



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI
Wydział Chemii



dr hab. Paweł W. Majewski, prof. ucz.

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa
pmajewski@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 10 sierpnia, 2023

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr Romy Wireckiej

pt. „*Physiochemical properties of nanocomposites based on
 $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ magnetic nanoparticles and polythiophene*”

przygotowanej pod opieką prof. dr hab. inż. Andrzeja Bernasika i prof. dr hab. Szczepana Zapotocznego

Cykl publikacji

Autorka rozprawy złożonej formie omówienia wyników zawartych w cyklu czterech prac naukowych skupiła się na przedstawieniu kompleksowej procedury projektowania oraz syntezy nowych kompozytów przewodzących złożonych z superparamagnetycznych nanocząstek ferrytowych i półprzewodzących polimerów.

W początkowym etapie swoich badań opisanym w pierwszej pracy zatytułowanej „*Gradient of zinc content in core-shell zinc ferrite nanoparticles – precise study on composition and magnetic properties*” opublikowanej w Physical Chemistry Chemical Physics, skupiła się na syntezie nanocząstek zbudowanych z magnetytu i ferrytów cynkowych. Wykorzystując różne metody badawcze, w tym magnetometrię oraz spektroskopię XPS była w stanie określić wpływ zawartości domieszek cynku na parametry fizykochemiczne nanoferrytów. Interesującym odkryciem było stwierdzenie, że nanocząstki w zależności od wielkości posiadały zróżnicowaną pod względem grubości cienką otoczkę organicznych ligandów stanowiącą, co udowodniła w kolejnych pracach, warstwę zaporową ograniczającą transport ładunku na granicy między nanocząstką a polimerem, co sugerowało, że w projektowaniu nanokompozytu przewodzącego krytyczne jest uwzględnienie wpływ tej warstwy. Następnie autorka zaproponowała i rozwinęła w pracy „*Ion distribution in iron oxide, zinc and manganese ferrite nanoparticles studied by XPS combined with argon gas cluster ion beam sputtering*” w czasopiśmie Surfaces and Interfaces nowatorską procedurę pomiarową, która pozwoliła na analizę składu nanocząstek, zarówno ich powierzchni, jak i rdzenia. Wykorzystała w tym celu spektroskopię fotoelektronów w połączeniu z trawieniem powierzchni jonowym działem klastrowym, co pozwoliło na dokładne przebadanie chemicznego składu



UNIwersytet
WARSAWski

Wydział Chemii



nanocząstek na różnych głębokościach bez negatywnego zaburzania stopnia utlenienia metali przez wiązkę trawiącą. Ta metoda okazała się skuteczna również w badaniu głębszych warstw powierzchni nanocząstek i wykazała niejednorodność składu atomowego nanoferrytów w profilu radialnym nanocząstki. Jest to moim zdaniem bardzo ciekawe osiągnięcie wyróżniające zaprezentowane prace Autorki.

W artykule „*The effect of shell modification in iron oxide nanoparticles on electrical conductivity in polythiophene-based nanocomposites*” opublikowanym w Journal of Materials Chemistry C w celu pokonania problemu dodatkowej warstwy otaczającej nanocząstki, autorka zastosowała zmodyfikowaną syntezę, w której półprzewodzący polimer (P3HT) był obecny podczas procesu formowania nanocząstek w reaktorze solwotermalnym. To spowodowało pewne zmiany w morfologii nanocząstek, ale jednocześnie spowodowało, że domieszkowany nanocząstkami polimer znacząco zwiększył przewodnictwo elektryczne. Autorka utworzyła także dwa różne nanokompozyty, bazujące na nanocząstkach otrzymanych w obecności lub braku polimeru podczas syntezy i wykazała, że nowo opracowane materiały wykazywały polepszone właściwości elektryczne (wyższe przewodnictwo w warunkach bez naświetlania).

W końcowej fazie badań, w pracy „*Magneto-resistive Properties of Nanocomposites Based on Ferrite Nanoparticles and Polythiophene*” opublikowanej w Nanomaterials, autorka zbadała odpowiedź elektryczną sześciu różnych nanokompozytów, które zawierały nanocząstki magnetyczne i polimerze skoniugowanym w obecności pola magnetycznego. Wykazała, że nanokompozyt z nanocząstkami tlenku żelaza syntetyzowanymi w obecności skoniugowanego polimeru wykazywał ponad 5% zmianę rezystywności w zewnętrznym polu magnetycznym. Warto zaznaczyć, że podobny nanokompozyt, ale z nanocząstkami pokrytymi środkami powierzchniowo czynnymi, wykazywał tylko 1% zmianę odpowiedzi elektrycznej.

Podsumowując, badania Autorki zaowocowały dogłębnym zrozumieniem struktury i funkcji obszaru międzyfazowego nanocząstka-otoczka organiczna i opracowaniem nowych metod syntezy nanocząstek magnetycznych z dwoma różnymi rodzajami powłok. Dzięki temu Doktorantka była w stanie stworzyć różnorodne nanokompozyty i zbadać ich właściwości elektryczne i magnetyczne. Jej odkrycia wskazują, że interakcje między związkami nieorganicznymi a przewodzącymi polimerami organicznymi na etapie syntezy materiałów kompozytowych mogą znacząco wpływać na właściwości otrzymywanych materiałów, co jest szczególnie istotne dla ich przyszłego wykorzystania w dziedzinie elektroniki.

Warto nadmienić, że oprócz techniki XPS, TEM i badań przewodnictwa w swoich badaniach Doktorantka posługiwała się również innymi metodami pomiarowymi takimi jak spektroskopia Moessbauer'a, ICP, magnetometria VSM, termogravimetria co świadczy o jej szerokim warsztacie eksperymentalnym i niewątpliwie wiedzy i doświadczeniu, które zdobyła realizując swoje badania.



Opis badań zawarty w rozprawie

We wprowadzeniu Autorka przedstawia czytelny przegląd podstawowych metod syntezy magnetycznych nanocząstek oraz kompozytów złożonych z nieorganicznych nanocząstek i polimerów z uwzględnieniem wad i zalet opisywanych metod. W sekcji tej Autorka zwraca również uwagę na istotną rolę obszaru międzyfazowego kompozytów w szczególności otoczki organicznej, której obecność może, zależnie od zastosowania materiału, upośledzać funkcjonalne cechy nanocząsteczek w kompozycje lub poprawiać jego właściwości. W rozdziale tym wprowadzone zostały również efekty zmian przewodnictwa elektrycznego towarzyszące wprowadzeniu wypełniaczy nieorganicznych do polimerów a także wpływ pola magnetycznego na przewodnictwo materiałów organicznych. Podkreślam, że wprowadzając choćby tak krótkiego kilkustronicowego wprowadzenia jest bardzo cenne, gdyż pozwala lepiej zrozumieć motywacje i cele opisane w kolejnej sekcji a także zagadnienia analizowane później w pracach będących podstawą rozprawy doktorskiej.

Chciałbym zaznaczyć, że w wybranym przez Doktorantkę formacie rozprawy dużym wyzwaniem jest zwięzły opis obszernego materiału źródłowego dotyczącego właściwości kompozytów złożonych z nanocząstek magnetycznych i polimerów półprzewodzących, tym bardziej dużo szerszej klasie kompozytów nieorganiczno-organicznych. Autorka odwołuje się tu do około 40 prac opublikowanych w większości w okresie ostatnich 10 lat. Synteza obszernego materiału w tym przypadku jest trudna i, co zrozumiałe, Autorka skupia się głównie na zagadnieniach dotyczących bezpośrednio jej prac eksperymentalnych. Przykładowo, w sekcji dotyczącej przewodnictwa elektrycznego kompozytów nanocząstkowo-polimerowych wspomina między innymi o możliwości zwiększenia przewodnictwa elektrycznego tego typu materiałów o osiem rzędów wielkości w stosunku do materiału wyjściowego przy niewielkim stopniu domieszkania nanomateriałem (s. 16). Nie wspomina natomiast o wynikach przewidywań teoretycznych w klasycznych modelach perkolacyjnych i przybliżeniach efektywnego medium, ani o wynikach eksperymentalnych, w których przewidywane i uzyskiwane wzmocnienia przewodnictwa elektrycznego bądź cieplnego a także efektywnego współczynnika dyfuzji związków niskocząsteczkowych są często znacznie bardziej skromne. Błędym uogólnieniem jest stwierdzenie „it is well known that iron oxide nanoparticles are p-type semiconductors” (s. 26) zarówno jeśli chodzi o magnetyt (wykazujący w zależności od dopanta właściwości półprzewodzące typu p lub n), jak i o inne tlenki żelaza np. n-półprzewodzący hematyt. Ważną z punktu widzenia charakteryzacji materiału i określania profilów składu chemicznego nanocząstek w trakcie trawienia klastrowego byłaby informacja o grubości materiału usuwanego w każdym cyklu (prace 1 i 2). Podobnie, wskazane byłoby podanie informacji o grubości cienkich warstw kompozytowych wykorzystanych do pomiarów przewodnictwa w pracy nr 3 i 4.



UNIwersYTET
WARSAWSKI

Wydział Chemii



Z obowiązku recenzenta chciałbym dodatkowo zwrócić uwagę na znalezione w trakcie czytania pracy drobne błędy: na stronie 12 Autorka pisze o spadku przewodnictwa właściwego, którego jednostką nie są [ohm/cm] lecz [ohm⁻¹/cm]; użycie terminu związek organometaliczny w kontekście wykorzystywanych w pracy acetyloacetonianów metali przejściowych jest nieuzasadniony z uwagi na jonowy/koordynacyjny charakter wiązań chemicznych w tych związkach (strona 19); we wstępie pracy doktorskiej pojawia się dość nieprecyzyjne sformułowanie „carbon layer” w odniesieniu do otoczki magnetycznych nanocząstek złożonej z zaadsorbowanych powierzchniowo ligandów skwalenu i kwasu dodekanowego; „access of Mn³⁺” (strona 23), niejasne jest sformułowanie „thinning of the FWHM of iron states” i „the FWHMs for the dopants are stable”, z kontekstu można domyślać się, że chodzi o szerokość półkową sygnałów XPS. Obecność tych drobnych potknięć nie zmieniają ogólnego odbioru ani wysokiej oceny pracy.

Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr. Wireckiej w pełni spełnia wymogi dotyczące nadania stopnia doktora nauk chemicznych. Doktorantka wykazała się bardzo wysoką jakością pracy eksperymentalnej przeprowadzając samodzielnie syntezę badanych materiałów i ich charakteryzację z wykorzystaniem różnorodnych technik pomiarowych oraz umiejętnością analizy i syntezy zgromadzonych danych zawartych w cyklu tematycznie spójnych publikacji naukowych. Tym samym zrealizowała zadanie badawcze, polegające na otrzymaniu responsywnego magnetycznie hybrydowego przewodzącego kompozytu złożonego z magnetycznych nanocząstek i przewodzącego polimeru, które było celem jej pracy. Dlatego wnoszę do Rady Naukowej Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uważam również, że na wyróżnienie zasługuje fakt, że Doktorantka zrealizowała prace eksperymentalne i opublikowała je w czasie krótszym niż cztery lata przed złożeniem rozprawy doktorskiej, co jest dużym osiągnięciem. Doktorantka jest pierwszą autorką wszystkich czterech prac złożonych jako przedmiot rozprawy, w tym autorką korespondencyjną trzech z nich. Dodatkowo, mgr. Wirecka jest współautorką sześciu innych prac naukowych opublikowanych w latach 2019-2023. W związku z powyższym wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

Paweł Majewski

Paweł W. Majewski