek naukowy doktoranta, który obejmuje (poza publikacjami zawartymi w rozprawie doktorskiej) współautorstwo 10 innych artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Warto podkreślić również liczne prezentacje konferencyjne oraz udział w projektach badawczych. Jest to bardzo dobry dorobek naukowy, biorąc pod uwagę etap kariery naukowej autora rozprawy.

Podsumowując powyższą recenzję, chciałbym stwierdzić, że rozprawa doktorska pana mgr inż. Adama Kabańskiego została przygotowana rzetelnie, zawiera odpowiednią literaturę i opatrzona została starannymi rysunkami. Wyniki naukowe zawarte w rozprawie doktorskiej i reprezentowane przez opublikowane artykuły naukowe są znaczącym wkładem we współczesne badania nad nowymi materiałami luminescencyjnymi opartymi na kompleksach metali, w szczególności do zastosowań jako termometry optyczne. Rozprawa doktorska wskazuje na bardzo dobry poziom merytoryczny i umiejętności autora rozprawy w prowadzeniu pracy naukowej na światowym poziomie. **Wobec tego, w mojej opinii, przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska jest oryginalnym rozwiązaniem przedstawionego problemu badawczego i spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z zapisami art. 187 ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku (Dz.U.2024.1571, t.j. z dnia 2024.10.24)*.** Otrzymane przez autora rozprawy wyniki naukowe bardzo dobrze wpisują się we współczesne badania z dziedziny chemii materiałowej wykorzystującej elementy chemii koordynacyjnej

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

i fizycznej. Z kolei zawarte w recenzji uwagi nie wpływają negatywnie na pozytywny odbiór otrzymanej rozprawy przygotowanej na odpowiednio wysokim poziomie formalnym oraz merytorycznym. W związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o dopuszczenie mgr inż. Adama Kabańskiego do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauki chemiczne. Jednocześnie ze względu na wysoki poziom naukowy uzyskanych przez autora rozprawy wyników jego pracy badawczej (zwłaszcza pionierskie zastosowanie luminescencji kompleksów chromu(III) w perowskitowych materiałach MOF do termometrii luminescencyjnej), co potwierdza ich opublikowanie w uznanych czasopismach naukowych (*ACS Appl. Mater. Interfaces*, *Adv. Optical Mater.*, *J. Mater. Chem. C*), **wnoszę o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.**

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
tel. +48 12 686 26 00
fax +48 12 686 27 50
sekretar@chemia.uj.edu.pl
www.chemia.uj.edu.pl