



Dubna 16.11.2021

dr hab. Zbigniew Surowiec
Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej
Pl. Marii Curie Skłodowskiej 1
20-031-Lublin

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Urszuli Klekotki pt. „Właściwości fizykochemiczne nanocząstek warstwowych na bazie ferrytów”

Przedmiotem niniejszej recenzji jest praca doktorska mgr Urszuli Klekotki pt. „Właściwości fizykochemiczne nanocząstek warstwowych na bazie ferrytów”, która została wykonana pod opieką dr hab. Dariusza Satuły, prof. UwB oraz promotora pomocniczego dr hab. Beaty Kalskiej – Szostko z Wydziału Chemii Uniwersytetu w Białymstoku.

W prezentowanej pracy Pani mgr Urszula Klekotka przedstawia wyniki badań właściwości fizykochemicznych nanocząstek warstwowych na bazie tlenków żelaza oraz ich stabilność temperaturową ze względu na utlenianie. W pracy zostały przeanalizowane:

- nanocząstki Fe_3O_4 pokryte różnego rodzaju organiczną powłoką. Wybrano pięć kwasów tłuszczowych o różnej długości łańcucha węglowego tj. kwas oleinowy, kwas laurynowy, kwas palmitynowy, stearynowy, kwas kaprylowy oraz pięć amin różniących się rzędowością oraz długością łańcuchów węglowych tj. trioktyloamina, heksyloamina, dioktyloamina, oleinoamina, trietyloamina,
- nanocząstki warstwowe z domieszkami manganu, kobaltu oraz niklu,
- nanocząstki wielowarstwowe z powłokami srebra, złota oraz miedzi,
- nanocząstki magnetytu z warstwą ditlenku krzemu.

Właściwości fizykochemiczne tak zsyntezowanych układów nanocząstek były analizowane przy użyciu wielu komplementarnych technik pomiarowych takich jak: transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) z analizą pierwiastkową (EDX), dyfrakcja rentgenowska (XRD), spektroskopia w podczerwieni (IR), magnetometria wibracyjna (VSM) oraz spektroskopia mössbauerowska (MS).

Szczegółowa struktura pracy:

Praca składa się z 9 numerowanych rozdziałów oraz wstępu i podsumowania, łącznie liczy 146 stron (w tym 55 rysunków, 24 tabele oraz 321 pozycji literaturowych). Rozprawa ma klasyczną strukturę dla prac eksperymentalnych: część teoretyczna (czyli przegląd aktualnego stanu wiedzy na temat badanego zagadnienia) i część doświadczalna (omówienie wyników badań własnych). Pracę rozpoczyna spis treści, po czym Doktorantka prezentuje swój dorobek naukowy a następnie wykaz skrótów i oznaczeń użytych w pracy.

W rozdziale zatytułowanym „Nanocząstki ferrytowe” Autorka pracy szczegółowo opisała własności strukturalne i magnetyczne tych tlenków żelaza, które są przedmiotem badań w pracy doktorskiej. Opisane tlenki to magnetyt, maghemit, hematyt, ϵ -Fe₂O₃ i β -Fe₂O₃ oraz ferryty spinelowe domieszkowane metalami przejściowymi. Zostało także przybliżone i zdefiniowane zjawisko superparamagnetyzmu.

W rozdziałach 3 - 5 przedstawiono wybrane metody otrzymywania nanocząstek ferrytowych, metody ich stabilizowania poprzez opłaszczanie surfaktantami organicznymi i nieorganicznymi. Dość szczegółowo zostały opisane warstwowe nanocząstki ferrytowe oraz nanocząstki typu rdzeń/powłoka. Zaprezentowano szeroki wachlarz takich nanostruktur i wskazano ich potencjalne zastosowania.

Następnie w rozprawie Doktorantka zamieściła rozdział „Podsumowanie przeglądu literatury”, w którym na podstawie analizy literatury oraz własnych doświadczeń i obserwacji stwierdza, że temat materiałów magnetycznych jest bardzo aktualny i wciąż poszukuje się nowszych, lepszych rozwiązań pozwalających na poprawę właściwości układów nanometrycznych, polegających np. na lepszej kontroli warunków syntezy i separacji nanocząstek.

Na podstawie przeglądu literatury oraz wyników wcześniejszych badań Doktorantki prowadzonych od 2013 roku (w tym roku ukazała się jej pierwsza praca). Doktorantka sformułowała cel pracy, zakres badań oraz tezy badawcze.

Celem naukowym recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie metod pozwalających na otrzymywanie nowych układów nanocząstek wielowarstwowych na bazie ferrytów oraz ocena właściwości fizykochemicznych nanomateriałów o budowie warstwowej z uwzględnieniem ich zastosowań.

W swojej pracy Pani mgr Urszula Klekotka stawia cztery tezy:

- 1) Możliwa jest manipulacja właściwościami fizykochemicznymi nanocząstek magnetytowych poprzez modyfikację składu magnetycznego rdzenia lub/i warstwy powierzchniowej.
- 2) Właściwości fizykochemiczne ferrytowego rdzenia nanocząstek ulegają zmianie w wyniku utworzenia na ich powierzchni dodatkowych warstw: tlenku żelaza, metali szlachetnych (Ag, Au, Cu) lub warstwy organicznej.
- 3) Utworzenie nanocząstek o budowie rdzeń/powłoka pozwoli na synergii właściwości typowych dla rdzenia nanocząstek (np. magnetycznych) oraz powłoki (np. magnetycznych, optycznych, antybakteryjnych).
- 4) W wyniku odpowiednich modyfikacji termicznych możliwa jest transformacja magnetytu do metastabilnej fazy ϵ -Fe₂O₃.



Rozdział 8 recenzowanej pracy dotyczy metod badawczych stosowanych podczas charakteryzowania nanocząstek. Stosowane metody to:

- transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM),
- skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) z analizą pierwiastkową (EDX),
- dyfrakcja rentgenowska (XRD),
spektroskopia w podczerwieni (IR),
- magnetometria wibracyjna (VSM),
- spektroskopia mössbauerowska (MS).

Należy tutaj zwrócić uwagę na wielość technik pomiarowych, jaka została zastosowana do badania własności fizykochemicznych układu nanocząstek. Techniki te są właściwe i komplementarne. Pozwalają one na wyciągnięcie bardzo wielu ważnych wniosków co do struktury, morfologii składu pierwiastkowego czy własności magnetycznych złożonych struktur nanokrystalicznych. Zaznajomienie się z tymi technikami pomiarowymi świadczy o dużym doświadczeniu naukowym Doktorantki.

Druga część tego rozdziału dotyczy przedmiotu badań czyli nanocząstek warstwowych na bazie ferrytów w różnej konfiguracji. Opisano w nim podstawowe procedury syntezy nanocząstek magnetytu, modyfikacje ich powierzchni oraz nanocząstki warstwowe, nanocząstki domieszkowane manganem, kobaltem lub niklem, nanocząstki z warstwami srebra, złota i miedzi. Przedstawiono metodę otrzymywania ϵ -Fe₂O₃. Wybór tak szerokiego zakresu przedmiotu badań, różnorodności nanocząstek i ich modyfikacji świadczy o dużym doświadczeniu i wiedzy Doktorantki.

Rozdział 9 zatytułowany „Wyniki badań i dyskusja” stanowi doświadczalną część pracy. Jest to najobszerniejszy rozdział, stanowiący ok. 50% objętości pracy. Autorka w tej części zdecydowała się prezentować wyniki badań dotyczących nanocząstek zmodyfikowanych w różny sposób, metoda po metodzie. Każdy podrozdział kończył się krótkim podsumowaniem.

W rozdziale dodatkowym „Podsumowanie i wnioski” zamieszczono najważniejsze wnioski wszystkich przeprowadzonych badań i ich analizę porównawczą.

Pracę dopełnia bogaty spis literatury zawierający 321 pozycji, zarówno prac przeglądowych, monografii, jak i prac oryginalnych od lat 50 XX wieku do 2020 r. Ponad połowa cytowanych publikacji została opublikowana w ostatniej dekadzie, co świadczy o bardzo dobrej orientacji autorki w aktualnych badaniach dotyczących nanocząstek, ich syntezy, oraz teorii i modeli pozwalających dogłębnie interpretować uzyskane wyniki.

Analiza rozprawy

Nanocząstki magnetyczne, gdyż tak najczęściej w literaturze określa się nanocząstki na bazie tlenków żelaza, ze względu na swój olbrzymi potencjał aplikacyjny, cieszą się obecnie olbrzymim zainteresowaniem naukowców. Podejmowane są próby uzyskania stabilnych, nietoksycznych, biokompatybilnych nanocząstek, które można by było z powodzeniem wykorzystywać w medycynie oraz szeroko pojętym przemyśle. Efektem rosnącego zainteresowania środowiska naukowego nanotechnologią jest gwałtowny wzrost liczby publikacji z tego zakresu. W wyniku starannej analizy literatury



Doktorantka doszła do przekonania, iż najbardziej optymalne w zastosowaniach, nanocząstki magnetytu podczas syntezy, po syntezie lub poddane działaniu wysokich temperatur nie są stabilne i ulegają utlenieniu do maghemitu i hematytu. Skłoniło to Doktorantkę do podjęcia wyzwania syntezy nanocząstek o strukturze warstwowej, zapobiegającej degradacji magnetytu do innej postaci tlenku żelaza. Tym samym stwierdzam, że cel pracy doktorskiej Pani mgr. Urszuli Klekotki wpisuje się w nurt poszukiwań nowych warstwowych nanocząstek, stabilnych ze względu na utlenianie podczas syntezy i w podwyższonych temperaturach. Aby zrealizować ten cel Doktorantka przebadła wiele serii modyfikowanych nanocząstek warstwowych na bazie magnetytu przy użyciu wielu komplementarnych metod badawczych w szczególności:

- nanocząstki magnetytu modyfikowane powierzchniowo warstwą organiczną, jako surfaktanty wybrano pięć kwasów tłuszczowych o różnej długości łańcucha węglowego oraz pięć amin różniących się rzędowością,
- nanocząstki warstwowe domieszkowane manganem, kobaltem oraz niklem w konfiguracji:
 - ✓ rdzeń ferrytowy domieszkowany 20% odpowiedniego metalu, z warstwą magnetytu na powierzchni,
 - ✓ rdzeń ferrytowy domieszkowany 20% odpowiedniego metalu, z powierzchniową warstwą o tym samym składzie,
 - ✓ rdzeń magnetytowy, a na powierzchni ferryty domieszkowane odpowiednio: 20, 25, 30 bądź 50% odpowiedniego metalu
 - przed wygrzewaniem,
 - oraz wygrzewane w 500°C,
- nanocząstki z warstwami srebra, złota oraz miedzi w konfiguracji:
 - ✓ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$, gdzie $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$
 - ✓ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}/\text{Fe}_3\text{O}_4$,
 - ✓ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$,
 - wygrzewane w zakresie temperatur RT -500°C; $\Delta T=50^\circ\text{C}$
- nanocząstki magnetytu z warstwą krzemionki
 - wygrzewane w atmosferze tlenowej i ochronnej.

Jest to olbrzymi materiał doświadczalny, który został scharakteryzowany w sposób bardzo dokładny przy użyciu aż sześciu technik badawczych. Autorka wykonała ogromną ilość pomiarów. W pracy znajduje się 55 zdjęć wykonanych techniką TEM i tyleż samo histogramów rozrzutu wielkości nanocząstek, 83 widma rentgenowskie, które zostały opracowane, a wyniki analiz umieszczone w tabelach, 85 widm mössbauerowskich oraz podobna liczba pomiarów magnetycznych oraz IR.

W pracy uzyskano wiele cennych wyników zarówno z punktu widzenia czysto poznawczego, jak i własności aplikacyjnych. Najważniejsze z nich to:

- określono wpływ surfaktantów organicznych na rozmiar nanocząstek oraz ich aglomeracje,
- opisano rolę działania wysokich temperatur na właściwości fizykochemiczne nanocząstek warstwowych typu rdzeń-łuska,



- przeanalizowano protekcyjność warstwy zewnętrznej na kinematykę utleniania rdzenia nanocząstki,
- dokonano analizy struktury, składu chemicznego oraz fazowego nanocząstek warstwowych w warunkach wygrzewania w środowisku tlenowym oraz w atmosferze gazu obojętnego,
- określono wpływ struktury warstwowej na własności magnetyczne nanocząstek, a także na występowanie oscylacji superparamagnetycznych,
- wyznaczono temperaturę blokowania dla analizowanych nanocząstek,
- uzyskano rzadką metastabilną fazę ϵ -Fe₂O₃, występującą jedynie w układach nanometrycznych.

Pomimo bardzo pozytywnej oceny pracy, moją uwagę zwróciły następujące drobne mankamenty:

- ❖ Analiza pomiarów mössbauerowskich jest tylko jakościowa i sprowadza się do opisowej oceny zmian kształtu widma.

Na stronie 53 Autorka pisze: „Uzyskane wyniki (raczej powinno być: uzyskane widma) są superpozycją składowych pochodzących od różnych otoczeń atomów żelaza występującego w próbce. Ich identyfikacja możliwa jest na podstawie parametrów nadsubtelnych opisujących poszczególne składowe”.

Niestety, (poza jednym przypadkiem) Autorka nie podaje w rozprawie wartości parametrów struktury nadsubtelnej, chociażby wartości wewnętrznego pola magnetycznego. Brakuje ilościowej oceny wkładu fazy ferromagnetycznej i superparamagnetycznej w analizowanych widmach. W pracy często pojawiają się stwierdzenia (str. 120,121, 124,126, 130), że widma składają się z kilku składowych. Niestety w tekście nie można znaleźć informacji o tych składowych. W szczególności może to dotyczyć próbki z zsyntezowaną fazą ϵ -Fe₂O₃. Mimo tego że jest to jedno z głównych osiągnięć Doktorantki. Rozłożenie widma na składowe, podanie parametrów struktury nadsubtelnej, udziału faz w próbce oraz porównanie ich z danymi literaturowymi podniosłoby znacząco walor naukowy dokonania. Co zaskakujące i warte odnotowania, w publikacji Pani mrg. Urszuli Klekotki (U. Klekotka at al., ϵ -Phase of iron oxide out of thermally treated magnetite nanoparticles) wspomniane widma są rozłożone na składowe, wszystkie parametry struktury nadsubtelnej są wypisane w tabeli oraz w bardzo szczegółowy sposób opisane i zinterpretowane.

W takiej sytuacji należałoby podać odnośnik do swojej pracy.

- ❖ W pracy pojawiają się niekiedy skróty myślowe jak choćby na stronie 128. „Dobudowanie następnej warstwy tlenku żelaza (II, III) ... powoduje pojawienie się bardziej rozszczepionego widma. ... Oznacza to, że w pojedynczej cząstce jest więcej materiału wykazującego cechy ferrimagnetyczne, a oddziaływania zarówno pomiędzy warstwami w tej samej cząstce, jak i pomiędzy cząstkami, prowadzą do utworzenia się sekstetu”.

Modyfikacja powierzchni nanocząstki, zmiana temperatury czy utlenienie próbki powodują zmianę lokalnego otoczenia jądra żelaza. W wyniku tego obserwujemy zmianę kształtu widma mössbauerowskiego. Oddziaływania między warstwami nie prowadzą do



tworzenia się widma, Widmo jest pewnym obrazem, który za pomocą odpowiednich narzędzi i wiedzy, możemy zinterpretować oraz stwierdzić jakie zmiany zachodzą w badanym obiekcie. Zatem bardziej poprawnie byłoby napisać: np.: Zaobserwowany spektet wskazuje na występowanie oddziaływania zarówno pomiędzy warstwami w tej samej cząstce, jak i pomiędzy cząstkami. Dalej można by było wyciągnąć wniosek, że takie oddziaływanie prowadzi do zablokowania fluktuacji superparamagnetycznych.

- ❖ Na str. 128 zdanie „W przypadku widm magnetytu zawierających warstwy srebra i złota można stwierdzić, że...”

Oczywiście widma nie zawierają warstw srebra i złota. Bardziej precyzyjne byłoby stwierdzenie: Widma uzyskane dla próbek magnetytu zawierającego warstwy srebra i złota
....

- ❖ Chciałem zwrócić drobną uwagę na oznaczenie osi w widmach mössbauerowskich. Na osi rzędnych zamiast intensywności zwykle oznacza się względną transmisję. Proszę zwrócić uwagę, że jeżeli na osi pionowej były jednostki (bardzo często ich brakowało) to maksymalna wartość wynosiła 1.
- ❖ W przypadku nanocząstek z warstwami srebra, złota i miedzi brakuje postawienia pewnych hipotez lub próby wyjaśnienia dlaczego warstwa metalu, nawet szlachetnego na powierzchni nanocząstki nie zabezpiecza jej przed utlenianiem.
- ❖ W rozprawie dwukrotnie Autorka odnosi się do tabeli 25, która w pracy nie została zamieszczona.
- ❖ W tabeli 23 zostały przedstawione temperatury blokowania T_B wyznaczone na podstawie dwóch modeli: Hansena & Morupa oraz Micha. Wartości te różnią się w niektórych przypadkach o rząd wielkości i w żaden sposób ze sobą nie korelują. Brakuje mi krytycznej analizy tych wyników. Są to wyniki uzyskane w ramach jednej metody (na podstawie krzywych FC/ZFC), gdzie definicja T_B jest taka sama.

Podsumowując mogę stwierdzić, że praca jest napisana w sposób przejrzysty i zrozumiały. Autorka posługuje się poprawnym językiem, zna terminologię naukową. Rysunki, wykresy i tabele zostały przedstawione w sposób systematyczny i estetyczny. Zostały one wykonane w dobrej jakości z dbałością o szczegóły. Wyniki badań są na bieżąco dyskutowane i podsumowywane. Pomimo kilku krytycznych uwag zamieszczonych w recenzji, uważam, że praca przedstawia bardzo wartościowe wyniki badań oraz odzwierciedla rozwój naukowy Doktorantki. Biorąc pod uwagę całokształt pracy uważam, iż spełnia ona w stopniu wyróżniającym się wymagania stawiane pracom doktorskim.

Inne dokonania

Rozprawa doktorska została napisana w oparciu o 5 publikacji w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym (w tym jednej przygotowanej do opublikowania). Ponadto Doktorantka w swoim dorobku posiada jeszcze 28 innych prac z listy filadelfijskiej o wysokim IF. Odbyła staże naukowe w Grecji (Short-Therm Scientific Mission w NCSR Demokritos), Hiszpanii (17th TEM-UCA European Summer Workshop Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials) oraz Belgii (Short-Therm Scientific Mission w Royal Meteorological Institute of Brussels), Niemczech (Short-Therm Scientific Mission w Physics Department Free University of Berlin) oraz w Szwecji (Short-Therm Scientific Missions w Ångström Laboratory, Uppsala University). Była kierownikiem projektów



naukowych: PRELUDIUM 7, - "Nanocząstki wielowarstwowe modyfikowane związkami fosforowymi" oraz projektu BMN, zatytułowanego „Wpływ modyfikowanych powierzchniowo nanocząstek magnetycznych na rozwój roślin”, a także beneficjentem projektu „Stypendia dla doktorantów województwa Podlaskiego”. W swojej karierze Pani mgr Urszula Klekotka posiada 16 wystąpień konferencyjnych. Jej Indeks Hirscha wg bazy Web of Science na dzień 15.11.2021 wynosi 9.

Wniosek końcowy

Mgr Urszula Klekotka w swojej rozprawie doktorskiej analizowała właściwości fizykochemiczne nanocząstek warstwowych na bazie ferrytów. Przeanalizowała układy nanocząstek Fe_3O_4 z modyfikowaną powierzchnią za pomocą surfaktantów w postaci kwasów tłuszczowych oraz amin, warstwowe nanocząstki z warstwą ferrytu, nanocząstki z warstwą metalu, nanocząstki tlenków żelaza z warstwą krzemionki. Dodatkowo zbadała wpływ wygrzewania na stopień utlenienia magnetytu.

Cel i teza pracy zostały sformułowane właściwie. Dla wykazania słuszności postawionej tezy Pani mgr Urszula Klekotka wykonała wiele eksperymentów i analiz przy użyciu sześciu komplementarnych technik badawczych. Uzyskane wyniki badań są użyteczne i mogą znaleźć praktyczne zastosowanie.

Rozwiązanie problemu badawczego wymagało od Doktorantki wiedzy podstawowej dotyczącej nanocząstek warstwowych, umiejętności syntezy złożonych systemów kompozytowych oraz znajomości wielu technik badawczych (SEM- EDX, TEM, XRD, IF, VSM, MS) pozwalających określić skład chemiczny i fazowy oraz własności magnetyczne nanocząstek tlenków ferrytów i innych powstałych faz.

Biorąc pod uwagę wszystkie elementy mojej oceny stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska stanowi istotny wkład w określenie właściwości fizykochemicznych nanocząstek warstwowych na bazie ferrytów w szczególności określenie wpływu warstw łuski na proces utlenienia rdzenia nanocząstki. W opinii recenzenta, zamierzony cel pracy został osiągnięty a teza udowodniona. Recenzowaną pracę oceniam jako wyróżniającą się ze względu na bardzo szeroki zakres przeprowadzonych badań, wielość i komplementarność zastosowanych metod badawczych, szeroką analizę uzyskanych wyników oraz znaczące doświadczenie Doktorantki poparte kilkudziesięcioma publikacjami o zasięgu międzynarodowym.

Tym samym uważam, że rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych – Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce – Dz. U. 2018 r., poz. 1668. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu w Białymstoku o nadanie mgr Urszuli Klekotce stopnia doktora.

Ponadto, ponieważ wysoko oceniam uzyskane wyniki, metodykę badań i ich odbiór w środowisku naukowym (cytowania), składam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Urszuli Klekotki.

Zbigniew Szewc

