

Kraków, 30 czerwca 2023 roku

Dr hab. Joanna Raczkowska, prof. UJ
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński
Ul. Łojasiewicza 11
30-348 Kraków

Recenzja
rozprawy doktorskiej Pani magister Romy Wireckiej
pt. „Physiochemical properties of nanocomposites based on $M_xFe_{3-x}O_4$ magnetic nanoparticles and polythiophene”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Bernasika oraz prof. dr hab. Szczepana Zapotocznego. Jej celem było opracowanie metodologii tworzenia i analizy oraz szczegółowa charakterystyka nanocząstek magnetycznych wykazujących strukturę warstwową oraz ich nanokompozytów z wybranym polimerem sprzężonym z grupy politiofenów. Wybrany do badań obiekt, czyli nanomateriały magnetyczne oraz ich nanokompozyty, cieszą się rosnącym zainteresowaniem, ze względu na ich odmienne od materiałów makroskopowych właściwości, oraz duży potencjał aplikacyjny. Badane są zwłaszcza układy oparte na magnetycznych nanocząstkach tlenków żelaza, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. w: ochronie środowiska, energetyce czy w biomedycynie, zarówno w aplikacjach diagnostycznych jak i terapeutycznych. W przypadku umieszczenia ich w matrycy polimeru przewodzącego tworzą układy kompozytowe o unikalnych cechach, będących połączeniem właściwości przewodzących materiału polimerowego, oraz specyficznych właściwości magnetycznych nanocząstek. Materiały te charakteryzują się też większą wytrzymałością i lepszą stabilnością w porównaniu do materiałów składowych nanokompozytu i znajdują wiele zastosowań w inżynierii materiałowej, elektronice i biomedycynie, np. do hodowli komórek, wytwarzania sensorów oraz urządzeń fotowoltaicznych. Ze względu na różnorodność zjawisk fizycznych związanych z przewodnictwem materiału polimerowego, magnetyzmem nanocząstek oraz ich wzajemnym oddziaływaniem w warstwie o ograniczonych wymiarach, nanokompozyty tego typu stanowią

niezwykle ciekawy i skomplikowany obiekt badań z pogranicza fizyki, chemii i inżynierii materiałowej, którego pełny opis teoretyczny stanowi olbrzymie wyzwanie. Dlatego tematykę przedstawionej rozprawy oceniam jako niezwykle ważną i ciekawą zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak również ze względu na bardzo szerokie możliwości aplikacyjne badanych materiałów.

Podstawę rozprawy doktorskiej stanowią cztery publikacje w recenzowanych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu (*impact factor, IF*) - Physical Chemistry Chemical Physics (IF 3,945), Journal of Materials Chemistry C (IF 8,067), Surfaces and Interfaces (IF 6,137), Nanomaterials (IF 5,719), z których w trzech Pani Roma Wirecka jest pierwszym autorem, a w kolejnej jednym z dwóch pierwszych autorów (równy wkład). Załączone oświadczenia współautorów, jak również opis Doktorantki zamieszczony w rozprawie (*My contribution to the presented articles*) pozwalają stwierdzić, że jej wkład w powstanie wymienionych publikacji był wiodący i polegał na zaplanowaniu badań, optymalizacji metody syntezy i przygotowaniu próbek, przeprowadzeniu znaczącej części pomiarów oraz analizie i opracowaniu ich wyników. Doktorantka uczestniczyła również aktywnie w przygotowaniu omawianych publikacji, samodzielnie tworząc pierwsze wersje trzech z nich oraz wybrane rozdziały czwartej. Świadczy to niewątpliwie o dużej samodzielności Doktorantki, umiejętności prowadzenia pracy naukowej oraz upowszechniania jej wyników. Na uwagę zasługuje także bardzo dobry sumaryczny dorobek Doktorantki, która poza wymienionymi pracami jest współautorką także sześciu innych publikacji w recenzowanych czasopismach naukowych.

Przedłożona do recenzji rozprawa obejmuje 95 stron. Rozpoczyna ją streszczenie, zarówno w języku polskim jak i angielskim, w którym Autorka przedstawia cel pracy oraz poszczególne kroki, które doprowadziły do jego osiągnięcia. Kolejny rozdział to liczący 5 stron wstęp, będący wprowadzeniem w tematykę badań, w którym Autorka przedstawia podstawowe zagadnienia teoretyczne związane z tematyką rozprawy, takie jak metody syntezy nanocząstek magnetycznych, sposoby tworzenia nanokompozytów nanocząstek z polimerami, zjawiska fizyczne zachodzące na granicy międzyfazowej w takich materiałach jak również ich specyficzne właściwości elektryczne i magnetyczne. Opis podstaw teoretycznych pracy jest w mojej ocenie bardzo powierzchowny i odpowiedni raczej dla publikacji popularnonaukowej, niż rozprawy doktorskiej. Omówienie zagadnień teoretycznych związanych z pracą można

znaleźć w publikacjach będących podstawą rozprawy, co nie pozostawia wątpliwości, że Doktorantka posiada wiedzę teoretyczną na wysokim poziomie, jednak opracowanie tej części w sposób pełniejszy znacząco podniosłoby w mojej ocenie wartość rozprawy. Niemiłym zaskoczeniem jest także brak części eksperymentalnej, w której w sposób systematyczny zostałyby opisane stosowane metody eksperymentalne, wraz z uzasadnieniem ich wyboru i wyjaśnieniem jakich informacji o badanym materiale dostarczają. Wprawdzie wszystkie te wiadomości można znaleźć w załączonych publikacjach, lecz są one tam adresowane do stosunkowo wąskiego grona specjalistów. Przedstawienie ich w dokładniejszy, bardziej opisowy sposób ułatwiłoby lekturę i zrozumienie idei wyboru takich a nie innych metod także mniej doświadczonemu czytelnikowi i miałyby dużą wartość dydaktyczną.

W kolejnym rozdziale Doktorantka przedstawia motywację prowadzenia badań w wybranej tematyce, niestety ponownie w bardzo ogólnikowy sposób. Dostępna literatura dotycząca tematu nanocząstek jest bardzo obszerna, w bazie Scopus (www.scopus.com) hasło „magnetic nanoparticles” uzyskuje ponad 115 000 wyników (stan na dzień 19.06.2023). Oczywiście jest, że dominująca część dostępnej literatury nie jest bezpośrednio związana z tematyką przedstawioną w rozprawie, jednak odniesienie się do prac, które dotyczą problemów do niej zbliżonych, pozwoliłoby na ocenę co w pracy Doktorantki jest nowego w stosunku do badań prowadzonych w innych ośrodkach. By uzyskać tę informację, ponownie trzeba sięgnąć do publikacji będących podstawą rozprawy.

W kolejnych czterech rozdziałach Autorka przedstawia syntetyczny opis wyników uzyskanych w publikacjach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, a następnie podsumowanie, liczący 42 pozycje spis literatury oraz spis skrótów i symboli używanych w pracy.

Główna część przedstawionej do recenzji rozprawy to przedruki artykułów, będących jej podstawą. W pierwszym z przedstawionych artykułów, pt. „*Gradient of zinc content in core-shell zinc ferrite nanoparticles – precise study on composition and magnetic properties*”, Autorka prezentuje wyniki badań, mających na celu analizę budowy i właściwości magnetycznych nanocząstek metalicznych złożonych z cynku i żelaza, w zależności od warunków ich syntezy. Analizy tej dokonano dla czterech rodzajów nanocząstek, wykorzystując szereg metod eksperymentalnych, takich jak transmisyjna mikroskopia

elektronowa, optyczna spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej, magnetometria, spektroskopia Mössbauera, termograwimetria oraz spektroskopia fotoelektronów (XPS). Uzyskane wyniki potwierdziły efektywną syntezę nanocząstek o dobrze zdefiniowanych kształtach i rozmiarach oraz warstwową budowę wszystkich syntetyzowanych materiałów. Ponadto wykazano, że układ warstw bardzo silnie zależy od składu mieszaniny reakcyjnej, zawsze jednak warstwę wierzchnią tworzą substancje organiczne, kwas laurynowy i skwalan, stanowiące materiał powierzchniowo czynny, stabilizujący nanocząstki. Aby móc precyzyjnie charakteryzować tego typu materiały, konieczne było opracowanie i zoptymalizowanie metodologii pomiarów za pomocą techniki XPS, tak aby zminimalizować prawdopodobieństwo ich modyfikacji podczas bombardowania wiązką jonów. Sposób realizacji tego zadania Autorka przedstawiła w kolejnej publikacji, zatytułowanej „*Ion distribution in iron oxide, zinc and manganese ferrite nanoparticles studied by XPS combined with argon gas cluster ion beam sputtering*”, w której opisała sposób optymalizacji pomiarów nanocząstek o budowie warstwowej za pomocą techniki XPS dla nanocząstek tlenku żelaza, a następnie wykorzystanie zaproponowanego podejścia do analizy struktury nanocząstek zbudowanych z żelaza z dodatkiem manganu, cynku lub obu tych pierwiastków. Systematyczne badania prowadzone dla materiału o dobrze określonych właściwościach, jakim jest tlenek żelaza, pokazały, że klasyczne rozpylanie nanocząstek za pomocą wiązki jonów może modyfikować strukturę nanocząstek i prowadzić do zmiany stopnia utlenienia żelaza. Dlatego zaproponowano oryginalną technikę rozpylania materiału za pomocą działła klastrowego (*gas cluster ion beam, GCIB*) prowadzoną punkt po punkcie (*spot-by-spot procedure*). Użycie działła klastrowego zapewniło rozpylenie niezwykle cienkiej warstwy materiału, z kolei procedura pomiarów w kolejnych punktach na próbce, pozwoliła uniknąć wielokrotnego naświetlania tego samego obszaru zmniejszając tym samym prawdopodobieństwo modyfikacji struktury badanego materiału. Dzięki zastosowaniu zaproponowanej metodologii pomiarów możliwa była analiza składu nanocząstek żelaza z manganem, z cynkiem lub obydwoma tymi pierwiastkami, która wykazała, że struktura wewnętrzna nanocząstek silnie zależy od rodzaju pierwiastka użytego jako domieszki.

Uzyskane w tych pracach wyniki pozwoliły Doktorantce stwierdzić, że w efekcie prowadzonej syntezy powstają nanocząstki magnetyczne o budowie warstwowej, w których wierzchnią warstwę zawsze tworzą kwas laurynowy i skwalan, a ich obecność na powierzchni

może skutkować znaczącym pogorszeniem właściwości elektrycznych nanocząstek. Dlatego kolejnym krokiem badań, opisanym w publikacji „*The effect of shell modification in iron oxide nanoparticles on electrical conductivity in polythiophene-based nanocomposites*” była próba modyfikacji powłoki zewnętrznej, poprzez zastosowanie wybranego polimeru sprzężonego jako substancji powierzchniowo czynnej. Zarówno przewidywaną strukturę nanocząstek, jak i ich właściwości analizowano stosując szereg metod eksperymentalnych, takich jak transmisyjna mikroskopia elektronowa, magnetometria, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, oraz spektroskopia fotoelektronów w zakresie nadfioletu i promieniowania rentgenowskiego (XPS) wykazując, że w wyniku zaproponowanego podejścia wytworzone zostały nanocząstki magnetyczne otoczone powłoką polimeru sprzężonego, których właściwości magnetyczne i elektryczne były lepsze w porównaniu z nanocząstkami przygotowanymi w sposób konwencjonalny. Doktorantka badała także nanokompozyty tak wytworzonych nanocząstek w matrycy polimeru sprzężonego i wykazała znaczący wzrost przewodnictwa w porównaniu do warstwy polimerowej bez nanocząstek, dla pomiarów wykonanych w ciemności. Zjawisko to wyjaśniła zmianą układu pasm energetycznych nanokompozytu. Ostatnia praca stanowiąca podstawę omawianej rozprawy doktorskiej, „*Magnetoresistive Properties of Nanocomposites Based on Ferrite Nanoparticles and Polythiophene*” to systematyczna analiza właściwości nanocząsteczek magnetycznych na bazie trzech różnych materiałów magnetycznych (magnetyt, ferryty na bazie niklu i kobaltu), z powłoką izolującą lub przewodzącą jak również ich kompozytów z polimerem sprzężonym. Doktorantka w bardzo metodyczny sposób przeanalizowała wpływ domieszki nanocząstek magnetycznych różnego typu na przewodnictwo nanokompozytu w różnych temperaturach, a na podstawie uzyskanych wyników zaproponowała mechanizm przewodzenia, w oparciu o model zmiennie-zakresowego przewodnictwa hoppingowego (*VRH - Variable Range Hopping*). Przeanalizowała także zachowanie nanokompozytów z czterema rodzajami nanocząstek w zewnętrznym polu magnetycznym, dokonując pomiarów ich magnetooporu w funkcji natężenia pola i wykazując, że obserwowane zmiany zależą od rodzaju powłoki zewnętrznej nanocząstek i są zdecydowanie silniejsze dla powłoki z polimeru sprzężonego. Podobnie jak poprzednio, także w tym przypadku Doktorantka nie tylko opisała zachodzące w materiale zmiany, lecz także zaproponowała mechanizm je wyjaśniający, bazując na modelu zaproponowanym w literaturze (V. Nguena i współpracownicy, pozycja 42 w spisie literatury).

Podczas lektury rozprawy nasunęło mi się kilka pytań:

- Doktorantka wykazała, że na właściwości nanocząstek oraz ich kompozytów duży wpływ ma ich warstwa zewnętrzna. Czy możliwa jest zmiana grubości zewnętrznej warstwy nanocząstek w sposób kontrolowany i jaki wpływ ma ten parametr na właściwości nanocząstek oraz nanokompozytów?
- Badania przeprowadzono dla wybranego polimeru sprzężonego, który można nazwać modelowym. Czy Doktorantka może ocenić na ile uzyskane wyniki są 'uniwersalne' a w jakim stopniu specyficzne dla wybranego układu materiał magnetyczny-powłoka-polimer sprzężony?
- Badane nanocząstki wykazują tendencję do aglomeracji w nanokompozytach z polimerem sprzężonym. Tworzenie aglomeratów nie jest procesem, który można precyzyjnie kontrolować, jaka jest zatem powtarzalność wyników uzyskiwanych dla takich warstw? Czy Doktorantka próbowała uzyskać warstwy, w których nanocząstki były rozmieszczone równomiernie a jeśli tak, to w jaki sposób wpływało to na właściwości nanokompozytów?
- Zarówno we wstępie rozprawy, jak i stanowiących jej trzon pracach kilkakrotnie pada stwierdzenie o szerokich możliwościach aplikacyjnych badanych materiałów. Czy Autorka mogłaby podać konkretne przykłady możliwości ich zastosowania? Jakie zalety mają proponowane materiały w stosunku do innych obecnie badanych/wykorzystywanych?

Przechodząc do oceny rozprawy, stwierdzam, że przytoczone prace tworzą logiczny, spójny tematycznie ciąg, który stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, poczynając od opracowania metody efektywnej syntezy, pozwalającej na tworzenie w kontrolowany sposób nanocząstek magnetycznych o budowie warstwowej z przewodzącą lub izolującą powłoką zewnętrzną, poprzez optymalizację metody ich analizy za pomocą techniki XPS aż do wytworzenia nanokompozytów nanocząstek magnetycznych i polimerów sprzężonych, systematycznej analizy ich właściwości i zaproponowania modelu wyjaśniającego ich zachowanie. Podczas badań Doktorantka nie tylko samodzielnie dokonała syntezy badanych nanocząstek, lecz także wykorzystwała wiele zaawansowanych metod eksperymentalnych do analizy ich właściwości. Ich wybór, który uważam za bardzo trafny, jak i umiejętność zaplanowania i przeprowadzenia sekwencji badań pozwalających na uzyskanie

odpowiedniej informacji na temat badanych materiałów świadczy o dużych umiejętnościach samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę. Ponadto, nawet w przypadku pomiarów nie wykonywanych samodzielnie przez Doktorantkę, analizowała ona uzyskane dane i interpretowała wyniki, co dodatkowo potwierdza jej dobrą znajomość wykorzystywanych metod a także podstaw teoretycznych obserwowanych zjawisk fizycznych. Samodzielne przygotowanie manuskryptów trzech z czterech przedstawionych publikacji świadczy nie tylko o jej dobrej orientacji w aktualnym stanie wiedzy w tematyce rozprawy, lecz także o umiejętności wyciągania wniosków i logicznego, czytelnego sposobu ich prezentacji, potwierdzając tym samym jej dużą samodzielność naukową.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona rozprawa spełnia wszelkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim, a zaprezentowany w niej materiał zawiera szereg elementów nowości naukowej i stanowi istotny wkład w rozwój dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych. Zawarte w recenzji uwagi krytyczne uwagi, dotyczą jedynie kompozycji pracy i nie wpływają na wysoką ocenę jej wartości merytorycznej.

W związku z powyższym wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Akademii Górniczo–Hutniczej w Krakowie o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie Pani mgr inż. Romy Wireckiej do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Joanna Kaculis

